

Preliminary communication

NOUVELLE SYNTHÈSE DE GERMYLÈNES FONCTIONNELS

P. RIVIERE, M. RIVIERE-BAUDET et J. SATGÉ

*Laboratoire de chimie des Organominéraux, Université Paul Sabatier, 31077 Toulouse (France)*

(Reçu le 16 juin 1975)

Summary

The action of the protonic reagent HY on phenyl(dimethylamino)germylene, hydrochloric acid  $\text{PhGeNMe}_2, \text{HCl}$  is a new synthesis of functional germynes  $\text{PhGeY}$ .

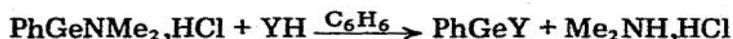
Nous avons déjà décrit une méthode d'obtention de germylènes fonctionnels  $\text{PhGeY}$  ( $\text{Y} = \text{RO}, \text{RS}, \text{R}_2\text{N}, \text{R}_2\text{P}$ ) à partir de polygermanes fonctionnels [1, 2].

Nous décrivons ici une nouvelle méthode de synthèse de ces mêmes espèces divalentes à partir du chlorhydrate de phényl(diméthylamino)germylène  $\text{PhGeNMe}_2, \text{HCl}$  [3].

Cette méthode qui s'appuie sur la facilité de clivage de la liaison  $\text{Ge-N}$  par les dérivés à activité protonique [4] est une méthode plus générale que celle précédemment décrite dans les références 1 et 2.

Le chlorhydrate de phényl(diméthylamino)germylène est obtenu par action directe de la diméthylamine sur le phénylchlorogermylène [5] en milieu benzénique.

L'action de divers composés protiques comme les hydracides, les acides organiques, l'eau, les alcools, les thiols, les amines, les phosphines etc., sur ce chlorhydrate conduit, avec généralement de bons rendements (cf. Tableau 1) aux germylènes fonctionnels correspondants.



$\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OH}, \text{MeO}, \text{EtO}, i\text{-PrO}, t\text{-BuO}, \text{MeS}, i\text{-PrS}, \text{Me}_2\text{N}, \overline{\text{NCH}_2\text{CH}_2}, \overline{\text{NPhPh}}, \text{Et}_2\text{P}, \text{CH}_3\text{CO}, \text{PhCl}_2\text{Ge}$

O

Ces espèces divalentes ont été caractérisées par spectroscopie IR et de RMN ainsi que par voie chimique dans des réactions de cycloaddition avec le diméthyl-

TABLEAU 1  
GERMYLÈNES FONCTIONNELS PhGeY

Germylene	IR (cm <sup>-1</sup> )	RMN, δ (ppm) (C <sub>0</sub> D <sub>6</sub> )	Analyses Trouvée (calc.) (%)				Rdt. (%)
			C	H	N	Cl	
PhGeNMe <sub>2</sub> HCl	—	δ (NMe <sub>2</sub> ) 3.85 s	34.72 (34.98)	1.63 (1.70)	1.82 (1.86)	18.11 (17.20)	~100
PhGeOGePh	ν(Ge—OGe) 840 et 870 d	—	45.18 (45.70)	3.20 (3.17)	—	—	87
PhGeOMe	—	δ (OMe) 3.67 s	—	—	—	—	~100
PhGeO-t-Pr	—	δ (OCH) 4.40 sept δ (CH <sub>3</sub> ) 1.27 d	—	—	—	—	~100
PhGeO-t-Bu	—	δ (CH <sub>3</sub> ) 1.40 s	53.55 (53.00)	6.80 (6.83)	—	—	~100
PhGeSMe	—	δ (SMe) 1.95 s	—	—	—	—	~100
PhGeS-t-Pr	—	δ (CH) 3.32 sept δ (CH <sub>3</sub> ) 1.27 d	49.08 (48.08)	5.52 (5.88)	—	—	~100
PhGeNMe <sub>2</sub>	—	δ (NMe <sub>2</sub> ) 2.74 s	—	—	—	—	57
PhGeNCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	—	δ (NCH <sub>2</sub> ) 1.90 s	—	—	—	—	32
(PhGeNPh <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	ν(Ge—Ge) 293	—	67.12 (67.08)	4.50 (4.71)	4.64 (4.40)	—	72
PhGePEt <sub>2</sub>	—	δ (P—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) 0.80-1.80 m	—	—	—	—	32
PhCl <sub>2</sub> GeGePh	—	—	—	—	—	—	12
PhGeOC(=O)CH <sub>3</sub>	ν(C=O) 1710	δ (CH <sub>3</sub> ) 1.72 s	38.11 (38.95)	4.17 (4.32)	—	—	73

peu stable se polymérise rapidement caractérisé in situ

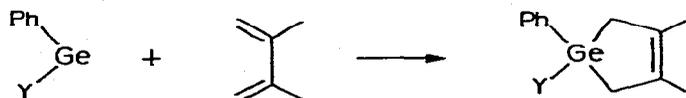
instable caractérisé in situ [7]

TABLEAU 2

GERMACYCLOPENTENES  $\text{PhYGe}(\overline{\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3})$ , DERIVES DE CYCLOADDITION DE GERMYLENES  $\text{PhGeY}$  SUR LE DIMETHYLBUTADIENE

Y	Eb. (°C/mm Hg)	$n_D^{20}$	Rdt. (%)	RMN, $\delta$ (ppm) (TMS)
MeO	126/10	1.5420	42	[2] $\delta(\text{OCH})$ 3.90 sept
i-PrO	145/12	1.5230	10	$\delta(\text{CH}_2) = \delta(\text{CH}_3) = 1.80$ s $\delta(\text{O}-\overset{ }{\text{C}}(\text{CH}_3)_2)$ 1.10 d
t-BuO	167/12	1.5330	$\approx 5$	$\delta(\text{O}\overset{ }{\text{C}}\text{CH}_3)$ 1.20 s $\delta(\text{CH}_2) = \delta(\text{CH}_3) = 1.80$ s (large)
MeS	154/6	1.5852	57	[2]
i-PrS	173/12	1.5585	18	$\delta(\text{S}-\text{CH})$ 2.94 (sept), $\delta(\text{CH}_3)$ 1.74 s (large) $\delta(\text{S}-\overset{ }{\text{C}}-\text{CH}_3)$ 1.25 d, $\delta(\text{CH}_2)$ 1.93 s (large)
$\text{Me}_2\text{N}$	145/10	—	31	[2]
$\overline{\text{NCH}_2\text{CH}_2}$	142/10	—	6	$\delta(\text{CH}_2\text{N})$ 1.60 s $\delta(\text{CH}_2) = \delta(\text{CH}_3) = 1.70$ s (large)
$\text{Et}_2\text{P}$	183/12	—	17	[2]
$\text{PhMe}_2\text{GeGe}(\text{Ph})$	125/0.1	1.5873	15	[7]
$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{O}$	162/12	1.5380	22	$\delta(\text{CH}_3\text{CO})$ 1.90 s $\delta(\text{CH}_2)$ 2.04s (large) $\delta(\text{CH}_3)$ 1.63s (large)

butadiène [6] ou dans des réactions d'addition oxydante avec le diméthyl disulfure. Les caractéristiques physiques sont rassemblés dans le Tableau 2.



Les résultats de l'addition oxydante de germylènes sur le diméthylsulfure sont rapportés dans le Tableau 3.

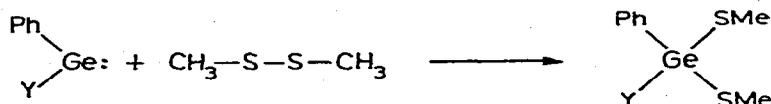


TABLEAU 3

ADDITION OXYDANTE DE GERMYLENES SUR LE DIMETHYLDISULFURE

Y	Produits formés identifiés après chauffage des réactifs 6h à 100 °C
O	$\text{Ph}(\text{MeS})_2\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}(\text{SMe})_2\text{Ph}$ (24%) <sup>a</sup> $\delta(\text{SMe})$ 1.44 s ppm $\text{PhGe}(\text{SMe})_3$ (76%) [8]
i-PrS	$\text{Ph}(\text{MeS})_2\text{GeS-i-Pr}$ (72%) Eb. 159/10 mm Hg, $\delta(\text{CHS})$ 3.20 sept ppm $n_D^{20}$ 1.6123, $\delta(\text{CH}_3\text{S})$ 1.32 d ppm $\text{PhGe}(\text{SMe})_3$ (28%) [8] $\text{PhGe}(\text{S-i-Pr})_3$

<sup>a</sup> Thermiquement instable.

**Bibliographie**

- 1 P. Rivière, J. Satgé, G. Dousse, M. Rivière-Baudet et C. Couret, *J. Organometal. Chem.*, 72 (1974) 339.
- 2 P. Rivière, J. Satgé et D. Soula, *J. Organometal. Chem.*, 72 (1974) 329.
- 3 P. Rivière, J. Satgé, M. Rivière-Baudet et A. Boy, *Bull. Soc. Chim.*, (1974) 68.
- 4 M. Lesbre, P. Mazerolles, J. Satgé, *The Organic Compounds of Germanium*, Wiley, New York, 1971, Chap. VIII.
- 5 P. Rivière et J. Satgé, *Syn. Inorg. Métalorg. Chem.*, 1 (1971) 13.
- 6 J. Satgé, M. Massol et P. Rivière, *J. Organometal. Chem.*, 56 (1973) 1.
- 7 P. Rivière, J. Satgé et D. Soula, *J. Organometal. Chem.*, 63 (1973) 167.
- 8 P. Rivière, G. Dousse et J. Satgé, *Syn. React. Inorg. Metalorg. Chem.*, 4 (1974) 281.