

Journal of Organometallic Chemistry, 96 (1975) 25–40
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

REACTIONS D'INSERTION DE FLUOROGERMYLENES SUR DIVERSES LIAISONS σ . NOUVELLES SYNTHESSES DE DERIVES POLYMETALLES DU GROUPE IVB

PIERRE RIVIERE, JACQUES SATGE et ANNIE BOY

Laboratoire de Chimie des Organominéraux, Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31077 Toulouse Cédex, (France)

(Reçu le 27 décembre 1974)

Summary

Difluorogermylene which exhibits a strong carbene activity gives many insertion reactions in σ bonds. In the same type of reactions, the lower reactivity of phenylfluorogermylene is generally similar to reactivity of the phenylchlorogermylene.

The polymetallated derivatives of Group IVB metals formed by insertion reactions of these germynes in σ bonds, like metal–halogen, metal–hydrogen, metal–oxygen, metal–sulfur, metal–nitrogen and metal–metal bonds, have low stability and thermally decompose via α -elimination processes to form germynes and fluoro-organometallics. The polymetallated derivatives have been characterised by spectroscopy and chemical investigations: alkylation or arylation of their M(IVB)–X bonds (X = halogen, oxygen etc.).

The insertion reactions of difluoro-, phenylfluoro- and phenylchloro-germylenes into the intracyclic germanium–oxygen bond of diastereoisomeric oxagermacycloalkanes are generally stereospecific and can be interpreted by a concerted mechanism.

Résumé

Le difluorogermylène qui présente une forte activité carbénoïde conduit à de nombreuses réactions d'insertion dans les liaisons σ .

Le phénylfluorogermylène montre dans ce même type de réactions, une réactivité moindre, proche de celle du phénylchlorogermylène.

Les dérivés polymétallés du Groupe IVB formés dans les réactions d'insertion de ces germylènes dans les liaisons métal–halogène, métal–hydrogène, métal–oxygène, métal–soufre, métal–azote et métal–métal présentent en général une faible stabilité et se décomposent par effet thermique, suivant un processus d' α -élimination avec formation de germylènes et de composés organométalliques fluorés du Groupe IVB.

Ils ont cependant pu être mis en évidence par spectroscopie et par voie chimique: alkylation ou arylation de leurs liaisons M(IVB)—X (X = halogène, oxygène etc.).

Les réactions d'insertion des difluoro-, phénylfluoro- et phénylchloro-germylènes dans la liaison germanium—oxygène intracyclique d'oxagermacycloalcanes diastéréoisomères sont généralement stéréospécifiques et peuvent s'interpréter à partir d'un mécanisme concerté d'addition.

Introduction

Une des réactions les plus caractéristiques des espèces carbénoïdes est leur réaction d'insertion dans les liaisons σ [1-4].

Dans ce domaine les réactions de SiF_2 sur divers composés organiques ou organométalliques ont été largement développées [5-8], mais aucune réaction du même type, à partir de GeF_2 , n'avait été décrite jusqu'ici [4].

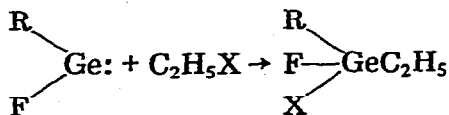
Nous avons présenté récemment dans une note préliminaire [9] les premières réactions d'insertion de GeF_2 dans diverses liaisons de type σ . Nous présentons ici le développement de ce travail ainsi que de nouvelles réactions d'insertion dans les liaisons métal(IVB)—halogène, métal(IVB)—hydrogène, métal(IVB)—oxygène, métal(IVB)—soufre, métal(IVB)—azote et métal(IVB)—métal(IVB). La stéréochimie de l'insertion de GeF_2 , PhGeF et PhGeCl dans les liaisons Ge—O— intracycliques d'oxagermacycloalcanes diastéréoisomères est discutée.

Le difluorogermylène habituellement utilisé sous forme d'éthérate $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2, \text{GeF}_2$ [10] présente une grande activité carbénoïde, généralement supérieure à celle du phénylfluorogermylène PhGeF dont quelques réactions sont également décrites.

Résultats et discussions

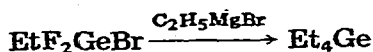
L'insertion à 100°C du difluorogermylène [10] dans la liaison carbone—halogène du bromure d'éthyle conduit à l'éthyldifluorobromogermane (rdt. 27%). L'insertion dans la liaison carbone—iode de l'iodure d'éthyle est plus aisée et conduit à l'éthyldifluoroiodogermane avec un rendement de 41%.

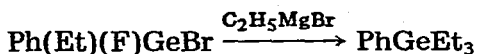
Le phénylfluorogermylène PhGeF [4] se montre moins réactif dans ce type de réaction. L'insertion sur la liaison carbone—brome du bromure d'éthyle n'est observée qu'à 120°C (Rdt. 17%).



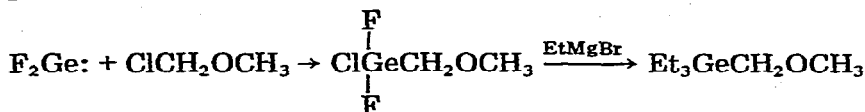
R = Ph, F; X = Br, I

Ces halogénures mixtes de germanium se redistribuent rapidement par effet thermique. Ils ont été caractérisés après alcoylation ou arylation.





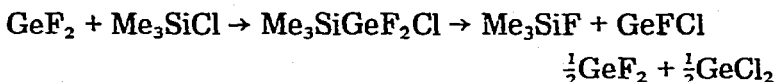
L'addition du difluorogermylène sur l'éther chlorométhyle au reflux de ce dérivé, a permis de préparer le (méthoxyméthyl)halogénogermane correspondant.



Le triéthyl(méthoxyméthyl)germane $\text{Et}_3\text{GeCH}_2\text{OCH}_3$ déjà isolé par Massol et al. [11] a été caractérisé après alcoylation.

L'action du difluorogermylène GeF_2 sur le triméthylchlorosilane au sein du dioxane conduit à une réaction rapide avec formation quasi instantanée de Me_3GeF et d'un précipité blanc identifié avec l'éthérate de dichlorogermylène $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{GeCl}_2$ [12].

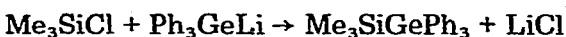
La réaction suivie à basse température (-20°C) par RMN dans une solution éther-dioxane, montre la formation d'un intermédiaire réactionnel présentant un signal $\delta(\text{Me})$ 0.13s ppm. Ce signal doit correspondre au germysilane instable issu de l'insertion du difluorogermylène sur la liaison $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$.



Le fluorochlorogermylène formé lors de la décomposition du germysilane n'a pas été mis en évidence. Il semble que ces dihalogénogermylènes mixtes se redistribuent rapidement.

La formation transitoire de germysilane a pu être prouvée chimiquement par phénylation à basse température (-20°C) du mélange réactionnel.

Le triméthyl(triphénylgermyl)silane formé a été identifié avec un échantillon authentique obtenu par action directe du triphénylgermyllithium sur le triméthylchlorosilane.



Nous avons de plus vérifié que le germysilane caractérisé provenait bien, de l'insertion du germylène GeF_2 dans la liaison $\text{Si}-\text{Cl}$ et non d'insertions des difluoro- et dichloro-germylènes présents dans le milieu réactionnel dans le triméthylfluorosilane formé.

En effet l'étude de l'insertion directe de GeCl_2 ou GeF_2 dans la liaison $\text{Si}-\text{F}$ du triméthylfluorosilane n'a donné aucun résultat.

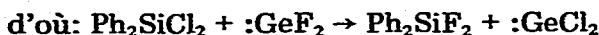
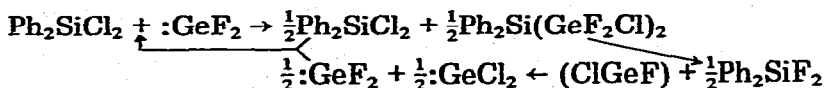
Des insertions du même type ont été obtenues dans le cas des phénylchlorosilanes Ph_3SiCl , Ph_2SiCl_2 , PhSiCl_3 . La formation intermédiaire des germysilanes $\text{Ph}_3\text{SiGeF}_2\text{Cl}$, $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{GeF}_2\text{Cl})_2$ et $\text{PhSi}(\text{GeF}_2\text{Cl})_3$ a pu être prouvée par phénylation du mélange réactionnel.

Dans tous les cas le même type de décomposition a été observé. Le germysilane évolue rapidement avec formation de fluorosilane et de dichlorogermylène.



Notons que cette même réaction effectuée mole à mole ne permet pas d'obtenir le germysilane $\text{Ph}_2\text{ClSiGeF}_2\text{Cl}$ dans des proportions appréciables. La di-insertion avec formation de $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{GeF}_2\text{Cl})_2$ est prépondérante et laisse une partie du Ph_2SiCl_2 inchangé.

Cependant, progressivement, la décomposition par α -élimination du digermysilane formé conduit au diphényldifluorosilane et aux dichloro- et difluorogermylènes. Le difluorogermylène ainsi reformé peut à nouveau réagir sur le diphényldichlorosilane restant. Le bilan réactionnel correspond donc à un échange des halogènes entre le silicium et le germanium



La liaison germanium—chlore présente comparativement à la liaison Si—Cl une réactivité plus faible vis à vis du difluorogermylène.

Le triméthylchlorogermane ne donne aucune réaction apparente avec le difluorogermylène. Cependant par phénylation du mélange réactionnel abandonné 24 h à température ambiante nous avons pu mettre en évidence une faible quantité de digermane (environ 5%). Ce qui permet de conclure à un faible pourcentage d'insertion.

Les phénylchlorogermanes et le tétrachlorogermane se montrent plus réactifs. La réaction conduit aux polygermanes attendus, mais ces derniers présentent une faible stabilité thermique et se décomposent lentement à température ambiante avec formation des fluorogermanes correspondants et du dichlorogermylène.



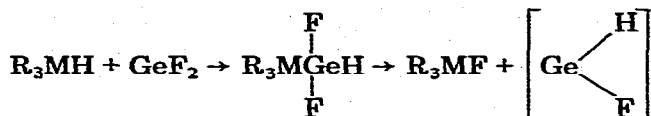
Par contre, aucune quantité notable de stannylgermane n'a pu être mise en évidence dans l'action du difluorogermylène sur le triméthylchlorostannane.

L'ensemble des résultats obtenus dans ces réactions d'insertion sur les liaisons $\geq\text{C}-\text{Cl}$ et $\geq\text{M}(\text{IVB})-\text{Cl}$ ne sont pas cohérents avec les variations d'énergie et de polarisabilité de ces liaisons. Ils peuvent par contre s'interpréter par une instabilité croissante des dérivés à enchaînement $\geq\text{M}-\text{Ge}-\text{Cl}$ dans le sens $\text{M} = \text{C} < \text{Si} < \text{Ge} < \text{Sn}$.

Dans toutes ces réactions, l'étape initiale de l'insertion est vraisemblablement l'attaque électrophile du germylène sur la liaison métal—halogène avec assistance de charge.



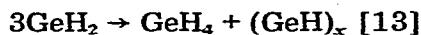
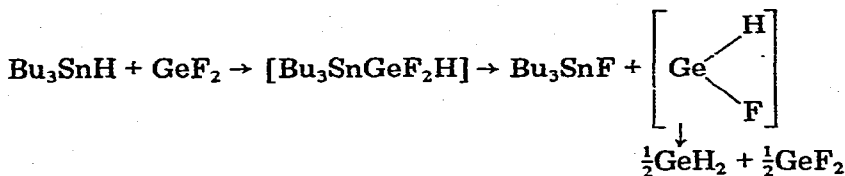
Les dérivés d'insertion du difluorogermylène sur les liaisons M(IVB)—H sont instables à température ambiante et nous n'avons pu mettre en évidence que leurs produits de décomposition issus d'une α -élimination sur l'atome de germanium.



R = Bu, Et; M = Si, Ge, Sn

Rappelons que l'insertion des germylènes non halogénés GeH_2 ou $RGeH$ sur les liaisons germanium—hydrogène de GeH_4 ou $RGeH_3$ aboutit à des digermanes stables [4, 26].

L'action du difluorogermylène sur le tributylstannane conduit à une réaction violente avec formation immédiate de tributylfluoroétain et dégagement de GeH_4 .

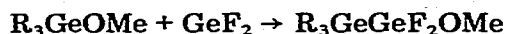


Les triéthyl- et phényl-germanes et le triéthylsilane conduisent par effet thermique au même résultat avec cependant une réactivité décroissante dans le sens $Bu_3SnH > Et_3SiH > Et_3GeH > PhGeH_3$.

Par contre aucune réaction n'a été observée dans les mêmes conditions avec le triphénylgermane Ph_3GeH .

Dans l'hypothèse d'un mécanisme réactionnel semblable à celui proposé pour l'insertion des germylènes sur les liaisons $M-X$ ces résultats peuvent s'interpréter en terme de polarité de la liaison $\equiv M^{\delta+}-H^{\delta-}$ avec un caractère réducteur décroissant dans le sens: $Bu_3SnH > Et_3SiH > Et_3GeH > PhGeH_3$. Par contre, l'apolarité de la liaison $Ge-H$ dans Ph_3GeH expliquerait l'absence de réaction dans ce dernier cas.

Le difluorogermylène se condense, à température ambiante, sur les trialkylméthoxygermanes et conduit aux digermanes correspondants:

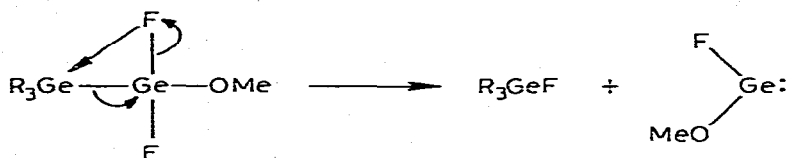


R = Me, Et

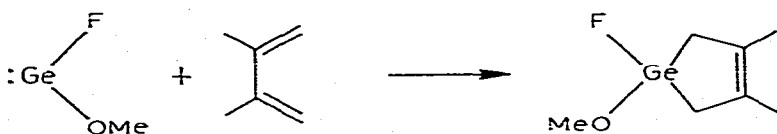
Dans le cas du triméthylméthoxygermane le produit d'insertion a pu être mis en évidence par RMN. On note la disparition presque totale du signal de Me_3GeOMe ($\delta(OMe)$ 3.35s ppm) $\delta(GeCH_3)$ 0.32s ppm et l'apparition des signaux du digermane Me_3GeGeF_2OMe ($\delta(OMe)$ 3.48s ppm $\delta(GeCH_3)$ 0.44s ppm). La réaction est quasi-quantitative.

Ce digermane, stable à température ambiante, ne peut cependant être isolé par fractionnement. Il se décompose thermiquement par α -élimination

avec migration d'un atome de fluor sur le germanium voisin. Cette migration étant facilitée par une coordination préalable du fluor avec les orbitales *d* du métal.

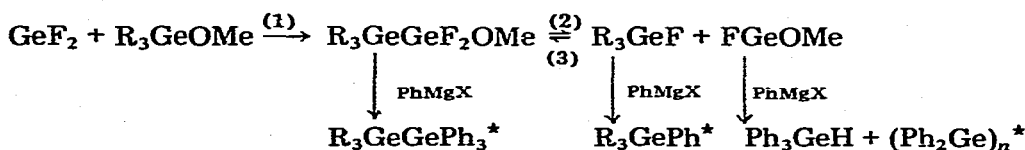


Le fluoroalcoxygermylène formé a été caractérisé par condensation avec le diméthylbutadiène.



Nous avons observé dans l'arylation par PhMgX de ces digermanes $\text{R}_3\text{GeGeF}_2\text{OMe}$ stables à température ambiante, la formation à côté du digermane attendu $\text{Ph}_3\text{GeGeR}_3$ d'une faible proportion de Ph_3GeH et d'une quantité importante de PhGeR_3 .

Étant donné l'absence totale, à la précision de la RMN de dérivés R_3GeF ou R_3GeOMe dans le mélange réactionnel à température ambiante, ces résultats ne peuvent s'interpréter que par une décomposition du digermane $\text{R}_3\text{GeGeF}_2\text{OMe}$ en cours de réaction.

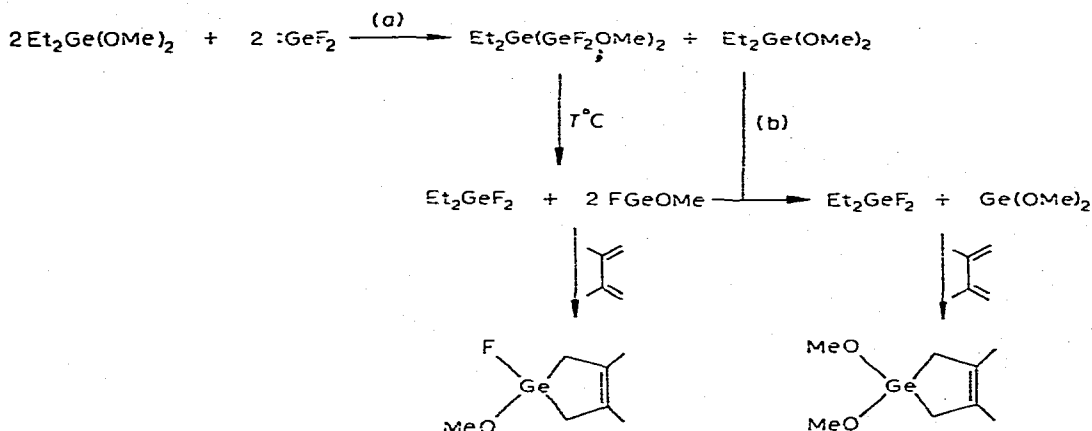


* identifiés après hydrolyse

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 fluorométhoxygermylène formé sur le diène.

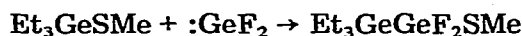
Ces résultats nous ont conduit à émettre l'hypothèse de la non réversibilité de la réaction 1 et d'une réversibilité de la réaction 2 en fonction de la température. Son déplacement selon 2 sous effet thermique ou par action des organomagnésiens expliquerait le faible pourcentage de polygermanes obtenus lors des alcoylations ou arylations des mélanges réactionnels.

Sur les diméthoxygermanes on observe l'insertion simultanée du difluorogermyle dans chacune des liaisons germanium-oxygène avec formation de polyfluorogermane et de fluorométhoxygermylène (réaction a).



Le fluorométhoxygermylène formé dans la réaction a pu être mis en évidence d'une part par cycloaddition sur le diméthylbutadiène et d'autre part par la réaction secondaire b qu'il donne avec le diéthyl-diméthoxygermane présent dans le mélange réactionnel. Cette dernière réaction conduit au diméthoxygermylène mis également en évidence dans la réaction à partir de son dérivé de cycloaddition sur le diméthylbutadiène [14].

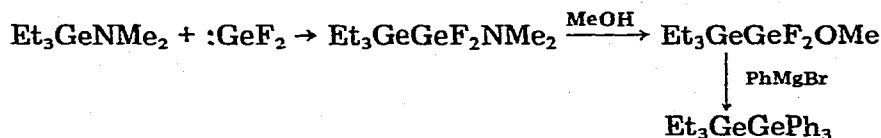
Le difluorogermylène se condense à température ambiante sur le triéthyl-(méthylthio)germane et conduit au digermane correspondant



Le produit d'insertion a pu être mis en évidence par RMN. On note la disparition presque totale du signal de Et_3GeSMe ($\delta(\text{SMe})$ 1.94s ppm) et l'apparition des signaux du digermane $\text{Et}_3\text{GeGeF}_2\text{SMe}$ ($\delta(\text{SMe})$ 2.22s ppm).

Ce digermane, stable à température ambiante, ne peut cependant être isolé par distillation. Il a été caractérisé par arylation (cf. partie expérimentale).

L'insertion, à basse température, du difluorogermylène sur la liaison germanium—azote de la diméthyl(triéthylgermyl)amine conduit transitoirement à un digermane qui a pu être également mis en évidence par méthanolyse puis arylation.

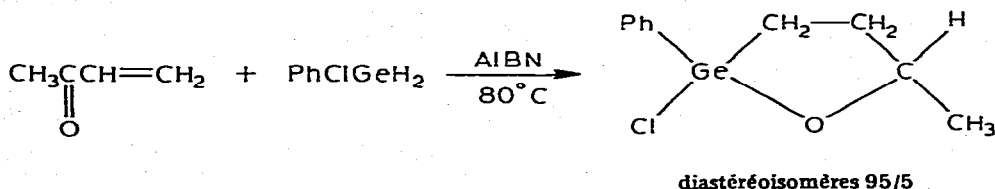


En collaboration avec Couret, Escudié et Redoulès, nous avons pu également observer l'insertion facile du difluorogermylène dans la liaison germanium—phosphore [15, 16].

Nous avons ensuite abordé l'étude de la stéréochimie de ces insertions de germyle dans les liaisons germanium—hétéroélément à partir d'un modèle asymétrique.

Cette étude a été réalisée à partir de l'insertion du difluorogermyle sur la liaison germanium—oxygène du chloro-2 méthyl-5 phényl-2 oxa-1 germa-2 cyclopentane, obtenu par cycloaddition du phénylchlorogermane sur la méthyl-

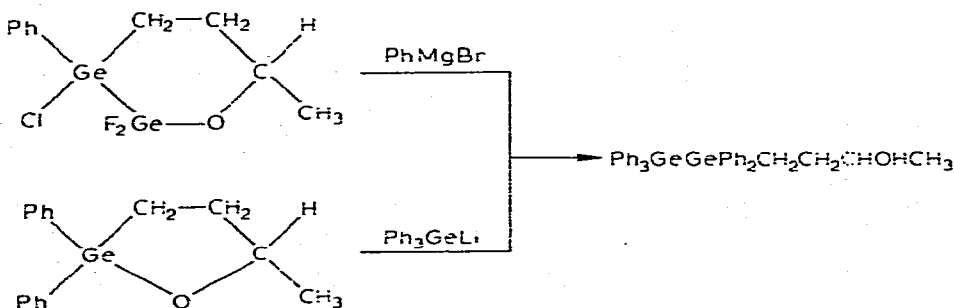
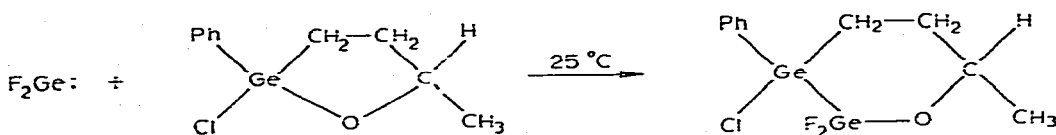
vinylcétone, sous forme d'un mélange de diastéréoisomères en proportion 95/5 [17].



L'insertion du difluorogermylène dans la liaison germanium—oxygène intracyclique de cet oxagermacycloalcane semble stéréospécifique puisque le digermaoxacycloalcane est obtenu sous ses deux formes géométriques dans des proportions identiques (à la précision de la RMN).

L'insertion de GeF_2 sur la liaison germanium—oxygène de ce composé a été d'autre part mise en évidence en RMN, à partir du glissement chimique $\Delta\delta$ des signaux méthyles dans le dérivé d'insertion mais aussi par voie chimique.

La phénylation in situ par PhMgBr du digermaoxacycloalcane nous a permis de mettre en évidence l'alcool digermanié $\text{Ph}_3\text{GeGePh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$ obtenu d'autre part dans l'action du triphénylgermyllithium sur le méthyl-5 diphenyl-2,2 germa-2 oxa-1 cyclopentane [17].

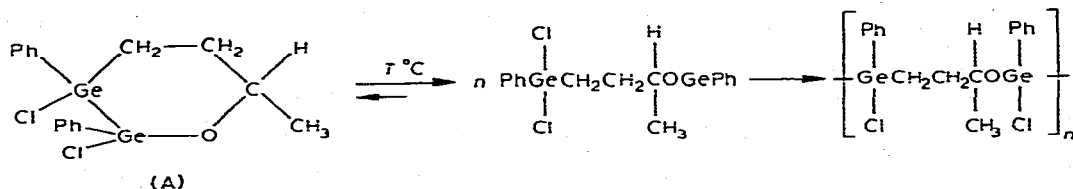


Dans les mêmes conditions l'insertion des phénylfluoro- et phénylchlorogermylènes dans la liaison germanium—oxygène de ce même oxagermacycloalcane conduit à des digermaoxacycloalcanes présentant 4 formes diastéréoisomères dont deux sont prépondérantes (95%) (cf. partie expérimentale).

Il semble donc que dans ce cas également, l'insertion soit stéréospécifique.

Il faut cependant signaler que par effet thermique (100°C) le dérivé A se transforme et présente alors, dans son spectre de RMN un signal méthyle multiplet formé de la superposition de nombreux doublets. Ceci ne peut s'interpréter que par une ouverture thermique du cycle (coupure de la liaison Ge—Ge après processus d' α -élimination) avec, après refroidissement: soit cycloaddition intra-

moléculaire du germylène formé par insertion dans la liaison germanium—chlore conduisant statistiquement à la formation de 4 couples de diastéréoisomères en proportions semblables; soit addition intermoléculaire du même type conduisant à des produits polycondensés. Cette dernière réaction étant vraisemblablement prépondérante.



Dans les mêmes conditions les dérivés fluorés correspondants vraisemblablement plus stables ne conduisent pas aux mêmes réarrangements.

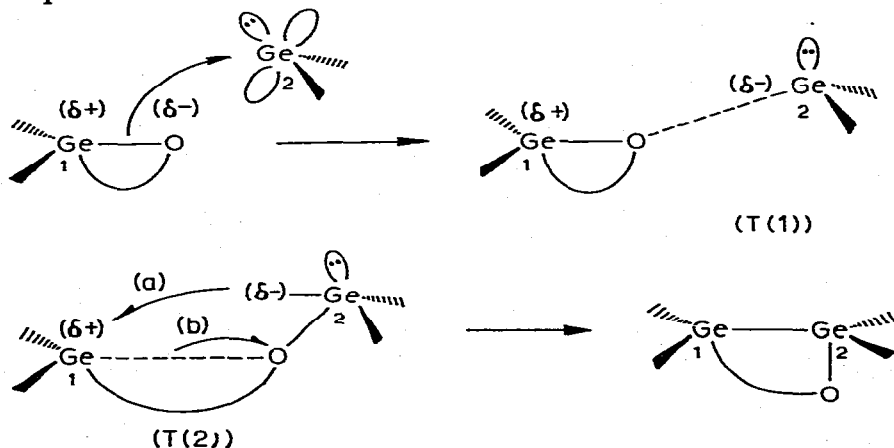
Il semble donc que nous puissions conclure dans tous les cas à une insertion stéréospécifique des germylènes dans la liaison germanium—oxygène comparable aux réactions stéréospécifiques des carbènes sur les liaisons C—H [18] ou Si—C [19].

En accord avec le mécanisme proposé par Nefedov et al. dans le cas de l'insertion du dichlorogermylène dans la liaison $\equiv\text{C}-\text{Cl}$ [20] par comparaison avec le mécanisme des réactions d'insertion stéréospécifiques de carbène à l'état singulet dans la liaison $\equiv\text{C}-\text{H}$ [21] nous pensons que le mécanisme de l'insertion de nos germylènes dans la liaison germanium—oxygène procéderait par plusieurs étapes.

Il y aurait passage par un état de transition (T(1)) issu de l'attaque électrophile du germylène sur la liaison $\equiv\text{Ge}-\text{O}$ avec une certaine assistance de charge, le germanium étant partiellement positif.

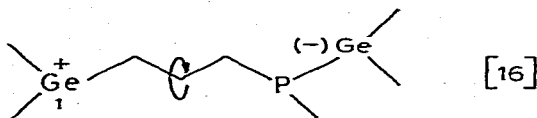
L'évolution de cet état de transition, par transfert électronique [20, 21] conduirait progressivement à une captation partielle de l'oxygène par le germanium 2 (T(2)).

Dans l'état de transition (T(2)) l'attaque du doublet du germanium 2 sur les orbitales vacantes de Ge(1) suivant (a) avec assistance de charge conduirait avant la rupture de la liaison Ge(1)—O dans (T(2)) (b) à une réaction stéréospécifique.



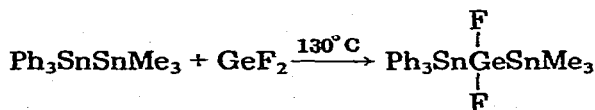
Dans cette hypothèse la non stéréospécificité de l'insertion des germylènes dans la liaison germanium—phosphore [16] pourrait intervenir au niveau de l'intermédiaire réactionnel (T(2)).

La rupture rapide de la liaison Ge(1)—P(b) précéderait alors l'attaque (a) de Ge(2) sur Ge(1) et conduirait par l'intermédiaire d'un ion bipolaire ouvert déjà postulé [16] à une insertion non stéréospécifique.



La stéréospécificité des réactions d'insertion de germylène sur les liaisons germanium—hétéroélément dépendrait alors principalement de la stabilité de l'état de transition T(2), stabilité liée à la nature de l'hétéroatome conditionnant l'énergie des liaisons et la géométrie de l'intermédiaire réactionnel.

Nous avons pu observer également une réaction d'insertion du difluorogermylène sur la liaison étain—étain du triméthyl-1,1,1 triphényl-2,2,2 diétain à 130°C et en présence de HMPT, qui exalte, selon Bulten [22] la réactivité des liaisons métal (IVB)—métal(IVB).



$\delta(\text{CH}_3)$ 0.33s ppm

$\delta(\text{CH}_3)$ 0.21s ppm

Cependant ce dérivé d'insertion qui se forme avec un faible rendement, n'a pu être isolé des produits initiaux, il se décompose thermiquement (cf. partie expérimentale) avec apparition de triméthylfluorostannane Me_3SnF .

Partie expérimentale

Procédures générales d'analyse: Cf. réf. 23.

Réactions d'insertion sur les liaisons C—X

Action du difluorogermylène sur le bromure d'éthyle. Le difluorogermylène en solution dans le dioxane (0.015 mol) et le bromure d'éthyle (1.63 g, 0.015 mol) sont mélangés à température ambiante, puis chauffés au reflux du dioxane (103°C) 6 h environ. Le mélange réactionnel est alors éthylé dans le mélange éther—dioxane par 0.055 mol de EtMgBr et, après hydrolyse conduit à la formation de 0.76 g de tétraéthylgermane (Rdt. 27%) (cf. Tableau 1).

L'action de GeF_2 sur $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ a été réalisée dans des conditions identiques (cf. Tableau 1).

Action du phénylfluorogermylène sur le bromure d'éthyle. Le phénylfluorogermylène [4] en solution dans le toluène (0.015 mol) et le bromure d'éthyle (1.63 g) (0.015 mol) sont mélangés à température ambiante, puis chauffés à 100°C 6 h environ.

Le mélange réactionnel est alors phénylé par 0.045 mole de PhMgBr dans l'éther. Après hydrolyse, la phase organique est analysée en CPV. Résultats:

TABLEAU 1

REACTIONS D'INSERTION DE GeF_2 DANS DIVERSES LIAISONS $\alpha(\text{C}-\text{X}, \text{Si}-\text{Cl}, \text{Ge}-\text{Cl}, \text{Ge}-\text{O}, \text{Ge}-\text{N}, \text{Ge}-\text{S})$

M-X	Proportions molaires relatives	T (°C)	Durée	RMgX	Produits formés (% relatifs)	Polygermanes Rdt. absolu (%)
:GeF ₂	1/1	100	6 h	EtMgBr	Et ₄ Ge (27); Et ₃ GeH (16)	27
:GeF ₂	1/1	100	6 h	EtMgBr	Et ₄ Ge (40); Et ₃ GeH (12)	41
:GeF ₂	1/1	ambiant	30 min	PhMgBr	PhSiMe ₃ (75); Ph ₃ GeH (6); Me ₃ SiGePh ₃ (18)	18
:GeF ₂	1/1	ambiant	1 h	MeMgI	Ph ₃ SiMe (82); Ph ₃ SiGeMe ₃ (16)	16
:GeF ₂	2/1	ambiant	1 h	PhMgBr	Ph ₄ Si (75); Ph ₃ GeH (15); Ph ₂ Si(GePh ₃) ₂ (10)	8
:GeF ₂	1/1	ambiant	4 h	PhMgBr	Me ₃ GePh (85); Ph ₃ GeH (11); Me ₃ GeGePh ₃ (4)	5
:GeF ₂	1/1	ambiant	4 h	EtMgBr	Ph ₃ GeEt (78); Et ₃ GeH (14); Ph ₃ GeGeEt ₃ (5)	5
:GeF ₂	2/1	ambiant	1 h	MeMgI	Ph ₂ GeMe ₂ (97); Ph ₂ MeGeGeMe ₃ (2); Ph ₂ Ge(GeMe ₃) ₂ (1)	
:GeF ₂	3/1	ambiant	1 h	MeMgI	PhGeMe ₃ (84); PhMe ₂ GeGeMe ₃ (6); PhMeGe(GeMe ₃) ₂ (1); Ph ₂ Ge(GeMe ₃) ₃ (9)	
:GeF ₂	1/1	ambiant	1 h	EtMgBr	Et ₄ Ge (77); Et ₃ GeH (6); Et ₃ GeGeEt ₃ (16)	15
:GeF ₂	1/1	ambiant	2 h	PhMgBr	Me ₃ GePh (78); Ph ₃ GeH (12); Me ₃ GeGePh ₃ (10)	11
:GeF ₂	2/1	ambiant	2 h	EtMgBr	Et ₄ Ge (35); Et ₃ GeH (6); Et ₃ GeGeEt ₃ (60)	
:GeF ₂	3/1	ambiant	2 h	MeMgI	PhGeMe ₃ (89); PhMe ₂ GeGeMe ₃ (7); PhMeGe(GeMe ₃) ₂ (2,5); PhGe(GeMe ₃) ₃ (1,5)	
:GeF ₂	1/1	ambiant	4 h	PhMgBr	Et ₃ GePh (78); Et ₃ GeH (14); Et ₃ GeGeEt ₃ (7)	7
:GeF ₂	1/1	ambiant	4 h	PhMgBr	Et ₃ GePh (81); Et ₃ GeH (10); Et ₃ GeGeEt ₃ (8)	8

Ph_3GeEt , Rdt. 17%; Ph_3GeH , Rdt. 14% (% relatif); Ph_3GeEt , 0.83 g, Rdt. 17% (% absolu).

Action du difluorogermylène sur l'éther chlorométhylque. Le difluorogermylène en solution dans le dioxanne (0.040 mol) et l'éther chlorométhylque (3.2 g) (0.040 mol) sont mélangés et conservés 24 h à température ambiante.

Le mélange est alors éthylié par (0.140 mol) de EtMgBr dans l'éther. Après hydrolyse, extraction, la distillation du mélange réactionnel permet d'isoler 0.98 g de triéthyl(méthoxyméthyl)germane $\text{Et}_3\text{GeCH}_2\text{OCH}_3$ (Rdt. 12%) Eb. $108^\circ\text{C}/15\text{ mmHg}$ [11].

Réactions d'insertion sur les liaisons M—X

Action du difluorogermylène sur le triméthylchlorosilane. Le difluorogermylène (0.0035 mol) et le triméthylchlorosilane (0.38 g), (0.0035 mol) sont mélangés à température ambiante. La réaction est exothermique, et on note la formation, quasi-instantanée, d'un précipité blanc.

Les analyses CPV et RMN (cf. partie théorique) montrent la transformation totale de Me_3SiCl en Me_3SiF .

La microanalyse du précipité indique la présence d'un nouveau complexe: GeCl_2 , dioxanne [12]. Analyse: Trouvé: C, 20.99; H, 3.42; Cl, 30.40. $\text{C}_4\text{H}_8\text{GeCl}_2\text{O}_2$ calc.: C, 20.75; H, 3.45; Cl, 30.62%.

Par contre, la phénylation immédiate du mélange réactionnel par 0.013 mol de PhMgBr dans l'éther permet de déceler la présence du germysilane correspondant. $\text{Me}_3\text{SiGePh}_3$ (Rdt. 12%) (cf. Tableau 1).

Action du difluorogermylène sur le diphenyldichlorosilane. Le difluorogermylène et le diphenyldichlorosilane conduisent, dans les mêmes conditions que précédemment, à la formation d'un précipité blanc ($\text{GeCl}_2, \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$).

L'analyse CPV du mélange réactionnel indique la transformation totale de Ph_2SiCl_2 en Ph_2SiF_2 .

Par contre, lorsqu'on ajoute le difluorogermylène mole à mole (0.0035 mol) l'analyse CPV indique: immédiatement: Ph_2SiCl_2 (55%) et Ph_2SiF_2 (45%), 2 jours après: Ph_2SiCl_2 (traces) et Ph_2SiF_2 ($\approx 100\%$).

Dans aucun des deux cas, on ne note la formation du diphenylchlorofluorosilane Ph_2SiFCl (composé stable dans les conditions de la réaction).

La phénylation du mélange réactionnel conduit au digermysilane correspondant $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{GePh}_3)_2$ (cf. Tableau 1).

Action du difluorogermylène sur le phényltrichlorosilane. Le difluorogermylène et le phényltrichlorosilane conduisent, dans les mêmes conditions, à la formation d'un précipité blanc ($\text{GeCl}_2, \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$).

Le mélange est alors phénylé par 0.040 mol de PhMgBr dans l'éther. Après hydrolyse, la concentration de la phase étherée conduit à 0.24 g de $\text{PhSi}(\text{GePh}_3)_3$ (Rdt. 6%).

Les dérivés polymétallés dissymétriques $\text{Me}_3\text{SiGePh}_3$, $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{GePh}_3)_2$, $\text{PhSi}(\text{GePh}_3)_3$ ont été synthétisés par action du triphénylgermyllithium [25] sur le chlorosilane correspondant:

$\text{Me}_3\text{SiGePh}_3$ F. $114-115^\circ\text{C}$. Analyse: Trouvé: C, 66.58; H, 6.12. $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{SiGe}$ calc.: C, 66.91; H, 6.36%.

$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{GePh}_3)_2$ F. $164-166^\circ\text{C}$. Analyse: Trouvé: C, 72.68; H, 4.95. $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{SiGe}_2$ calc.: C, 72.99; H, 5.06%.

$\text{PhSi}(\text{GePh}_3)_3$, F. 216-217°C. Analyse: Trouvé: C, 70.63; H, 4.74. $\text{C}_{60}\text{H}_{50}\text{SiGe}_3$ calc.: C, 70.89; H, 4.91%.

Les dérivés fluorés Me_3SiF , Ph_3SiF , Ph_2SiClF , Ph_2SiF_2 , utilisés comme échantillons chromatographiques, ont été synthétisés par action de l'acide fluorhydrique aqueux sur les dérivés méthoxylés correspondants:



Action du difluorogermylène sur le triméthylchlorogermane. Le difluorogermylène (0.0038 mol) en solution dans le dioxanne et le triméthylchlorogermane (0.58 g) (0.0038 mol) sont mélangés à température ambiante. Le mélange réactionnel, analysé par RMN avant phénylation, montre à $\delta(\text{CH}_3)$ 0.67 ppm (dioxanne) le signal inchangé du triméthylchlorogermane initial.

Après phénylation (0.015 mol de PhMgBr dans l'éther) nous obtenons le digermane correspondant $\text{Ph}_3\text{GeGeMe}_3$ (Rdt. \approx 5%) (cf. Tableau 1).

Dans les mêmes conditions expérimentales, les phénylchlorogermanes Ph_3GeCl , Ph_2GeCl_2 , et PhGeCl_3 ainsi que le tétrachlorogermane GeCl_4 ont été confrontés au difluorogermylène: GeF_2 .

Dans chaque cas, nous avons observé, après 12 h à température ambiante, la formation des fluorogermanes correspondants, et la précipitation de l'éthérate de dichlorogermylène (GeCl_2 , dioxanne). Par alcoylation du mélange réactionnel, nous avons pu mettre en évidence les polygermanes issus de ces réactions d'insertion (cf. Tableau 1).

Action du difluorogermylène sur le triméthylchlorostannane. Le difluorogermylène (0.0038 mol) en solution dans le dioxanne et le triméthylchlorostannane (0.76 g) (0.0038 mol) sont mélangés puis chauffés 2 h à 70°C. Le mélange réactionnel analysé par RMN montre à $\delta(\text{CH}_3)$ 0.60 ppm (dioxanne) le signal inchangé du triméthylchlorostannane. La phénylation du mélange réactionnel n'a pas permis de mettre en évidence le germylstannane $\text{Me}_3\text{SnGePh}_3$.

Réactions d'insertion sur les liaisons M—H

Action du difluorogermylène sur le triéthylsilane. Dans un tube scellé ont été introduits (0.010 mol) de difluorogermylène en solution dans le dioxanne, et 1.16 g (0.010 mol) de triéthylsilane. Aucune réaction apparente n'a lieu à température ambiante. Le mélange réactionnel est chauffé pendant 12 h à 80°C.

L'analyse CPV montre la transformation de Et_3SiH en Et_3SiF dans les proportions: Et_3SiH , 73%; Et_3SiF , 27%.

Un chauffage prolongé conduit à l'apparition d'un dépôt de germanium sur les parois du tube (décomposition du germylène), les pourcentages relatifs en Et_3SiH et Et_3SiF étant sensiblement conservés.

L'analyse par RMN du mélange réactionnel ne montre aucun signal $\delta(\text{Ge—H})$ caractéristique du silylgermane $\text{Et}_3\text{SiGeF}_2\text{H}$ intermédiairement formé.

Action du difluorogermylène sur les trialkylgermanes. Dans les mêmes conditions expérimentales, le difluorogermylène et le triéthylgermane conduisent à la formation de 20% de Et_3GeF . Aucun signal $\delta(\text{F—Ge—H})$ n'est décelé en RMN.

Par contre, aucune réaction n'a été observée dans le cas du triphénylgermane.

Action du difluorogermylène sur le phénylgermane. L'analyse par RMN d'un mélange de difluorogermylène et de phénylgermane, chauffé 12 h à 100°C en tube scellé, montre la formation de phénylfluorogermane: PhGeH_2F , $\delta(\text{GeH})$ 6.08 ppm (dioxanne) dans les proportions: PhGeH_2F , 18%; PhGeH_3 , 82%.

Action du difluorogermylène sur le tributylstannane. Le difluorogermylène (0.0038 mol) en solution dans le dioxanne et le tributylstannane (1.11 g) (0.0038 mol) sont mélangés à température ambiante. La réaction est exothermique, nous observons la formation d'un précipité blanc et un dégagement gazeux.

Le tributylfluorostannane a pu être isolé (Rdt. 59%) Bu_3SnF : F. 215°C [24].

Le germylène HGeF issu de la décomposition du stannylgermane n'a pu être isolé. Instable, sa décomposition conduit, entre autres, à la formation de GeH_4 (cf. partie théorique).

L'analyse par RMN immédiate du mélange réactionnel, montre l'apparition d'un nouveau signal à 3.00 ppm (dioxanne) correspondant au germane GeH_4 formé.

Réactions d'insertion sur les liaisons Ge—O

Action du difluorogermylène sur le triméthylméthoxygermane. Le difluorogermylène (0.010 mol) en solution dans le dioxanne et le triméthylméthoxygermane (0.010 mol) sont mélangés à température ambiante.

L'analyse CPV montre la transformation du triméthylméthoxygermane en triméthylfluorogermane, identifié avec un échantillon de ce produit obtenu par action de l'acide fluorhydrique aqueux sur Me_3GeOMe .

L'analyse par RMN montre, la disparition quasi-totale des signaux du triméthylméthoxygermane, et l'apparition à $\delta(\text{CH}_3)$ 0.44 ppm et à $\delta(\text{OCH}_3)$ 3.48 ppm (dioxanne) des signaux du digermane $\text{F}_2(\text{MeO})\text{GeGeMe}_3$.

L'arylation du mélange réactionnel par PhMgBr (0.045 mol dans l'éther) conduit à la formation du digermane $\text{Me}_3\text{GeGePh}_3$ (cf. Tableau 1).

Par contre l'action du diméthylbutadiène conduit à un nouveau germacyclopentène: au mélange réactionnel sont ajoutés 0.80 g de diméthylbutadiène. Après 1 h de chauffage à 100°C en tube scellé, le mélange est distillé et conduit: à des polymères non identifiés, au triméthylfluorogermane inséparable du dioxanne mais identifié et dosé par CPV (86%), et à 0.58 g de fluoro-1 méthoxy-1 germa-1 cyclopentène-3. Eb. 80°C/10 mmHg (Rdt. 23%). RMN (CCl_4) $\delta(\text{CH}_2) = \delta(\text{CH}_3) = 1.58$ ppm; $\delta(\text{OCH}_3)$ 3.60 ppm. Analyse: Trouvé: C, 40.80; H, 7.41; F, 9.02. $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{GeFO}$ calc.: C, 41.08; H, 6.35; F, 9.27%.

Action du difluorogermylène sur le diéthylméthoxygermane. Dans un tube scellé ont été introduits (0.019 mol) de difluorogermylène en solution dans le dioxanne et 3.85 g (0.019 mol) de diéthylméthoxygermane. Le mélange réactionnel est abandonné à température ambiante pendant 6 h (Apparition d'un précipité jaune). L'analyse par CPV indique la transformation totale de $\text{Et}_2\text{Ge}(\text{OMe})_2$ en Et_2GeF_2 . L'échantillon Et_2GeF_2 a été obtenu par l'action de l'acide fluorhydrique aqueux sur $\text{Et}_2\text{Ge}(\text{OMe})_2$.

Au mélange réactionnel sont alors ajoutés 2.32 g de diméthylbutadiène (excès 20%). Après 1 h de chauffage à 100°C le mélange est distillé et conduit: au diéthyldifluorogermane identifié par CPV, à des polymères et au diméthoxy-1,1

germa-1 cyclopentène-3 [14]. Eb. 110°C/10 mmHg, Rdt. 14%. RMN (CCl₄) $\delta(\text{CH}_3)$ 1.60 ppm; $\delta(\text{CH}_2)$ 1.75 ppm; $\delta(\text{OCH}_3)$ 3.55 ppm.

Action du difluorogermylène sur le triéthylméthylthiogermane. 0.68 g (0.0032 mol) de triéthylméthylthiogermane et 0.0032 mol de difluorogermylène sont mélangés à température ambiante, et abandonnés pendant 4 h. Le dérivé d'insertion a pu être mis en évidence par RMN (cf. partie théorique) et par arylation par 0.010 mol de PhMgBr dans l'éther (cf. Tableau 1).

Action du difluorogermylène sur la diméthyl(triéthylgermyl)amine. 0.66 g (0.0032 mol) de diméthyl(triéthylgermyl)amine et 0.0032 mol de difluorogermylène sont mélangés à basse température (-20°C). L'analyse par RMN ne montre aucun signal pouvant correspondre au digermane.

Au mélange réactionnel est alors ajouté 0.004 mol de méthanol puis 0.020 mol de PhMgBr dans l'éther. Après hydrolyse le digermane Et₃GeGePh₃ a pu être mis en évidence (cf. Tableau 1).

Action du difluorogermylène sur le chloro-2 méthyl-5 phényl-2 oxa-1 germa-2 cyclopentane. Ce composé a été synthétisé par cycloaddition du phénylchlorogermane sur la méthylvinylcétone, et isolé sous ses deux formes géométriques dans les proportions 95%/≈5% selon [17].

Le difluorogermylène (0.0039 mol) et l'oxagermacyclopentane 1.00 g (0.0039 mol) sont mélangés à température ambiante. L'étude RMN montre que le digermaoxacycloalcane est obtenu sous ses deux formes géométriques dans les proportions 95%, 5%. RMN (C₆H₆): oxagermacycloalcane de départ: $\delta(\text{CH}_3)$ 1.35d ppm ≈95%, $\delta(\text{CH}_3)$ 1.15d ppm ≈5%, $J(\text{HC}-\text{CH}_3)$ 6.5 Hz; digermaoxacycloalcane: $\delta(\text{CH}_3)$ 1.20d ppm ≈ 95%, $\delta(\text{CH}_3)$ 1.00d ppm ≈ 5%.

Le mélange réactionnel est ensuite phénylé au sein de l'éther par (0.0120 mol) de PhMgBr. Après hydrolyse, la phase organique est analysée en CPV et indique la présence de l'alcool digermanié, correspondant: Ph₃GeGePh₂CH₂CH₂CHOHCH₃ (Rdt. 28%). Un échantillon pur de Ph₃GeGePh₂CH₂CH₂CHOHCH₃ a été obtenu par action du triphénylgermyllithium [25] sur le diphenyl-1,1 méthyl-3 oxa-2 germa-1 cyclopentane. F. 164-166°C. IR: $\nu(\text{OH})$ 3350 cm⁻¹. RMN (C₆D₆): $\delta(\text{CH}_3)$ 0.86d ppm, $J(\text{CH}_3-\text{CH})$ 6 Hz; $\delta(\text{CH}_2)$ 1.56m ppm, $\delta(\text{CH})$ 3.45m ppm.

Des réactions identiques ont été réalisées à partir du phénylfluorogermylène et du phénylchlorogermylène, mais conduisent par contre, à des digermaoxacycloalcane présentant 4 couples de diastéréoisomères. Les déplacements chimiques ont des valeurs voisines ou identiques dans le cas de PhGeF et PhGeCl. RMN (C₆H₆): $\delta(\text{CH}_3)$ 1.37d ppm 50% + $\delta(\text{CH}_3)$ 1.17d ppm 50% (ensemble ≈95%) et $\delta(\text{CH}_3)$ 1.03d ppm 50% + $\delta(\text{CH}_3)$ 0.83d ppm 50% (ensemble ≈5%). $\delta(\text{CH})$ 3.30-3.70m ppm, $J(\text{HC}-\text{CH}_3)$ 6.5 Hz. Chauffés à 100°C les dérivés d'insertion: difluoro-1,1 phényl-2 chloro-2 méthyl-5 oxa-6 digerma-1,2 et fluoro-1 chloro-2 diphenyl-1,2 méthyl-5 oxa-6 digerma-1,2 cyclohexane paraissent assez stables, par contre le dérivé dichloro-1,2 diphenyl-1,2 méthyl-5 oxa-6 digerma-1,2 cyclohexane présente en RMN un signal méthyle multiplet formé de la superposition de nombreux doublets. RMN (C₆H₆): $\delta(\text{CH}_3)$ 0.80-1.30m ppm, $\delta(\text{CH})$ 3.30m ppm, $\delta(\text{CH})$ 3.60m ppm.

La phénylation du mélange réactionnel a permis comme dans le cas du dérivé d'insertion avec le difluorogermylène de mettre en évidence l'alcool digermanié: Ph₃GeGePh₂CH₂CH₂CHOHCH₃.

Action du difluorogermylène sur le triméthyl-1,1,1 triphényl-2,2,2 diétain.
Le difluorogermylène (0.003 mol) (1 cm³ d'une solution dans le dioxanne à 3 mol/l) est ajouté à une solution de 0.53 g de Ph₃SnSnMe₃ (0.001 mol) dans 10 cm³ de benzène en présence de 0.5 cm³ de HMPT. Le mélange est chauffé en tube scellé à 130°C pendant 15 h.

L'analyse RMN du mélange réactionnel montre l'apparition d'un nouveau signal $\delta(\text{Sn}-\text{CH}_3)$ à côté du signal $\delta(\text{Sn}-\text{CH}_3)$ du dérivé de départ.

La comparaison des intégrations de ces deux signaux conduit aux pourcentages suivantes: Ph₃SnGe(F₂)SnMe₃ 23%, $\delta(\text{SnCH}_3)$ 0.21s ppm et Ph₃SnSnMe₃ 77%, $\delta(\text{SnCH}_3)$ 0.33s ppm.

L'analyse du mélange réactionnel montre la formation de Me₃SnF.

Bibliographie

- 1 W. Kirmse, Carbene chemistry 2nd ed. Academic Press, New-York/London, 1971.
- 2 W.H. Atwel et D.R. Weyenberg, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 485; *Intern. Ed.*, (1969) 469.
- 3 O.M. Nefedov et M.N. Manakov, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 1039; *Intern. Ed.*, (1966) 1021.
- 4 J. Satgé, M. Massol et P. Rivière, *J. Organometal. Chem.*, 56 (1973) 1.
- 5 J.L. Margrave, D. Kenneth, K.G. Sharp et P.N. Wilson, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 26 (1972) 1 et réf. citées.
- 6 C.-S. Liu, Thèse Toronto, 1971.
- 7 C.-S. Liu, J.L. Margrave, J.C. Thompson et P.L. Timms, *Can. J. Chem.*, 50 (1972) 459.
- 8 C.-S. Liu, J.L. Margrave et J.C. Thompson, *Can. J. Chem.*, 50 (1972) 465.
- 9 J. Satgé, P. Rivière et A. Boy, *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, 278 (1974) 1309.
- 10 E.L. Muetterties, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 342.
- 11 M. Massol, J. Barrau, P. Rivière et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, 27 (1971) 30.
- 12 S.P. Kolesnikov, V.I. Shiryaev et O.M. Nefedov, *Izv. Akad. Nauk, SSSR*, (1966) 584.
- 13 M. Lesbre, P. Mazerolles et J. Satgé, *The Organic Compounds of Germanium*, Wiley-Interscience, New-York, N.Y., 1971.
- 14 G. Manuel, Thèse Toulouse, 1970.
- 15 G. Redoules, Thèse 3ème cycle Toulouse, 1974.
- 16 C. Couret, J. Escudie, P. Rivière, J. Satgé et G. Redoules, *J. Organometal. Chem.*, 84 (1975) 191.
- 17 J. Satgé et P. Rivière, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 71.
- 18 S.P. Mc. Manus, *Organic Reactive Intermediates*, Academic Press, New-York/London, 1973 et réf. citées.
- 19 D. Seyferth, H.M. Shih, J. Dubac, P. Mazerolles et B. Serres, *J. Organometal. Chem.*, 50 (1973) 39.
- 20 M. Nefedov, S.P. Kolesnikov, B.L. Perl'mutter et A.I. Ioffe, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 211 (1973) 110.
- 21 R.C. Dobson, D.M. Hayes et R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 6188 et réf. citées.
- 22 E.J. Bulten, H.A. Budding et J.G. Noltes, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) C5.
- 23 P. Rivière, J. Satgé et D. Soula, *J. Organometal. Chem.*, 72 (1974) 329.
- 24 A.K. Sawyer, *Organotin Compounds*, Marcel Dekker Inc., New-York, 1971.
- 25 F. Glockling et K.A. Hooton, *J. Chem. Soc.*, 1 (1963) 849.
- 26 M.D. Sefeik et M.A. Ring, *J. Organometal. Chem.*, 59 (1973) 167.