

## INTERMEDIAIRES ORGANIQUES DU GERMANIUM DIVALENT

### II\*. REACTIONS D'INSERTION DE GERMYLENES SUR DIVERSES LIAISONS GERMANIUM—HETEROELEMENT. NOUVELLE SYNTHÈSE DE PHENYLGERMYLENES FONCTIONNELS

PIERRE RIVIERE, JACQUES SATGE, GABRIEL DOUSSE, MONIQUE RIVIERE-BAUDET  
et CLAUDE COURET

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

(Reçu le 15 décembre 1973)

#### Summary

Some digermanes which are able to generate functional germylenes  $\text{PhGeY}$  ( $\text{Y} = \text{MeO}, \text{MeS}, \text{Me}_2\text{N}, \text{Et}_2\text{P}$ ) are obtained in insertion reactions of phenylhalogermylenes in germanium—heteroelement bonds (O, S, N, P) in the derivatives  $\text{R}_3\text{GeY}$ .

This reaction, corresponding to a substitution of the halogen by the Y group, proceeds by formation of a digermane which is stable at room temperature, but decomposes under heating, giving the divalent species  $\text{PhGeY}$ . These divalent species  $\text{PhGeY}$  ( $\text{Y} = \text{MeO}, \text{MeS}, \text{Me}_2\text{N}$ ) react very easily with Ge—Cl and Ge—O bonds and their insertion reactions are reversible.

In the reaction between  $\text{PhGeCl}$  and  $\text{Et}_3\text{GeH}$ , only reduction with formation of  $(\text{PhGeH})_n$  has been observed.

#### Résumé

Divers digermanes, générateurs de germylènes fonctionnels du type  $\text{PhGeY}$  ( $\text{Y} = \text{MeO}, \text{MeS}, \text{Me}_2\text{N}, \text{Et}_2\text{P}$ ), ont été obtenus dans l'insertion de phénylhalogérogermylènes dans diverses liaisons germanium—hétéroélément (O, S, N, P) dans  $\text{PhGeY}$ .

La réaction dont le bilan correspond à une simple substitution de l'halogène du germylène initial par le groupement Y procède en fait par passage par un digermane relativement stable à température ordinaire, mais qui se décompose sous effet thermique en conduisant à l'espèce divalente attendue:  $\text{PhGeY}$ . Ces espèces divalentes  $\text{PhGeY}$  ( $\text{Y} = \text{MeO}, \text{MeS}, \text{Me}_2\text{N}$ ) sont extrêmement réactives vis à vis des liaisons Ge—Cl et Ge—O, et leurs réactions d'insertion sont réversibles. Dans l'action de  $\text{PhGeCl}$  sur  $\text{Et}_3\text{GeH}$ , seule la réaction de réduction avec formation de  $(\text{PhGeH})_n$  a pu être mise en évidence.

\* Pour partie I voir réf. 1.

## Introduction

Nous avons montré dans le mémoire précédent [1] l'impossibilité d'atteindre les phénylmethoxy-, methylthio-, diméthylamino-, et diéthylphosphino-germylènes,  $\text{PhGeY}$  ( $\text{Y} = \text{MeO}, \text{MeS}, \text{Me}_2\text{N}, \text{Et}_2\text{P}$ ), par substitution directe de l'halogène des phénylhalogénogermylènes  $\text{PhGeX}$ , par les dérivés organométallés  $\text{YM}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{MgX}$ ) correspondants. Parallèlement, nous avons pu observer la substitution totale et rapide des halogènes, des phénylhalogénogermans ou polygermanes par réaction d'échange avec les dérivés germaniés  $\text{R}_3\text{GeY}$  [2-5].

Les polygermanes fonctionnels ainsi obtenus sont les précurseurs des phénylgermylènes fonctionnels.

Après ces premiers résultats, nous avons envisagé la synthèse des mêmes phénylgermylènes fonctionnels  $\text{PhGeY}$  par l'action directe des trialkoylgermanes fonctionnels  $\text{R}_3\text{GeY}$  sur les phénylhalogénogermylènes  $\text{PhGeX}$ .

## Résultats et discussion

Le phénylchlorogermylène réagit rapidement au sein du benzène sur le triméthylméthoxygermane,  $\text{Me}_3\text{GeOMe}$ . On observe en CPV, la transformation totale de  $\text{Me}_3\text{GeOMe}$  en  $\text{Me}_3\text{GeCl}$ .

Le même mélange porté en tube scellé à  $120^\circ\text{C}$  en présence de diméthylbutadiène conduit au diméthyl-3,4 phényl-1 méthoxy-1 germa-1 cyclopentène-3 (eqn. 1) qui peut être isolé par distillation avec un excellent rendement.



Cependant, l'analyse par RMN du mélange phénylchlorogermylène, triméthylméthoxygermane à  $35^\circ\text{C}$  montre la disparition totale du triméthylméthoxygermane ( $\delta(\text{Me})$  0.25,  $\delta(\text{OMe})$  3.43 ppm) au cours de la réaction, mais aussi l'absence totale de triméthylchlorogermmane ( $\delta(\text{Me})$  0.90 ppm). Il apparaît un nouveau dérivé, présentant les signaux  $\delta(\text{Me})$  0.43 et  $\delta(\text{OMe})$  3.56 ppm, correspondant vraisemblablement au digermane, produit de l'insertion du germylène dans la liaison germanium-oxygène de l'alcoxygermane.

Le même type de réaction effectué à partir de  $\text{Me}_3\text{GeSMe}$ ,  $\text{Me}_3\text{GeNMe}_2$  et  $\text{Me}_3\text{GePEt}_2$  conduit à des résultats similaires (cf. Tableau 1).

Nous avons remarqué dans ces réactions la grande réactivité des liaisons  $\text{Ge-O}$ ,  $\text{Ge-N}$  et  $\text{Ge-P}$  qui réagissent instantanément et exothermiquement sur le phénylchlorogermylène, comparativement à la liaison germanium-soufre qui conduit à des réactions nettement plus lentes.

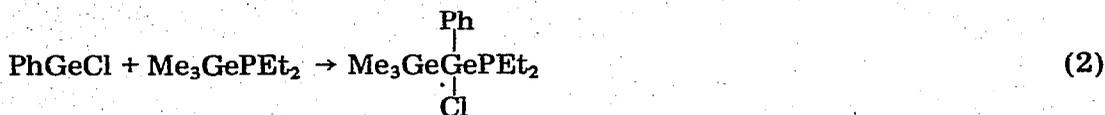
Dans le cas de l'interaction entre le phénylchlorogermylène et la diéthyl-(triméthylgermyl)phosphine, on peut remarquer que le couplage méthyl-phosphoré observé dans la phosphine de départ disparaît au niveau de l'intermédiaire réactionnel ce qui semble indiquer un éloignement des groupements

TABLEAU I

DIGERMANES FORMES DANS L'INSERTION DU PHENYLCHLOROGERMYLENE SUR LES LIAISONS Ge-Y (Y = MeO, MeS, Me<sub>2</sub>N, Et<sub>2</sub>P)

Ge <sup>II</sup> A	R <sub>3</sub> GeY B	A/B	T(°C)	Durée	Digermanes formés	Caractéristiques de RMN (ppm/TMS)	Solvant
							δ
PhGeCl	Me <sub>3</sub> GeOMe	1/1	ambiante	1h	Ph(Cl)(OMe)GeGeMe <sub>3</sub>	δ(Me) 0,43s δ(OMe) 3,66F	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
	Me <sub>3</sub> GeNMe <sub>2</sub>	1/1	0	1h	Ph(Cl)(Me <sub>2</sub> N)GeGeMe <sub>3</sub>	δ(Me) 0,42s δ(NMe <sub>2</sub> ) 2,56s	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
	Me <sub>3</sub> GePEt <sub>2</sub>	1/1	0	1h	Ph(Cl)(Et <sub>2</sub> P)GeGeMe <sub>3</sub>	δ(Me) 0,41s δ(PEt <sub>2</sub> ) 0,80-1,70m	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
	Et <sub>3</sub> GeOMe	1/1	ambiante	1h	Ph(Cl)(MeO)GeGeEt <sub>3</sub>	δ(OMe) 3,60s	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
	Et <sub>3</sub> GeSMe	1/1	ambiante	4h	Ph(Cl)(SMe)GeGeEt <sub>3</sub>	δ(SMe) 1,87s	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
	Et <sub>3</sub> GeNMe <sub>2</sub>	1/1	0	4h	Ph(Cl)(Me <sub>2</sub> N)GeGeEt <sub>3</sub>	δ(NMe <sub>2</sub> ) 2,54s	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
	Ph <sub>3</sub> GeOMe	1/1	ambiante	35 mn	Ph(Cl)(MeO)GeGePh <sub>3</sub>	δ(OMe) 3,60s	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
	Ph <sub>3</sub> GeSMe	1/1	ambiante	1h	Ph(Cl)(MeS)GeGePh <sub>3</sub>	δ(SMe) 1,96s	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>

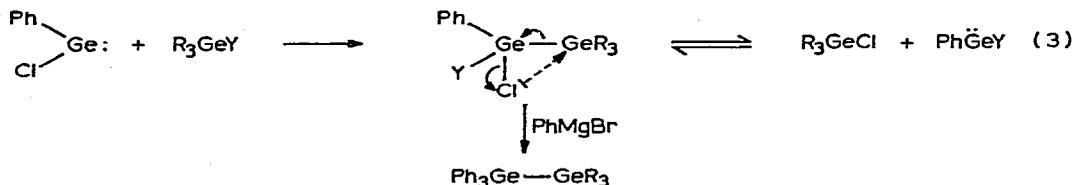
triméthylgermyl et  $\text{Et}_2\text{P}$ , consécutif à l'insertion du germylène dans la liaison  $\text{Ge}-\text{P}$  avec formation de digermane (eqn. 2).



D'autre part, dans tous les cas, le déplacement vers les champs faibles observés en RMN, pour les signaux des protons dans  $\text{Me}_3\text{Ge}$  et  $\text{Y}$  ( $\text{Y} = \text{OMe}$ ,  $\text{SMe}$ ,  $\text{NMe}_2$ ), induit par l'effet  $-I$  du chlore dans le dérivé d'insertion semble conforme à cette hypothèse.

Cependant, dans tous les cas, la distillation du mélange réactionnel sous vide poussé et à faible température (inférieure à  $60^\circ\text{C}$ ) nous a conduit à isoler uniquement le trialcoylchlorogermane et le germylène  $\text{PhGeY}$  ( $\text{Y} = \text{OMe}$ ,  $\text{SMe}$ ,  $\text{NMe}_2$ ,  $\text{Et}_2\text{P}$ ) quasi quantitativement. Nous avons donc été amenés à prouver la formation de digermanes par arylation ou alcoylation in situ de leurs liaisons  $\text{Ge}-\text{Cl}$  et  $\text{Ge}-\text{Y}$  et caractérisation des digermanes alcoylés ou arylés formés.

Ces réactions d'insertion étendues à des dérivés du type  $\text{Et}_3\text{GeY}$  et  $\text{Ph}_3\text{GeY}$  nous ont conduit à des résultats comparables (eqn. 3). Nous devons donc conclure à l'absence totale de réaction d'échange directe entre les substituants  $\text{Cl}$  du germylène et  $\text{Y}$  du trialcoylgermane  $\text{R}_3\text{GeY}$  et par contre à l'insertion exclusive de l'espèce divalente dans la liaison  $\text{Ge}-\text{Y}$  avec formation de digermane.



$\text{R} = \text{alcoyle ou phényle}; \text{Y} = \text{MeO}, \text{MeS}, \text{Me}_2\text{N}, \text{Et}_2\text{P}$

Ces réactions d'insertion de germylènes sont difficiles dans le cas de dérivés qui présentent sur le germanium des groupements attracteurs; alors que l'insertion de  $\text{PhGeCl}$  dans les liaisons germanium-oxygène des trialcoylméthoxygermanes  $\text{R}_3\text{GeOMe}$  est rapide, elle devient plus lente dans le cas du triphénylméthoxygermane, difficile et seulement partielle sur le phényltriméthoxygermane (cf. Tableau 4 et partie expérimentale). Cette différence de réactivité peut découler d'une stabilisation accentuée des liaisons germanium-oxygène par effet  $d_\pi-p_\pi$ . Les groupements attracteurs sur le germanium favorisant cet effet. La réactivité plus faible des liaisons germanium-soufre peut être attribuée à une stabilisation accrue de cette liaison par effet  $d_\pi-d_\pi$  [6].

Les germylènes  $\text{PhGeY}$  ( $\text{Y} = \text{MeO}$ ,  $\text{MeS}$ ,  $\text{Me}_2\text{N}$ ) obtenus présentent une stabilité thermique légèrement supérieure à celle des germylènes halogénés. Ils ont pu être chauffés sans changement à  $60^\circ\text{C}$  lors de leur purification. Après quelques minutes à  $100^\circ\text{C}$ , ils ne présentent qu'un très faible pourcentage de polymères  $(\text{PhGeY})_n$  comme nous le montre le Tableau 2.

Il semble que, comme pour les germylènes mixtes halogénés [7], une stabilisation par liaisons datives entre les doublets libres de l'oxygène, du soufre, de l'azote ou du phosphore et les orbitales  $3p$  ou  $4d$  vacantes du germanium puisse intervenir.

TABLEAU 2  
GERMYLENES FONCTIONNELS PhGeY

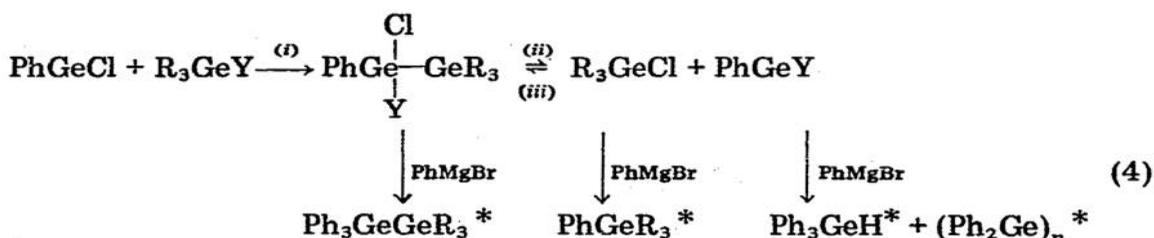
PhGeY	Aspect physique	Solubilités	Limite de stabilité thermique (°C)	Caractéristiques de RMN (ppm/TMS)
PhGeOMe <sup>a</sup>	Huile de forte viscosité vers 30°C; solide vitreux à froid (0°C); incolore; très sensible à l'humidité, stable sous argon	Soluble dans Et <sub>2</sub> O, THF et C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (ou C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ). Insoluble dans le pentane	80	δ(OMe) 3.67s
(PhGeOMe) <sub>n</sub>	Mis en évidence dans PhGeOMe chauffé quelques minutes à 100°C			δ(OMe) 3.53m
PhGeSMe <sup>a</sup>	Huile de très forte viscosité vers 40°C; solide vitreux à froid (0°C); incolore	Soluble dans Et <sub>2</sub> O, THF et C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (ou C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ). Insoluble dans le pentane.	80	δ(SMe) 1.95s
PhGeNMe <sub>2</sub>	Huile de très forte viscosité vers 40°C; solide vitreux à froid (0°C); jaune clair; très sensible à l'humidité, stable sous argon.	Soluble dans C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (ou C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ).	50 à 60	δ(NMe <sub>2</sub> ) 2.74s
PhGePEt <sub>2</sub>	Solide vitreux à froid (0°C); pâte malléable vers 40°C; orangé; extrêmement sensible, fumant, à l'air ambiant.	Soluble dans C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (ou C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ).	50 à 60	δ(PEt <sub>2</sub> ) 0.8 à 1.70m

<sup>a</sup> Les analyses pondérales C, H, S sont satisfaisantes.

Leurs caractéristiques de RMN ont pu être relevées en solution dans C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> et sont consignées dans le Tableau 2. Leurs spectres IR ne montrent aucune vibration caractéristique de la liaison Ge—Ge vers 280-300 cm<sup>-1</sup>. Ils ont pu être, de plus, caractérisés à partir de leurs produits de cycloaddition sur le diméthylbutadiène. (cf. ref. 1 Tableau 1).

Nous avons observé dans la phénylation des digermanes Ph(Y)(Cl)GeGeR<sub>3</sub> par PhMgX la formation, à côté du digermane attendu Ph<sub>3</sub>GeGeR<sub>3</sub>, d'une faible proportion de triphénylgermane Ph<sub>3</sub>GeH et d'une quantité importante de phényltrialcoylgermane PhGeR<sub>3</sub> (cf. Tableau 4).

Etant donné l'absence totale, à la précision de la RMN, de dérivés R<sub>3</sub>GeCl ou R<sub>3</sub>GeY dans le mélange réactionnel à température ambiante, ces résultats ne peuvent s'interpréter que par une décomposition du digermane Ph(Cl)(Y)GeGeR<sub>3</sub> au cours de sa phénylation par PhMgBr (eqn. 4).



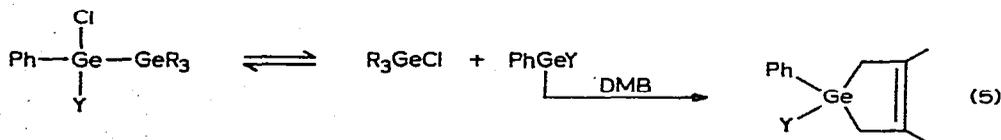
\* Identifiés après hydrolyse

TABLEAU 3

DIGERMANES FORMES DANS L'INSERTION DES GERMYLÈNES FONCTIONNELS PhGeY DANS LES LIAISONS GERMANIUM—CHLORE ET GERMANIUM—OXYGÈNE

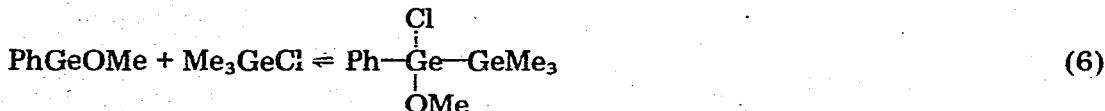
Ge <sup>II</sup>	R <sub>3</sub> GeY	Digermane formé	Caractéristiques de RMN (ppm/TMS)	
			δ	Solvant
PhGeOMe	Me <sub>3</sub> GeCl	Ph(MeO)(Cl)GeGeMe <sub>3</sub>	δ (Me) 0.43s δ (OMe) 3.56s	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
PhGeOMe	Me <sub>3</sub> GeOMe	Ph(MeO) <sub>2</sub> GeGeMe <sub>3</sub>	δ (Me) 0.45s δ (OMe) 3.60s	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
PhGeSMe	Et <sub>3</sub> GeCl	Ph(MeS)(Cl)GeGeEt <sub>3</sub>	δ (MeS) 1.87s	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
PhGeSMe	Me <sub>3</sub> GeOMe	Ph(MeS)(MeO)GeGeMe <sub>3</sub>	δ (Me) 0.46s δ (SMe) 1.85s δ (OMe) 3.60s	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
PhGeNMe <sub>2</sub>	Me <sub>3</sub> GeCl	Ph(Cl)(Me <sub>2</sub> N)GeGeMe <sub>3</sub>	δ (Me) 0.42 s δ (Me <sub>2</sub> N) 2.56 s	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
PhGeNMe <sub>2</sub>	Me <sub>3</sub> GeOMe	Ph(MeO)(Me <sub>2</sub> N)GeGeMe <sub>3</sub>	δ (Me) 0.45s δ (Me <sub>2</sub> N) 2.66s δ (MeO) 3.44s	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>

Nous avons en outre observé que le digermane formé demeure inchangé après une heure de chauffage à 100°C en tube scellé, alors qu'il est décomposé totalement à la même température et dans les mêmes conditions en présence de diméthylbutadiène, avec cycloaddition du germylène formé sur le diène (eqn. 5).



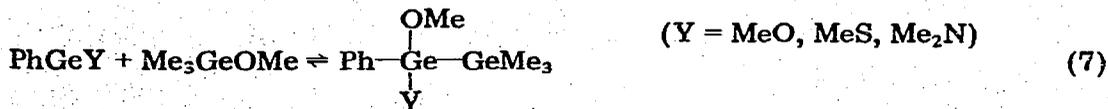
Ces résultats nous ont conduit à émettre l'hypothèse de la non réversibilité de la réaction *i* et d'une réversibilité de la réaction *ii* en fonction de la température. L'équilibre serait déplacé presque totalement selon *iii* à la température ambiante.

Cette hypothèse a pu être confirmée par l'insertion rapide observée à 20°C du PhGeOMe sur R<sub>3</sub>GeCl et sur R<sub>3</sub>GeOMe (cf. Tableau 3) (eqn. 6).



Le digermane ainsi obtenu présente en RMN les mêmes caractéristiques que celui provenant de l'insertion initiale du phénylchlorogermylène sur Me<sub>3</sub>GeOMe.

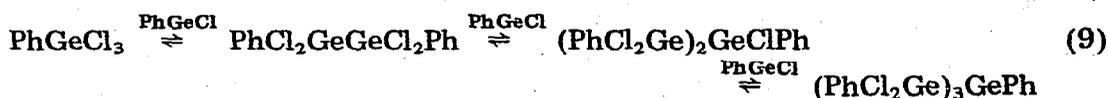
Les germylènes PhGeSMe et PhGeNMe<sub>2</sub> se montrent tout aussi réactifs vis à vis des liaisons germanium—oxygène et germanium—chlore (eqn. 7) (cf. Tableau 3). Nous devons cependant signaler que le phénylchlorogermylène à



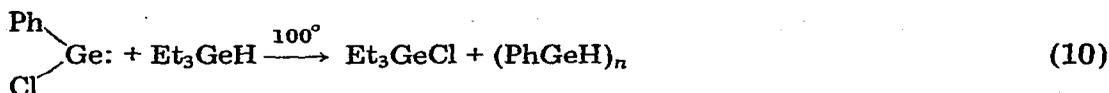
l'inverse du phénylméthoxygermylène ne s'insère dans la liaison germanium—chlore des trialcoylchlorogermanes qu'avec de très faibles rendements. Ceci semble dû à la grande instabilité des digermanes dissymétriques à germanium dihalogénés (eqn. 8).



Rappelons que dans le cas des phénylchlorogermanes cette même insertion conduit à des di- et poly-germanes isolés par suite de leur plus grande stabilité à température ambiante [3] (eqn. 9).



L'insertion des germylènes dans la liaison germanium—hydrogène, mise en évidence dans le cas des phénylhydrogermanes [2, 8, 9] n'a pu être démontrée dans le cas des trialcoylhydrogermanes. Aucune réaction n'est observée à température ambiante entre le phénylchlorogermylène et le triéthylgermane. Cependant, à plus haute température, nous avons observé la réduction de l'halogénogermylène avec formation de l'halogénure de trialcoylgermanium correspondant (eqn. 10). Le passage par un digermane intermédiaire n'est pas à exclure, mais n'a pu être prouvé.



En conclusion, toutes ces réactions d'insertion se montrent intéressantes à deux points de vue: Elles permettent d'obtenir de nouveaux digermanes fonctionnels diversement substitués et d'autre part d'isoler avec de hauts rendements divers phénylgermylènes fonctionnels à partir de ces mêmes digermanes.

L'étude du mécanisme et de la stéréochimie des réactions d'insertion des germylènes sur les liaisons germanium—hétéroélément est actuellement en cours à partir de modèles à germanium asymétrique.

## Partie expérimentale

### Procédés généraux

Les dosages chromatographiques ont été effectués sur appareil Varian Aerograph 1200 (détection par ionisation de flamme), gaz vecteur azote, colonne SE30 sur chromosorb. Dans le cas des dérivés du phosphore, nous avons utilisé un appareil Varian Aerograph A90P (détection par thermistance), gaz vecteur hélium, colonne SE 30 sur chromosorb. Nous avons pris le tetra-n-butylgermane comme référence interne.

Le phénylchlorogermylène est utilisé en solution benzénique à 2 mole/litre.

### Références chromatographiques

Les digermanes dissymétriques  $\text{Ph}_3\text{GeGeMe}_3$ ,  $\text{Ph}_3\text{GeGeEt}_3$ ,  $\text{Ph}_3\text{GeGeMe}_2\text{Ph}$  utilisés comme échantillon de référence dans l'étude par CPV de l'alcoylation ou arylation de nos dérivés digermaniés  $\text{Ph}(\text{Cl})(\text{Y})\text{GeGeR}_3$  ont été synthétisés par action du triphénylgermyllithium [10] sur le chlorogermane correspondant.

Les polygermanes  $\text{PhMe}_2\text{GeGeMe}_2\text{Ph}$ ,  $(\text{PhMe}_2\text{Ge})_2\text{GeMePh}$ ,  $(\text{PhMe}_2\text{Ge})_3\text{GePh}$ , ont été préparés selon [4].

### Insertion de germylènes sur les dérivés $\text{Me}_3\text{GeY}$ ( $\text{Y} = \text{Cl}, \text{MeO}, \text{Me}_2\text{N}, \text{Et}_2\text{P}$ )

#### Action du phénylchlorogermylène sur le triméthylchlorogermane

Le phénylchlorogermylène (0.0025 mole) et le triméthylchlorogermane (0.32 g, 0.0025 mole) sont mélangés et conservés 24 h à température ambiante. Le mélange réactionnel analysé par RMN avant phénylation montre à  $\delta(\text{CH}_3)$  0.90 ppm ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) le signal inchangé du triméthylchlorogermane initial. Le mélange est alors phénylé au sein de l'éther par 0.0015 mole de  $\text{PhMgBr}$ . Après hydrolyse, la phase organique est analysée par CPV. Résultats:  $\text{PhGeMe}_3$  (87%),  $\text{Ph}_3\text{GeH}$  (12%),  $\text{Ph}_3\text{GeGeMe}_3$  (2%) (% relatifs);  $\text{Ph}_3\text{GeGeMe}_3$  (0.030 g, Rdt. 3% absolu).

#### Action du phénylchlorogermylène sur le triméthylméthoxygermane

Le phénylchlorogermylène (0.0025 mole) et le triméthylméthoxygermane (0.36 g, 0.0025 mole) sont mélangés à température ambiante. La réaction est exothermique. Après une heure, le mélange obtenu est analysé par CPV et montre la transformation totale de  $\text{Me}_3\text{GeOMe}$  en  $\text{Me}_3\text{GeCl}$  mais son analyse par RMN montre les signaux du digermane  $\text{Ph}(\text{Cl})(\text{MeO})\text{GeGeMe}_3$ :  $\delta(\text{Me})$  0.43s,  $\delta(\text{OMe})$  3.56 s ppm ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ). (Pour référence,  $\text{Me}_3\text{GeOMe}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta(\text{Me})$  0.25s,  $\delta(\text{OMe})$  3.43s et  $\text{Me}_3\text{GeCl}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ )  $\delta(\text{Me})$  0.90s ppm.)

Le mélange est ensuite phénylé par 0.015 mole de  $\text{PhMgBr}$  dans l'éther. Après hydrolyse, la phase organique est analysée par CPV. Résultats:  $\text{PhGeMe}_3$  (67%),  $\text{Ph}_3\text{GeH}$  (10%),  $\text{Ph}_3\text{GeGeMe}_3$  (23%) (% relatifs);  $\text{Ph}_3\text{GeGeMe}_3$  (0.198 g, Rdt. 19 % absolu).

#### Action du phénylchlorogermylène sur la diméthyl(triméthylgermyl)amine

Le phénylchlorogermylène (0.0025 mole) et la diméthyl(triméthylgermyl)amine (0.40 g, 0.0025 mole) sont mélangés à  $0^\circ\text{C}$ , puis ramenés à température ambiante pendant une heure. L'analyse du mélange en CPV montre la transformation de  $\text{Me}_3\text{GeNMe}_2$  en  $\text{Me}_3\text{GeCl}$ . L'analyse par RMN montre la disparition de  $\text{Me}_3\text{GeNMe}_2$ :  $\delta(\text{Me})$  0.15s,  $\delta(\text{NMe}_2)$  2.46s ppm ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ), et l'apparition du digermane  $\text{Ph}(\text{Me}_2\text{N})(\text{Cl})\text{GeGeMe}_3$ :  $\delta(\text{Me})$  0.42s,  $\delta(\text{NMe}_2)$  2.56s ppm ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ). Aucune trace de  $\text{Me}_3\text{GeCl}$  n'est décelée. Le mélange réactionnel est alors traité par une solution de 0.0025 mole de méthanol en solution dans  $2\text{ cm}^3$  de benzène (transformation du groupement  $\text{GeNMe}_2$  en  $\text{GeOMe}$ ) puis phénylé par 0.025 mole de  $\text{PhMgBr}$  dans l'éther. Après hydrolyse, la phase organique est analysée par CPV. Résultats:  $\text{PhGeMe}_3$  (83%),  $\text{Ph}_3\text{GeH}$  (traces),  $\text{Ph}_3\text{GeGeMe}_3$  (17%) (% relatifs),  $\text{Ph}_3\text{GeGeMe}_3$  (0.138 g, Rdt. 14 % absolu).

*Action du phénylchlorogermylène sur la diéthyl(triméthylgermyl)-phosphine*

Le phénylchlorogermylène (0.0025 mole) et la diéthyl(triméthylgermyl)-phosphine (0.42 g, 0.0025 mole) sont mélangés sous argon à 0°C, puis ramenés à température ambiante pendant une heure. L'analyse du mélange en CPV montre la transformation de  $\text{Me}_3\text{GePEt}_2$  en  $\text{Me}_3\text{GeCl}$ . L'analyse par RMN montre la disparition de  $\text{Me}_3\text{GePEt}_2$  :  $\delta(\text{Me})$  0.25d ppm  $J(\text{P}-\text{Me})$  3.25 Hz;  $\delta(\text{PEt}_2)$  0.80 à 1.70m ppm ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ); et l'apparition du digermane  $\text{Ph}(\text{Cl})(\text{PEt}_2)\text{GeGeMe}_3$  :  $\delta(\text{Me})$  0.41s,  $\delta(\text{PEt}_2)$  0.80 à 1.70m ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ). Aucune trace de  $\text{Me}_3\text{GeCl}$  n'est décelée. Le mélange réactionnel est alors traité par 0.015 mole de  $\text{PhMgBr}$  dans l'éther. Après hydrolyse, la phase organique est analysée par CPV. Résultats:  $\text{PhGeMe}_3$  (71%),  $\text{Ph}_3\text{GeH}$  (6%),  $\text{Ph}_3\text{GeGeMe}_3$  (23%) (relatifs),  $\text{Ph}_3\text{GeGeMe}_3$  (0.240 g, Rdt. 24% absolu).

*Insertion des germylènes sur d'autres dérivés  $R_3\text{GeY}$  ( $R = \text{Et}$  ou  $\text{Ph}$ ;  $Y = \text{Cl}$ ,  $\text{MeO}$ ,  $\text{MeS}$ ,  $\text{Me}_2\text{N}$ )*

Toutes ces réactions ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales que celles qui ont été déjà décrites pour les dérivés  $\text{Me}_3\text{GeY}$ . Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 4.

*Action du phénylchlorogermylène sur le triéthylgermane*

Le phénylchlorogermylène (0.010 mole) et le triéthylgermane 1.61 g (0.010 mole) sont mélangés à température ambiante. On ne note aucune réaction par analyses CPV et de RMN. La réaction débute vers 80-100°C avec formation de triéthylchlorogermiane identifié par CPV.

L'analyse par RMN du mélange réactionnel après 30 min, 6 h puis 24 h, ne montre aucun signal  $\delta$  ( $\text{Ge}-\text{H}$ ) autre que celui du triéthylgermane initial. Après 48 h de chauffage à 100°C, il apparait un précipité de particules de germanium métal. Le chauffage est alors arrêté et le mélange réactionnel distillé. La fraction légère obtenue (40-70°C/50 mm) analysée par CPV se montre constituée, outre quelques traces de solvant, de 73% de  $\text{Et}_3\text{GeH}$  et 27% de  $\text{Et}_3\text{GeCl}$ . Dans la fraction lourde indistillable, nous avons pu mettre en évidence par RMN la présence, à côté du phénylchlorogermylène n'ayant pas réagi d'environ 15 à 20% de phénylhydrogermylène ( $\text{PhGeH}$ )<sub>n</sub>.  $\delta(\text{Ge}-\text{H})$  4.25-4.65m ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) [2, 5].

*Synthèse de germylènes fonctionnels  $\text{PhGeY}$  ( $Y = \text{MeO}$ ,  $\text{MeS}$ ,  $\text{Me}_2\text{N}$ ,  $\text{Et}_2\text{P}$ )*

*Phénylméthoxygermylène  $\text{PhGeOMe}$  (1).* Par action du phénylchlorogermylène sur le triéthylméthoxygermane. Un mélange de 0.005 mole de phénylchlorogermylène et de 1.07 g de  $\text{Et}_3\text{GeOMe}$  (0.0056 mole) en solution benzénique est distillé après une heure de contact. Le triéthylchlorogermiane formé est distillé (60°C/18 mm) au bain marie: 0.95 g (86%). Il reste un résidu sous forme d'huile très visqueuse identifiée par RMN à  $\text{PhGeOMe}$  [1]  $\delta(\text{OMe})$  3.67s (intensité 3 protons),  $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$  6.80-8.0m ppm (intensité 5 protons)( $\text{C}_6\text{D}_6$ ). Le rendement est quasi-quantitatif.

(2). Par action du phénylchlorogermylène sur le triphénylméthoxygermane. Un mélange de 0.0025 mole de  $\text{PhGeCl}$  et de 0.84 g de  $\text{Ph}_3\text{GeOMe}$  (0.0025 mole) en solution dans 5 cm<sup>3</sup> de benzène est abandonné 48 h à température ambiante.

TABLEAU 4  
 RESULTATS OBTENUS DANS LES REACTIONS  $\text{PhGeCl} + \text{R}_3\text{GeY}$

II Ge	$\text{R}_3\text{GeY}$	Proportions molaires relatives	T (°C)	Durée	R.MgX	Produits formés (% relatifs)	Digémanes piégés (Rdt. absolus %)
PhGeCl	$\text{Et}_3\text{GeCl}$	1/1	ambiante	24h	PhMgBr	PhGeEt <sub>3</sub> (81); Ph <sub>3</sub> GeH (13); Ph <sub>3</sub> GeGeEt <sub>3</sub> (6)	6
PhGeCl	$\text{Et}_3\text{GeOMe}$	1/1	ambiante	1h	PhMgBr	PhGeEt <sub>3</sub> (62); Ph <sub>3</sub> GeH (6); Ph <sub>3</sub> GeGeEt <sub>3</sub> (32)	31
PhGeCl	$\text{Et}_3\text{GeSMe}$	1/1	ambiante	4h	PhMgBr	PhGeEt <sub>3</sub> (66); Ph <sub>3</sub> GeH (15); Ph <sub>3</sub> GeGeEt <sub>3</sub> (19)	28
PhGeCl	$\text{Et}_3\text{GeNMe}_2$	1/1	0°C	4h	MeOH puis PhMgBr	PhGeEt <sub>3</sub> (51); Ph <sub>3</sub> GeH (8); Ph <sub>3</sub> GeGeEt <sub>3</sub> (41)	40
PhGeCl	$\text{Ph}_3\text{GeOMe}$	1/1	ambiante	35 min	MeMgI	Ph <sub>3</sub> GeMe (91); Ph <sub>3</sub> GeH (6); Ph <sub>3</sub> GeGeMe <sub>2</sub> Ph (3)	32
			ambiante	30 min		Analyse CPV du mélange réactionnel Ph <sub>3</sub> GeCl (37) Ph <sub>3</sub> GeSMe (68)	a
PhGeCl	$\text{Ph}_3\text{GeSMe}$	1/1	ambiante	2h	MeMgI	Ph <sub>3</sub> GeCl (67); Ph <sub>3</sub> GeSMe (23)	12
			ambiante	2h	MeMgI	Ph <sub>3</sub> GeMe (87); Ph <sub>3</sub> GeH (traces); Ph <sub>3</sub> GeGeMe <sub>2</sub> Ph (23)	(Ge) <sub>2</sub> 36
PhGeCl	$\text{PhGe(OMe)}_3$	3/1	ambiante	30 jours	MeMgI	PhGeMe <sub>3</sub> (44); PhMe <sub>2</sub> GeH (traces) PhMe <sub>2</sub> GeGeMe <sub>2</sub> Ph (36); (PhMe <sub>2</sub> Ge) <sub>2</sub> GeMePh (20)	(Ge) <sub>3</sub> 20

a Dans le cas de dérivés  $\text{Ph}_3\text{GeY}$ ,  $\text{Ph}_3\text{GeCl}$  précipité à la longue de la solution benzénique. Dans le cas de  $\text{Ph}_3\text{GeOMe}$  (après 48h) 75% de  $\text{Ph}_3\text{GeCl}$  recueillis. Dans le cas de  $\text{Ph}_3\text{GeSMe}$  (après 48h) 84% de  $\text{Ph}_3\text{GeCl}$  recueillis.

On note alors un début de précipitation de  $\text{Ph}_3\text{GeCl}$  qui présente une solubilité dans  $\text{C}_6\text{H}_6$  inférieure à celle de  $\text{Ph}_3\text{GeOMe}$ . La précipitation de  $\text{Ph}_3\text{GeCl}$  est poursuivie à  $0^\circ\text{C}$  et le produit filtré sous argon.  $\text{Ph}_3\text{GeCl}$  est ainsi obtenu (0.64 g, Rdt. 75%) (F 114-116 $^\circ\text{C}$ ). Le filtrat est ensuite concentré sous vide et laisse un résidu pâteux composé d'un mélange de  $\text{PhGeOMe}$  [ $\delta(\text{OMe})$  3.67s ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )] et de  $\text{Ph}_3\text{GeCl}$  résiduel (22%) (d'après les intensités des signaux  $\delta(\text{OMe})$  et  $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$  en RMN).

*Phényl(méthylthio)germylène  $\text{PhGeSMe}$ .* Un mélange de 0.005 mole de  $\text{PhGeCl}$  en solution dans  $\text{C}_6\text{H}_6$  et de 1.04 g de  $\text{Et}_3\text{GeSMe}$  (0.005 mole) est distillé après 16 h de contact à température ambiante. Le triéthylchlorogermane est recueilli à 46 $^\circ\text{C}/10$  mm au bain marie (0.85 g, 78%). Il reste au fond du ballon une huile visqueuse analysée en RMN et qui correspond au phényl(méthylthio)germylène  $\text{PhGeSMe}$ :  $\delta(\text{SMe})$  1.95s (intensité 3 protons),  $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$  6.80-8.00m ppm (intensité 5 protons) ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

*Phényl(diméthylamino)germylène  $\text{PhGeNMe}_2$ .* Un mélange de 0.005 mole de  $\text{PhGeCl}$  en solution dans  $\text{C}_6\text{H}_6$  et de 0.82 g de  $\text{Me}_3\text{GeNMe}_2$  (0.005 mole) effectué à  $0^\circ\text{C}$  est abandonné pendant 1 h à température ambiante puis distillé. Le triméthylchlorogermane formé est recueilli dans la phase benzénique distillé sous 10 mm au bain marie à 30 $^\circ\text{C}$  et piégé à  $-30^\circ\text{C}$ , puis identifié par CPV. Il reste au fond du ballon une huile jaune clair qui, analysée en RMN présente un signal  $\delta(\text{NMe}_2)$  2.74s ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) qui correspond au phényl(diméthylamino)germylène  $\text{PhGeNMe}_2$ ; et aussi un autre signal plus faible  $\delta(\text{NMe}_2)$  3.65s ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) qui correspond vraisemblablement à une faible quantité de chlorhydrate d'amine germaniée présent dans le germylène sous forme de gel colloïdal partiellement solubilisé. Ce sous produit est dû à l'hydrolyse partielle de  $\text{Me}_3\text{GeNMe}_2$  lors de la réaction, et à l'action secondaire de la diméthylamine formée sur la liaison  $\text{Ge}-\text{Cl}$  de  $\text{PhGeCl}$ . Nous avons pu en effet vérifier expérimentalement que l'action de la diméthylamine sur  $\text{PhGeCl}$  conduit bien à un produit colloïdal présentant en RMN le signal  $\delta(\text{NMe}_2)$  3.65s ppm vraisemblablement ( $\text{PhGeNMe}_2, \text{HCl}$ ).

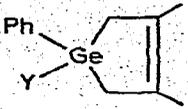
*Phényl(diéthylphosphino)germylène  $\text{PhGePET}_2$ .* Un mélange de 0.005 mole de  $\text{PhGeCl}$  en solution dans  $\text{C}_6\text{H}_6$  et 1.03 g de  $\text{Me}_3\text{GePET}_2$  (0.005 mole), effectué à  $0^\circ\text{C}$ , est abandonné sous argon pendant 1 h à température ambiante. Le solvant ainsi que le triméthylchlorogermane formé à chaud sont distillés sous 10 mm au bain marie à 40 $^\circ\text{C}$ , piégés à  $-30^\circ\text{C}$  et mis en évidence par CPV. Il reste au fond du ballon une pâte malléable, extrêmement sensible à l'air ambiant ( $\text{PhGePET}_2$ ). Ce résidu chauffé pendant 12 h à 120 $^\circ\text{C}$  en présence de 0.030 mole de diméthylbutadiène conduit à 0.87 g de  $\text{Ph}(\text{Et}_2\text{P})\text{-GeCH}_2(\text{CH}_3)\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$  (Rdt. 54%) Eb 176 $^\circ\text{C}/10$  mm (cf. ref. 1, Tableau 1).

### Reaction de caractérisation des germylènes $\text{PhGeY}$

#### Cycloaddition sur le diméthylbutadiène

Le germylène  $\text{PhGeY}$  obtenu ci-dessus (0.0025 mole) est chauffé en présence de 0.24 g de diméthylbutadiène (0.0030 mole) à 120 $^\circ\text{C}$  pendant 12 h en tube scellé. Le germacyclopentène formé est alors isolé par distillation fractionnée et identifié par analyse en CPV et RMN (cf. refs. 1 et 11). Les pourcentages de germacyclopentènes obtenus sont consignés dans le Tableau 5. Notons que dans le cas général, la réaction effectuée in-situ à partir du mélange  $\text{PhGeCl}$

TABLEAU 5

PhGeY + DMB	Y	Rdt. (%)
	OMe	52
	SMe	76
	NMe <sub>2</sub>	63
	PEt <sub>2</sub>	54

+ Et<sub>3</sub>GeY sans séparation préalable du germylène PhGeY formé, conduit aux mêmes germacyclopentènes avec des rendements supérieurs d'environ 15 à 20%.

#### Réactions d'insertion dans les liaisons Ge—Y (Y = Cl, OMe)

Au germylène PhGeY (0.0025 mole) en solution dans C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> est ajouté à température ambiante, et par fraction, le dérivé R<sub>3</sub>GeY (0.0025 mole). La réaction est suivie en RMN (cf. Tableau 3). Ces réactions d'insertion sont quasi-quantitatives.

#### Bibliographie

- 1 P. Rivière, J. Satgé et D. Soula, *J. Organometal. Chem.*, 72 (1974) 329.
- 2 P. Rivière, *Thèse Toulouse*, 1971.
- 3 P. Rivière et J. Satgé, *Synth. Inorg. Metalorg. Chem.*, 1 (1971) 13.
- 4 P. Rivière et J. Satgé, *Bull. Soc. Chim. France*, (1971) 3221.
- 5 P. Rivière, J. Satgé et D. Soula, *J. Organometal. Chem.*, 63 (1973) 167.
- 6 F. Rijkens et G.J.M. van Der Kerk, *Investigations in the field of organogermanium chemistry*, T.N.O. Utrecht, 1964.
- 7 J. Satgé, M. Massol et P. Rivière, *J. Organometal. Chem.*, 56 (1973) 1.
- 8 M. Massol, J. Satgé, P. Rivière et J. Barrau, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 599.
- 9 P. Rivière et J. Satgé, *Synth. Inorg. Metalorg. Chem.*, 2 (1972) 57.
- 10 F. Glockling et K.A. Hooton, *J. Chem. Soc.*, (1963) 1849.
- 11 M. Massol, P. Rivière, J. Barrau et J. Satgé, *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, 270 (1970) 237.