

INTERMEDIAIRES ORGANIQUES DU GERMANIUM DIVALENT

I. POLYGERMANES PRECURSEURS DE PHENYLGERMYLENES FONCTIONNELS

PIERRE RIVIERE, JACQUES SATGE et DANIEL SOULA

Laboratoire de chimie des organominéraux, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31077 Toulouse-Cedex (France)

(Reçu le 15 décembre 1973)

Summary

Functional polygermanes $\text{PhY}_2\text{GeGeY}_2\text{Ph}$, $(\text{PhY}_2\text{Ge})_2\text{GeYPh}$ and $(\text{PhY}_2\text{Ge})_3\text{GePh}$ ($\text{Y} = \text{MeO}, \text{MeS}, \text{Me}_2\text{N}, \text{Et}_2\text{P}$) are obtained in exchange reactions between the corresponding phenylchloro-di- and -poly-germanes and functional trialkylgermanes R_3GeY , or in reactions of organometallic derivatives YM ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ or MgX) with the same chloro-di- and -poly-germanes.

The thermal decomposition of these polygermanes by an α -elimination mechanism gives new functional organic germylenes PhGeY isolated or characterized by cycloaddition on dimethylbutadiene.

Phenylhydrogermylene and diphenylgermylene are generated in the catalyzed decomposition of phenylhydrodigermanes, $\text{PhH}_2\text{GeGeH}_2\text{Ph}$ and $\text{Ph}_2\text{HGeGeHPh}_2$, by germyllithium derivatives. A decomposition mechanism with participation of a germylanion is formulated.

Résumé

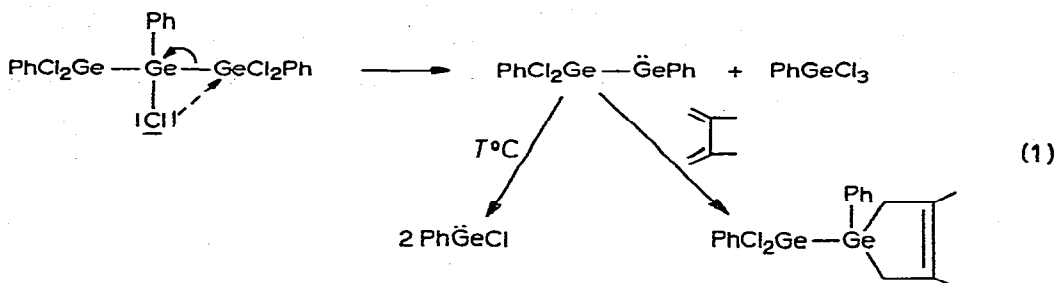
Les polygermanes fonctionnels des types $\text{PhY}_2\text{GeGeY}_2\text{Ph}$, $(\text{PhY}_2\text{Ge})_2\text{GeYPh}$ et $(\text{PhY}_2\text{Ge})_3\text{GePh}$ ($\text{Y} = \text{MeO}, \text{MeS}, \text{Me}_2\text{N}, \text{Et}_2\text{P}$) sont obtenus par réaction d'échange entre les phenylchloro-di- et -poly-germanes correspondants et les trialkylgermanes fonctionnels R_3GeY , ou par action directe des dérivés organométallés YM ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ ou MgX) sur les mêmes chloro-di- et -poly-germanes.

La décomposition thermique par α -élimination sur les atomes de germanium de ces polygermanes conduit à de nouveaux organogermylènes mixtes fonctionnels PhGeY isolés ou caractérisés par condensation sur le diméthylbutadiène.

Le phénylhydrogermylène et le diphenylgermylène se forment dans la décomposition de phenylhydrodigermanes $\text{PhH}_2\text{GeGeH}_2\text{Ph}$ et $\text{Ph}_2\text{HGeGeHPh}_2$ catalysée par les germyllithiens. Un mécanisme de décomposition avec participation d'un germylanion est proposé.

Introduction

Dans l'étude de la décomposition thermique d'organopolygermanes des types $\text{PhX}_2\text{GeGeX}_2\text{Ph}$, $(\text{PhX}_2\text{Ge})_2\text{GeXPh}$ et $(\text{PhX}_2\text{Ge})_3\text{GePh}$ nous avons pu montrer [1-5] que seuls les groupements X renfermant un hétéroatome porteur de paires libres (par exemple $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{MeO}$) sont susceptibles de conduire à une décomposition par mécanisme d' α -élimination. Cette α -élimination s'amorcerait dans le cas des trigermanes par coordination préalable de l'hétéroatome porté par l'atome de germanium central avec un atome de germanium voisin, hypothèse confirmée par la mise en évidence du germylgermylène formé intermédiairement dans ces réactions [5] (eqn. 1). Dans les mêmes conditions expéri-



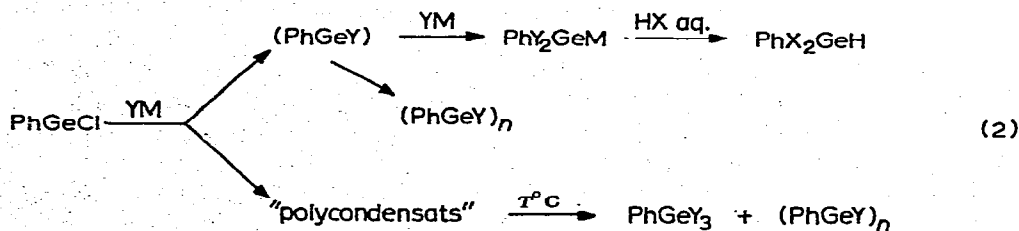
mentales (effet thermique), les phénylalcylhydro- et phénylhydro-polygermanes ($\text{X} = \text{alcoyle}, \text{hydrogène}$) ne subissent pas de décomposition du même type [2, 3].

Ces premiers résultats nous ont conduit à penser que cette méthode pouvait être généralisée à l'obtention des phénylméthoxy-, phénylméthylthio-, phényldi-méthylamino- et phényldiéthylphosphino-germylènes par décomposition thermique des di- ou poly-germanes correspondants.

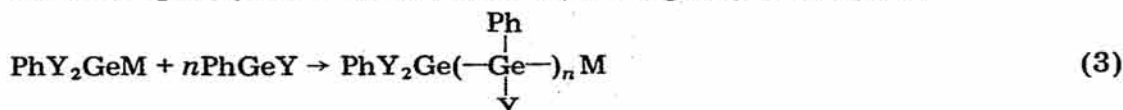
Résultats et discussion

L'action des organomagnésiens RMgX et des organolithiens RLi sur les halogéngermylènes GeX_2 et RGeX conduit à des polymères $(\text{R}_2\text{Ge})_n$, des télomères $\text{R}(\text{R}_2\text{Ge})_n\text{R}$ ou des cyclopolymères $[(\text{R}_2\text{Ge})_n]$ [2, 6-12]. Dans ces réactions la formation d'intermédiaires à liaison germanium-métal R_3GeMgX et R_3GeLi par insertion de germylènes sur la liaison métal-carbone a été postulée [12].

De même les phénylgermylènes fonctionnels du type PhGeY ($\text{Y} = \text{RO}, \text{RS}, \text{R}_2\text{N}, \text{R}_2\text{P}$) ne peuvent être obtenus par substitution directe de l'halogène des phénylhalogéngermylènes par les dérivés organométallés YM correspondants. Dans tous les cas, l'action de ces dérivés YM sur le phénylhalogéngermylène conduit principalement à des dérivés du germanium(IV) et à des polymères (eqn. 2).

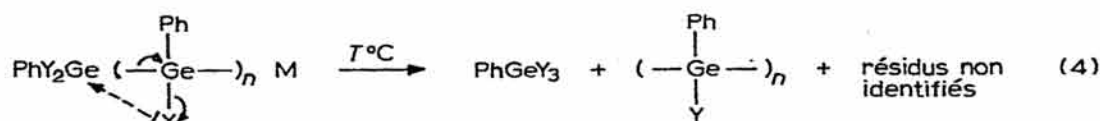


La nature exacte des "polycondensats" n'a pas été établie de façon définitive, mais, le fait que la thermolyse de ce produit réactionnel lourd conduit à PhGeY_3 et à des polymères présentant d'après les analyses de RMN la formule $(\text{PhGeY})_n$, nous laisse cependant penser qu'il résulterait de la polycondensation du germyle-métal PhY_2GeM , formé dans la réaction, sur le germyle (eqn. 3).



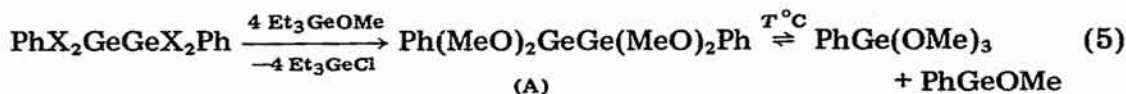
(M = Na, Li, MgX)

Le dérivé PhGeY_3 et le polymère $(\text{PhGeY})_n$ seraient issus de réactions de migrations successives de groupements Y (Y = MeO, Me₂N, MeS) sur toute la chaîne polygermaniée illustré dans eqn. 4. Ce type de décomposition est à rapprocher de celui observé dans les polygermanes substitués par les mêmes groupements Y. Dans cette décomposition thermique vers 100–120°, le germyle PhGeY formé n'a cependant pu être caractérisé que sous sa forme polymère $(\text{PhGeY})_n$.



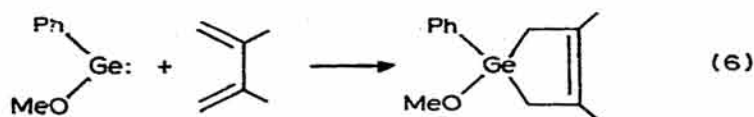
Ces mêmes germylènes ont par contre pu être obtenus sous forme monomère réactive et parfois même isolés sous forme associée dans la décomposition par α -élimination des polygermanes correspondants.

Le diphenyl-1,2 tetraméthoxy-1,1,2,2 digermane $\text{Ph}(\text{MeO})_2\text{GeGe}(\text{MeO})_2\text{Ph}$ (A) est obtenu soit par réaction d'échange [1] entre les diphenyl-1,2 tetrahalogéno-1,1,2,2 digermanes $\text{PhX}_2\text{GeGeX}_2\text{Ph}$ et le triéthylméthoxygermane Et_3GeOMe soit par méthylation directe de ces mêmes digermanes par les méthanolates de sodium ou de lithium [1] (eqn. 5). Le diphenyl-1,2 tetraméthoxy-1,1,2,2 digermane formé se décompose rapidement sous faible effet thermique en conduisant au phényltriméthoxygermane et au phénylméthoxygermylène. Le phénylmé-



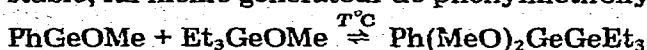
(X=Cl, Br)

thoxygermylène formé est thermiquement assez stable pour être isolé sous forme monomère vraisemblablement associée, après avoir chassé le triéthylchlorogermane et le phényltriméthoxygermane par distillation sous $7 \cdot 10^{-2}$ mm Hg. Il a pu être caractérisé par son signal $\delta(\text{OMe})$ 3.67 ppm en RMN, mais aussi par obtention de son dérivé de cycloaddition sur le diméthylbutadiène [13] (eqn. 6).

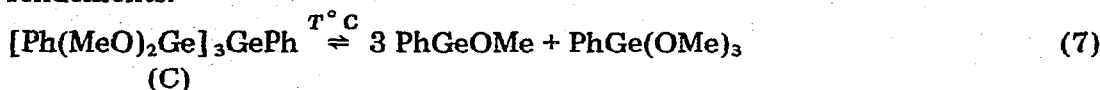


Notons que la méthylation du diphenyl-1,2 tetrachloro-1,1,2,2 digermane

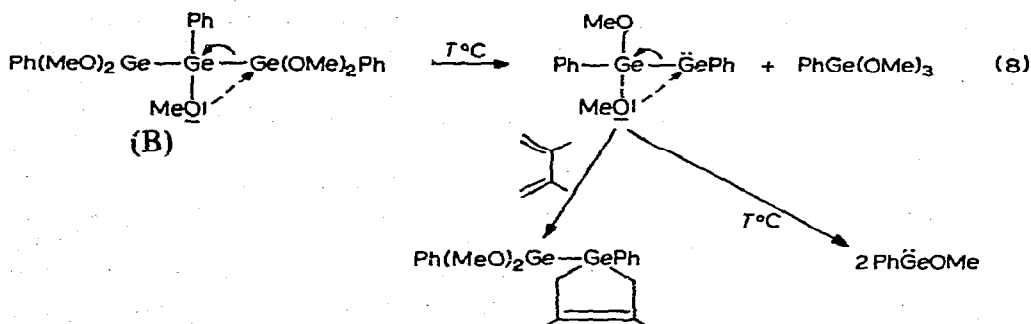
par les méthanolates de sodium ou de lithium conduit à des rendements en germelène inférieurs à ceux obtenus dans le cas de la réaction d'échange avec un tri-coylméthoxygermane. Ceci peut s'expliquer par le fait que la réaction secondaire des méthanolates de sodium ou de lithium sur le germylène formé conduit essentiellement à des polymères, alors que l'insertion de l'espèce divalente sur la liaison germanium—oxygène de Et_3GeOMe conduit à un digermane thermiquement instable, lui-même générateur de phénylméthoxygermylène [14].



Les triphényl-1,2,3 pentaméthoxy-1,1,2,3,3 trigermanes, $[\text{Ph}(\text{MeO})_2\text{Ge}]_2\text{Ge}(\text{OMe})\text{Ph}$ (B), et phényl tri(phényldiméthoxygermyl)germane, $[\text{Ph}(\text{MeO})_2\text{Ge}]_3\text{GePh}$ (C), obtenus suivant les mêmes méthodes à partir des polygermanes chlorés correspondants, $(\text{PhCl}_2\text{Ge})_2\text{GeClPh}$ (D) et $(\text{PhCl}_2\text{Ge})_3\text{GePh}$ (E), [1] conduisent également sous effet thermique au phénylméthoxygermylène avec de bons rendements.

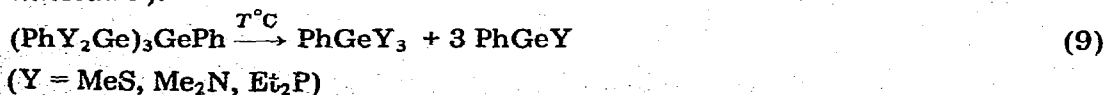


Dans le cas du trigermane (B), nous avons pu montrer que la décomposition thermique conduit transitoirement par α -élimination du groupement méthoxy porté par le germanium central au phényl(phényldiméthoxygermyl)germylène [5] (eqn. 8).



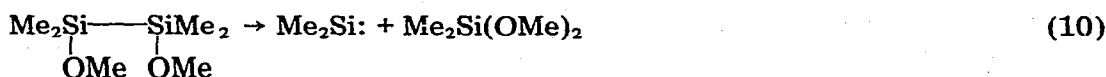
A la suite de ces premiers résultats, nous avons étendu la méthode et réalisé la synthèse et l'étude de la stabilité sous effet thermique des polygermanes suivants: $[\text{Ph}(\text{MeS})_2\text{Ge}]_3\text{GePh}$ (F), $[\text{Ph}(\text{Me}_2\text{N})_2\text{Ge}]_3\text{GePh}$ (G) et $[\text{Ph}(\text{Et}_2\text{P})_2\text{Ge}]_3\text{GePh}$ (H). Ces polygermanes diversement substitués sur le germanium ont été obtenus par réaction d'échange entre le phényl tris(phényldichlorogermyle)germane (E) et les triéthyl(méthylthio)germane, Et_3GeSMe , triéthyl(diméthylamino)germane $\text{Et}_3\text{GeNMe}_2$ et (triéthylgermyl)diéthylphosphine $\text{Et}_3\text{GePET}_2$.

Ils peuvent être aussi obtenus par action des dérivés lithiés ou magnésiens correspondants (MeSLi , Me_2NLi , Me_2NMgI) sur le tétragermane polychloré (E). La décomposition thermique de ces polygermanes nous a conduit dans tous les cas aux germylènes correspondants. Ces derniers ont été piégés in situ par cycloaddition sur le diméthylbutadiène avec de bons rendements (60 à 80%) (cf. Tableau 1).

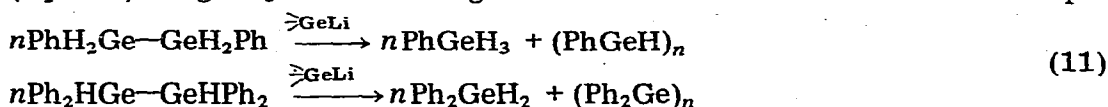


En conclusion, la décomposition par α -élimination de polygermanes fonctionnels facilement accessibles à partir des réactions d'hydrogermolyse [1] constitue une voie d'accès intéressante aux germylènes à liaison germanium—halogène, germanium—oxygène, germanium—soufre, germanium—azote, et germanium—phosphore.

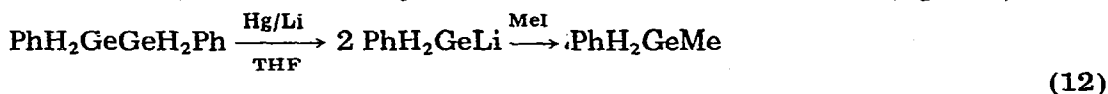
Elles sont à rapprocher de la réaction de pyrolyse du tetraméthyl-1,1,2,2 diméthoxy-1,2 disilane avec formation de diméthylsilylène décrite par Atwell et Weyenberg [15] (eqn. 10). Par contre cette même méthode n'est pas applicable à la synthèse des diphenyl (Ph_2Ge) et phénylhydrogermylènes (PhGeH). L'ab-



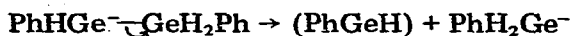
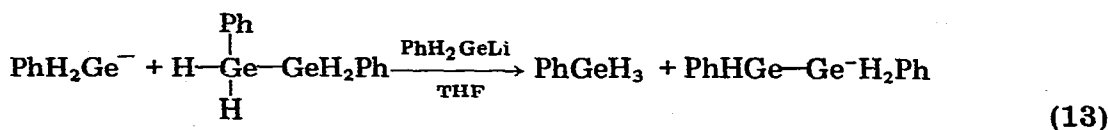
sence d'hétéroatome porteur de doublets libres dans les phénylhydrodigermanes rend impossible leur décomposition suivant un mécanisme d' α -élimination. Nous avons pu cependant observer la décomposition des phénylhydrodigermanes, $\text{PhH}_2\text{GeGeH}_2\text{Ph}$ et $\text{Ph}_2\text{HGeGeHPh}_2$, avec formation respectivement de diphenyl- ou phénylhydro-germylène dans le THF en présence de dérivés à liaisons Ge—Li (eqn. 11). Le germyllithien est engendré au sein même du milieu réactionnel par



coupure de la liaison germanium—germanium par le métal en milieu THF ou HMPT, soit préparé de façon annexe par action de BuLi sur le phénylgermane PhGeH_3 au sein de THF et ajouté ensuite au milieu réactionnel (eqn. 12). Il est



vraisemblable que dans ce cas, la décomposition du digermane à température ambiante procède par un mécanisme différent initié par les germylanions présents dans le milieu.

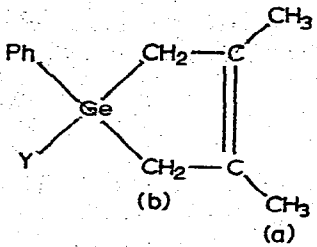


Des réactions de redistributions d'alcoyl- et phényl-polygermanes en présence de dérivés à liaisons Ge—Li ont été signalées également par Kumada et coll. [16].

Rappelons que nous avons également pu mettre en évidence la formation de phénylhydrogermylènes dans la décomposition photochimique du diphenyl-1,2 digermane [4].

TABLEAU 1

CHARACTERISTIQUES PHYSIQUES ET PHYSICOCHIMIQUES DES GERMACYCLOPENTÈNES OBTENUS

Y	Eb (°C/mm Hg)	n_{20}^D	RMN (ppm/TMS)			Solvant	
			δ_a	δ_b	δ_Y		
 <p>(b) (a)</p>	OMe	114/2	1.5420	1.77	1.77	3.45	CCl ₄
	SMe	154/6	1.5852	1.77	1.93	1.93	CCl ₄
	NMe ₂	150/12		1.77	1.77	2.50	CCl ₄
	PEt ₂	176/10		1.70	1.98	0.60- 1.40 (m)	CD ₃ COCD ₃
Me	128/10	1.5481	1.75	1.75	0.53	CCl ₄	

Tous les nouveaux organogermylènes mixtes ont été caractérisés par condensation sur le diméthylbutadiène. Les divers germacyclopentènes obtenus et leurs principales caractéristiques physiques et physicochimiques sont rassemblés dans le Tableau 1.

Partie expérimentale

Procédés généraux

Les rendements en germylènes sont calculés, après cycloaddition sur le diméthylbutadiène et méthylation, après distillation ou par chromatographie en phase vapeur. Les dosages chromatographiques ont été effectués sur un appareil Varian Aerograph 1200 (détection par ionisation de flamme), gaz vecteur azote, colonne SE 30 sur chromosorb. Nous avons pris le tetra n-butylgermane comme référence interne.

Dans le cas du phénylhydrogermylène, le bilan réactionnel a été déterminé par analyse par résonance magnétique nucléaire à partir des signaux $\delta(\text{GeH})$ et $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$.

Les diméthyl-3,4 phényl-1 diéthylphosphino-1 germa-1 cyclopentène-3 et triméthyl-1,3,4 phényl-1 germa-1 cyclopentène-3 purs utilisés comme référence en C.P.V., ont été obtenus directement à partir du diméthyl-3,4 phényl-1 chloro-1 germa-1 cyclopentène-3 par substitution du chlore par le dérivé lithié correspondant: avec Et_2PLi (Rdt. 52%), avec MeMgI (Rdt. 82%). Leurs caractéristiques physicochimiques sont consignées dans le Tableau 1.

Action des dérivés organométalliques sur le phénylchlorogermylène

Au phénylchlorogermylène en solution dans le THF est ajouté sous vive agitation goutte à goutte à -50°C l'organométallique YM pris en quantité stoechiométrique. Durant toute l'addition (environ 1 h), la température du mélange réactionnel est maintenue inférieure à -50°C . Le mélange réactionnel est ensuite ramené à température ambiante puis: soit hydrolysé et analysé en chro-

TABLEAU 2

ACTION DES DERIVES ORGANOMETALLIQUE SUR LE PHENYLCHLORGERMYLENE

GeII	R-M	Technique utilisée ^a	Produits identifiés (%)	Autres produits formés
PhGeCl	MeLi	+ H ₂ O	PhMe ₂ GeH (16) (CPV)	(PhGeMe) _n
		+ MeI	PhGeMe ₃ (24) (CPV)	δ(Me) 0.37 ppm (s, 1) ^b
	MeMgI	+ H ₂ O	PhMe ₂ GeH (9 à 14) (CPV)	(PhGeMe) _n
	MeOLi	+ H ₂ O, HCl	PhCl ₂ GeH (4) (RMN)	(PhGeOMe) _n
		+ DMB, distil.	PhGe(OMe) ₃ (18)	δ(Me) 3.46 ppm (s, 1) ^b
	MeONa	+ DMB, distil.	PhGe(OMe) ₃ (22)	(PhGeOMe) _n
	Me ₂ NLi	+ DMB, distil.	PhGe(NMe ₂) ₃ (26)	Polymères non identifiés
	Me ₂ NMgI	+ DMB, distil.	PhGe(NMe ₂) ₃ (12)	Polymères non identifiés
MeSLi	+ DMB, distil.	PhGe(SMe) ₃ (20)	Polymères non identifiés	

^a + H₂O = après hydrolyse, + H₂O, HCl = hydrolyse acide; + MeI = après alcoylation par action de MeI; + DMB = action du diméthylbutadiène à reflux et distillation. ^b (s, 1) = singulet large, mal résolu (massif).

matographie en phase vapeur, soit chauffé à reflux en présence d'un excès de 25% de diméthylbutadiène puis distillé. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 2.

Etude comparative de la décomposition thermique de phénylméthoxypolygermanes: Ph(MeO)₂GeGe(MeO)₂Ph, (Ph(MeO)₂Ge)₂Ge(MeO)Ph et (Ph(MeO)₂Ge)₃GePh

Ces composés sont obtenus dans l'action des méthanolates de sodium ou lithium [1] ou du triéthylmethoxygermane [1] sur les dérivés halogénés correspondants préparés selon les références 1 et 2.

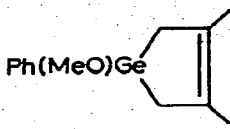
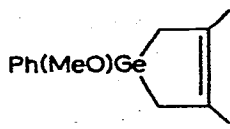
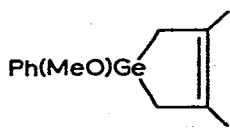
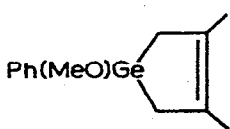
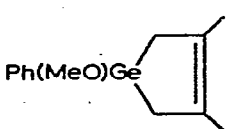
La solution benzénique de polygermane est chauffée en tube scellé à 75°C pendant 4 h en présence d'un excès de 50% de diméthylbutadiène, par rapport à la quantité théorique de germyle formé. Le mélange réactionnel est alors analysé par CPV par rapport au tetrabutylgermane (référence interne). Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 3.

Préparation et étude de la décomposition thermique de tétragermanes substitués

Phényltris(phényldiméthoxygermyl)germane, [Ph(MeO)₂Ge]₃GePh. A 8.12 g (0.010 mmole) de phényl tris(phényldichlorogermyle)germane [PhCl₂Ge]₃GePh en solution dans C₆H₆ (50 cm³) sont ajoutés goutte à goutte 0.060 mole de méthanolate de sodium (1.38 g de Na) en solution dans un excès de méthanol. Après centrifugation du précipité de NaCl, la distillation de la phase liquide conduit à 1.75 g de PhGe(OMe)₃ (Rdt. 70%, Eb. 43°C/2·10⁻²; n_D²⁰ 1.4940). RMN: δ(OMe) 3.58 ppm (CCl₄) et à un résidu visqueux présentant en RMN un signal δ(OMe) 3.67 ppm à coté du signal des protons phényles. Ce résidu repris par un excès de diméthylbutadiène (25%) et chauffé 12h à 120°C conduit après distillation à 3.40 g de diméthyl-3,4 phényl-1 méthoxy-1 germa-1 cyclopentène (Rdt. 45%) (cf. Tableau 1).

TABLEAU 3

ÉTUDE DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE DE PHENYLMETHOXYPOLYGERMANES

Polygermane	Réactif	Polygermane méthoxylé	Produits formés (% absolu)
$\text{PhCl}_2\text{GeGeCl}_2\text{Ph}$	MeOLi	$\text{Ph}(\text{MeO})_2\text{GeGe}(\text{MeO})_2\text{Ph}$	$\text{PhGe}(\text{OMe})_3$ (73%) $\text{Ph}(\text{MeO})\text{Ge}$  (48%)
$\text{PhCl}_2\text{GeGeCl}_2\text{Ph}$	Et_3GeOMe	$\text{Ph}(\text{MeO})_2\text{GeGe}(\text{OMe})_2\text{Ph}$	$\text{PhGe}(\text{OMe})_3$ (86%) $\text{Ph}(\text{MeO})\text{Ge}$  (69%)
$(\text{PhCl}_2\text{Ge})_2\text{GeClPh}$	Et_3GeOMe	$[\text{Ph}(\text{MeO})_2\text{Ge}]_2\text{Ge}(\text{OMe})\text{Ph}$	$\text{PhGe}(\text{OMe})_3$ (70%) $\text{Ph}(\text{MeO})\text{Ge}$  (76%)
$(\text{PhCl}_2\text{Ge})_2\text{GePh}$	Et_3GeOMe	$[\text{Ph}(\text{MeO})_2\text{Ge}]_3\text{GePh}$	$\text{PhGe}(\text{OMe})_3$ (80%) $\text{Ph}(\text{MeO})\text{Ge}$  (78%)
$(\text{PhCl}_2\text{Ge})_3\text{GePh}$	MeONa	$[\text{Ph}(\text{MeO})_2\text{Ge}]_3\text{GePh}$	$\text{PhGe}(\text{OMe})_3$ (66%) $\text{Ph}(\text{MeO})\text{Ge}$  (43%)

La même réaction effectuée à partir de 0.010 mole de $(\text{PhCl}_2\text{Ge})_3\text{GePh}$ et 0.060 mole de Et_3GeOMe conduit en présence de diméthylbutadiène et dans les mêmes conditions à 9.50 g de Et_3GeCl (Rdt. 81%, Eb. $54^\circ/10$ mm, n_D^{20} 1.4643); 1.84 g de $\text{PhGe}(\text{OMe})_3$ (Rdt. 74%, Eb. $110^\circ\text{C}/10$ mm, n_D^{20} 1.4936); 5.70 g de $\text{MeO}(\text{Ph})\text{GeCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ (Rdt. 76%) (cf. Tableau 1).

Phényltris(phényldiméthylthiogermyle)germane, $[\text{Ph}(\text{MeS})_2\text{Ge}]_3\text{GePh}$. A 8.12 g (0.010 mole) de $(\text{PhCl}_2\text{Ge})_3\text{GePh}$ en solution dans 50 cm^3 de benzène sont ajoutés goutte à goutte 12.50 g de triéthyl(méthylthio)germane (0.060 mole). La réaction est légèrement exothermique. Après 2 h à température ambiante, une analyse en CPV du mélange réactionnel montre la transformation totale de Et_3GeSMe en Et_3GeCl . Le diméthylbutadiène 8.2 g (0.010 mole) est ajouté et le mélange obtenu porté à 120°C pendant 12 h. Par distillation sont alors séparés 10.20 g de Et_3GeCl (Rdt. 87%, Eb. $42^\circ\text{C}/6$ mm, n_D^{20} 1.4643); 2.60 g de $\text{PhGe}(\text{SMe})_3$ (Rdt. 90%, Eb. $130^\circ\text{C}/6$ mm, n_D^{20} 1.6387); RMN δ (SMe) 2.02s ppm (CCl_4). et 7.03 g de $\text{MeS}(\text{Ph})\text{GeCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$, (Rdt. 84%) (cf. Tableau 1).

Phényltris[phénylbis(diméthylamino)germyle]germane, $[\text{Ph}(\text{Me}_2\text{N})_2\text{Ge}]_3\text{GePh}$. A 6.52 g de $(\text{PhCl}_2\text{Ge})_3\text{GePh}$ (0.008 mole) en solution dans 50 cm^3 de benzène sont ajoutés goutte à goutte et à 0°C 10.20 g de $\text{Et}_3\text{GeNMe}_2$ (0.050 mole). Après

1 h, l'analyse en CPV du mélange réactionnel montre la transformation quasi totale de $\text{Et}_3\text{GeNMe}_2$ en Et_3GeCl . Le diméthylbutadiène 8.20 g (0.100 mole) est alors ajouté et la solution obtenue portée à 120°C pendant 12 h. Par distillation sont alors obtenus 8.65 g de Et_3GeCl (Rdt. 88%, Eb. $57^\circ\text{C}/12$ mm, n_D^{20} 1.4643); 1.52 g de $\text{PhGe}(\text{NMe}_2)_3$ (Rdt. 67%, Eb $112^\circ\text{C}/12$ mm, n_D^{20} 1.5170);

RMN $\delta(\text{NMe}_2)$ 2.65s ppm (CCl_4). 4.75 g de $\text{Me}_2\text{N}(\text{Ph})\text{GeCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ (Rdt. 72%) (cf. Tableau 1).

Phényltris{phénylbis(diéthylphosphino)germyl]germane, $[\text{Ph}(\text{Et}_2\text{P})_2\text{Ge}]_3\text{GePh}$.
A 0.92 g de $(\text{PhCl}_2\text{Ge})_3\text{GePh}$ (0.0013 mole) en solution dans 10 cm^3 de benzène sont ajoutés sous argon et goutte à goutte à 0°C 1.54 g de $\text{Et}_3\text{GePEt}_2$ (0.0062 mole). Après 1 h à température ambiante, l'analyse en CPV du mélange réactionnel montre la transformation totale de $\text{Et}_3\text{GePEt}_2$ en Et_3GeCl . Le diméthylbutadiène 0.82 g (0.010 mole) est alors ajouté et la solution obtenue portée à 120°C pendant 12 h. Par distillation sont obtenus 0.92 g de Et_3GeCl (Rdt. 74%, Eb. $54^\circ\text{C}/10$ mm, n_D^{20} 1.4643) et 0.87 g d'un mélange de $\text{PhGe}(\text{PEt}_2)_3$ et $\text{Et}_2\text{P}(\text{Ph})\text{GeCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ (Rdt. 63%), inséparables par distillation, mais identifiés par RMN et CPV.

Action du lithium et des organolithiens sur les phénylhydrodigermanes

Action de l'amalgame Li/Hg sur $\text{PhH}_2\text{GeGeH}_2\text{Ph}$. Une solution de 6.09 g de $\text{PhH}_2\text{GeGeH}_2\text{Ph}$ (0.021 mole) dans 20 cm^3 de THF anhydre est ajouté sous agitation à un amalgame de 0.302 g de lithium (0.043 mole) dans 3 cm^3 de mercure. La réaction est suivie par analyse, en CPV, d'échantillons de mélange réactionnel préalablement méthylés par MeI. On note ainsi la formation de PhH_2GeMe (2 à 4%) provenant de la méthylation par MeI du PhH_2GeLi formé. Après 20 h de contact, la disparition complète du digermane est constatée, parallèlement à la formation de PhGeH_3 $\delta(\text{Ge-H})$ 4.20s ppm et $(\text{PhGeH})_n$ $\delta(\text{Ge-H})$ 4.25–4.65m ppm [4, 5, 17]. Après hydrolyse, la distillation de la phase organique conduit à 2.85 g de PhGeH_3 (Rdt. 44%, Eb. $50^\circ\text{C}/35$ mm, n_D^{20} 1.5353 [17]).

La même réaction effectuée dans l'éther anhydre laisse le digermane inchangé.

Action de l'amalgame Li/Hg sur $\text{Ph}_2\text{HGeGeHPh}_2$. Dans les mêmes conditions expérimentales, 2.05 g de $\text{Ph}_2\text{HGeGeHPh}_2$ (0.004 mole) sont confrontés à un amalgame de 0.062 g de lithium (0.008 mole) dans 1 cm^3 de mercure pendant 30 h. Une analyse par RMN du mélange réactionnel fait apparaître la formation de Ph_2GeH_2 $\delta(\text{Ge-H})$ 5.20 ppm [4, 5, 17]. La distillation après hydrolyse conduit à 0.67 g de Ph_2GeH_2 Eb. $78^\circ\text{C}/0.1$ mm, n_D^{20} 1.5935 (Rdt. 31%) et à $(\text{Ph}_2\text{Ge})_n$ solide vitreux.

Actions de traces de lithium en solution dans le HMPT sur $\text{PhH}_2\text{GeGeH}_2\text{Ph}$.
A une solution de 1.30 g de $\text{PhH}_2\text{GeGeH}_2\text{Ph}$ (0.003 mole) dans 10 cm^3 de THF anhydre, une solution à 7 g/l de lithium dans le HMPT est ajoutée en quantité catalytique (0.1 cm^3). Après $3\frac{1}{2}$ h, un échantillon est prélevé et analysé en RMN. La comparaison des intégrations relatives des signaux $\delta(\text{Ge-H})$ et $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ fait apparaître la composition suivante: $\text{PhH}_2\text{GeGeH}_2\text{Ph}$ (δ 4.40s ppm, 53%); PhGeH_3 (δ 4.20s ppm, 23%); $(\text{PhGeH})_n$ (δ 4.25–4.65m ppm, 20%). La réaction pratiquement terminée au bout de 24 h de contact conduit à 43% de PhGeH_3 et 37% de $(\text{PhGeH})_n$.

Action de traces de germyllithium ou butyllithium sur $\text{PhH}_2\text{GeGeH}_2\text{Ph}$.
Dans les mêmes conditions que précédemment, des traces de PhH_2GeLi dans le THF [17] ou de BuLi (en solution dans l'hexane à 2 mole/l) ajoutée à une solution de $\text{PhH}_2\text{GeGeH}_2\text{Ph}$ dans le THF, conduisent à une mélange de $(\text{PhGeH})_n$ et PhGeH_3 , avec rendements comparables à ceux donnés dans les réactions précédentes.

Bibliographie

- 1 P. Rivière et J. Satgé, *Bull. Soc. Chim. France*, (1971) 3221.
- 2 P. Rivière et J. Satgé, *Synth. Inorg. Metalorg. Chem.*, 1 (1971) 13.
- 3 P. Rivière et J. Satgé, *Helv. Chim. Acta*, 55 (1972) 1164.
- 4 P. Rivière et J. Satgé, *Synth. Inorg. Metalorg. Chem.*, 2 (1972) 57.
- 5 P. Rivière, J. Satgé et D. Soula, *J. Organometal. Chem.*, 63 (1973) 167.
- 6 M. Massol, J. Satgé, P. Rivière et J. Barrau, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 599.
- 7 O.M. Nefedov, S.P. Kolesnikov et V.I. Scheichenko, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 498; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 3 (1964) 508.
- 8 O.M. Nefedov et S.P. Kolesnikov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1966) 201.
- 9 O.M. Nefedov, S.P. Kolesnikov, V.I. Scheichenko et Yu.N. Sheinker, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 162 (1965) 589.
- 10 F. Glockling et K.A. Hooton, *J. Chem. Soc.*, (1963) 1849.
- 11 L. Summers, *Iowa State Coll. J. Sci.*, 26 (1952) 292.
- 12 J. Satgé, M. Massol et P. Rivière, *J. Organometal. Chem.*, 56 (1973) 1.
- 13 M. Massol, P. Rivière, J. Barrau et J. Satgé, *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, 270 (1970) 237.
- 14 J. Satgé, P. Rivière, M. Massol, G. Dousse, J. Barrau et D. Soula, *Abstr. 6th Intern. Conf. Organometal. Chem., Amherst, Mass.*, (1973) 195.
- 15 W.H. Atwell et D.R. Weyenberg, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 8 (1969) 469.
- 16 M. Kumada, S. Sakamoto et M. Ishikawa, *J. Organometal. Chem.*, 17 (1965) 235.
- 17 P. Rivière, *Thèse Toulouse*, 1971).