

## Preliminary communication

### Nouvelles espèces divalentes du germanium

J. SATGÉ et G. DOUSSE

*Laboratoire de Chimie des Organominéraux, Université Paul Sabatier, 31077 Toulouse – Cédex (France)*

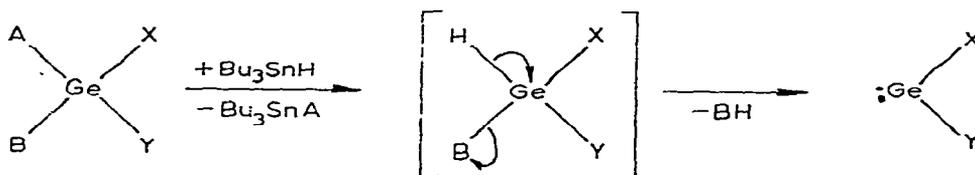
(Reçu le 10 juillet 1973)

#### SUMMARY

New organogermanium(II) intermediates are characterised from various acyclic and cyclic alkoxyhalogermanes after tributylstannane reduction and  $\alpha$ -elimination on the germanium.

Dans le cadre de l'étude entreprise au laboratoire sur les germylènes, intermédiaires organiques du germanium bivalent<sup>1</sup>, nous rapportons brièvement ici les synthèses de nouvelles espèces symétriques et mixtes  $\text{Ge} \begin{smallmatrix} \text{X} \\ \text{Y} \end{smallmatrix}$  ( $\text{X} = \text{Y} = \text{OR}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{Y} = \text{OR}$ ;  $\text{X} = \text{Y} = \text{NR}'_2$ ) ou cycliques:  $\text{Ge} \begin{smallmatrix} \text{X} \\ \text{Y} \end{smallmatrix}$  ( $\text{X} = \text{Y} = \text{O}$ ;  $\text{X} = \text{O}, \text{Y} = \text{S}$ ;  $\text{X} = \text{Y} = \text{S}$ ;  $\text{X} = \text{Y} = \text{NR}'$ ).

La méthode générale de synthèse de ces germylènes qui fait intervenir une  $\alpha$ -élimination sur l'atome de germanium est la suivante:



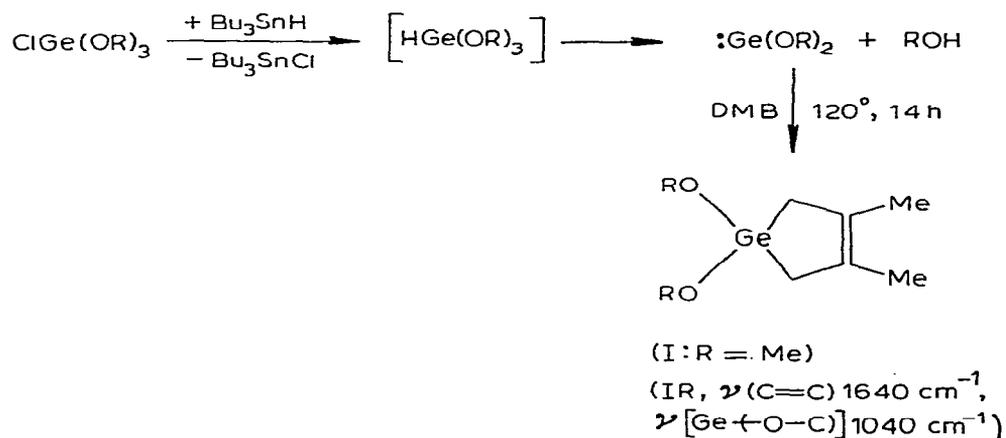
A = halogène (Cl, Br), B = OR (généralement) ou  $\text{NR}_2$

Toutes les réactions ont lieu en solution benzénique, et en tube scellé.

La réduction d'une liaison germanium-halogène par  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ , en quantité stoechiométrique, conduit à un hydrure germanié instable dont la décomposition conduit

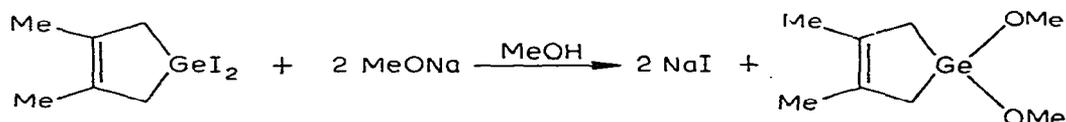
à un germylène caractérisé par condensation sur le diméthylbutadiène\*.

La synthèse des dialcoxygermylènes procède par les étapes suivantes:



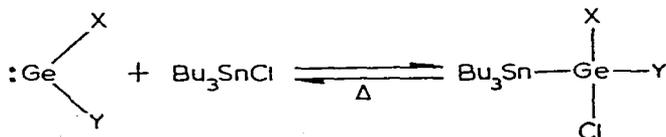
À la température ordinaire, la réduction de la liaison Ge-Cl intervient seule (à l'exclusion de la réduction de la liaison Ge-O).

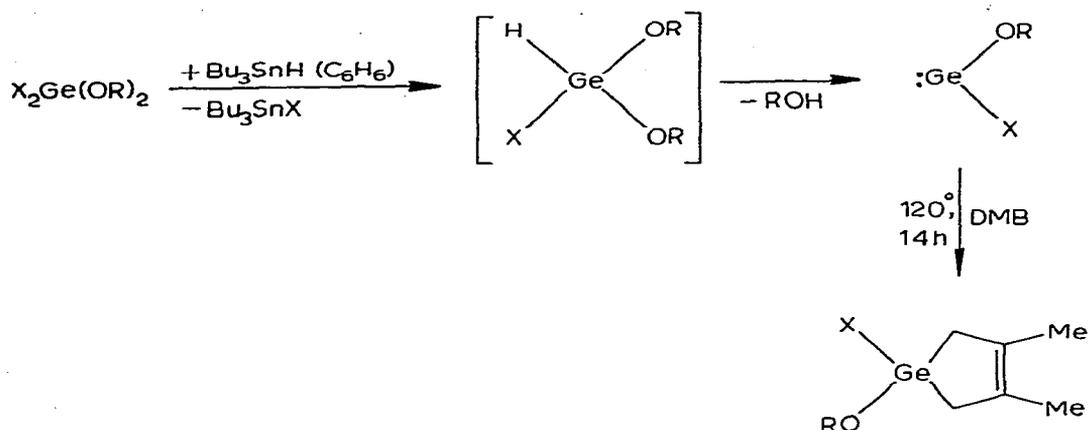
Le dérivé de condensation obtenu s'est révélé identique à celui déjà décrit par Manuel<sup>3</sup>.



Les halogénoalcoxygermylènes sont obtenus par une réaction du même type, à partir des dichloro ou dibromodialcoxygermanes (préparés selon réf. 2).

\*Le germylène formé s'insère partiellement sur la liaison Sn-Cl avec formation de germylstannane instable qui se décompose thermiquement en redonnant les produits de départ.





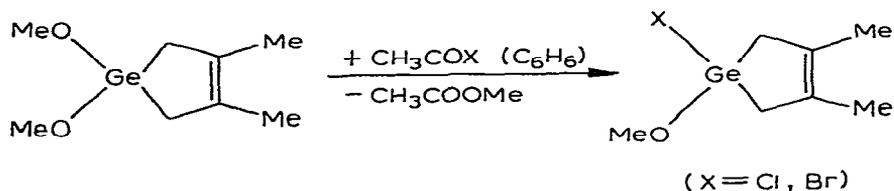
(II: X = Cl, R = Me)

( $\nu(\text{C}=\text{C})$  1645  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu[\text{Ge}(\text{O}-\text{C})]$  1052  $\text{cm}^{-1}$ )

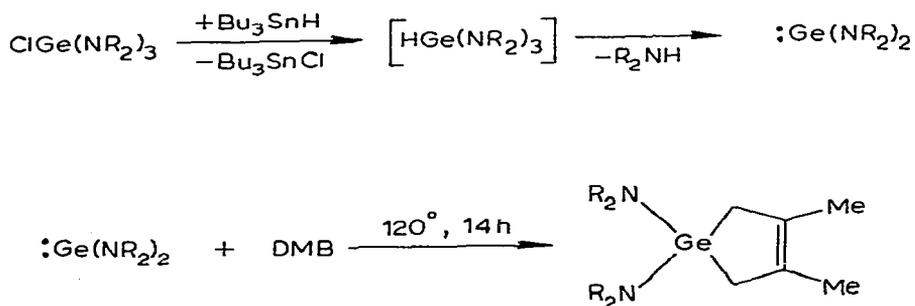
(III: X = Br, R = Me)

( $\nu(\text{C}=\text{C})$  1645  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu[\text{Ge}(\text{O}-\text{C})]$  1050  $\text{cm}^{-1}$ )

Les dérivés obtenus sont identiques à ceux synthétisés par la voie suivante:

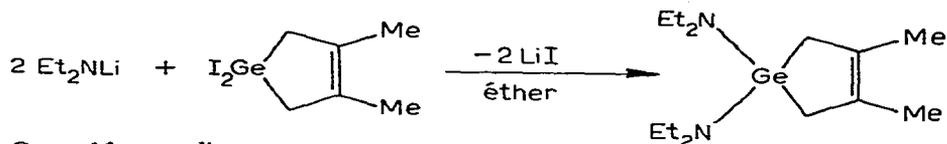


Les bis(dialcoylamino)germylènes (IV) sont caractérisés après réduction d'halogénotris(dialcoylamino)germanes (ces derniers préparés selon réf. 4) par le tributylstannane, en présence de diméthylbutadiène.



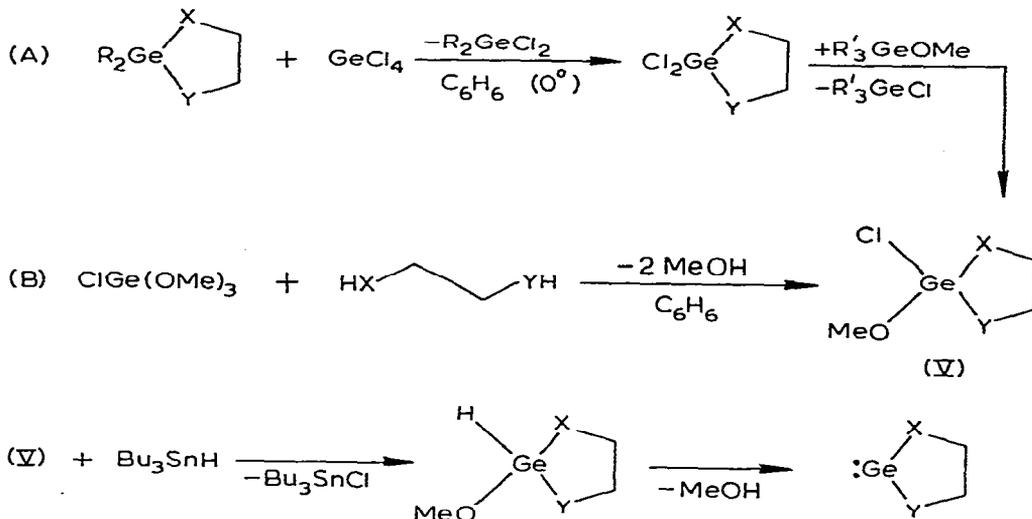
(R = Et; IR:  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1635  $\text{cm}^{-1}$ )

Ce produit est identique au dérivé obtenu par réaction d'aminométtallation:



### Germylènes cycliques

Les méthodes de synthèse sont les suivantes



Dans le cas où  $\text{X} = \text{Y} = \text{O}$ , après réduction de (V) par le tributylstannane le germylène cyclique  $\text{:Ge} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$  (VI) est caractérisé par condensation sur le diméthylbutadiène avec des rendements de 36% (méthode A) et 75% (méthode B).

Le faible rendement observé par la voie A découle de l'instabilité du dichlorure intermédiaire qui se symétrise par redistribution sous effet thermique

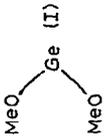
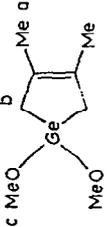
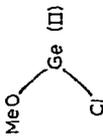
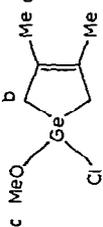
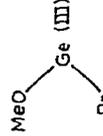
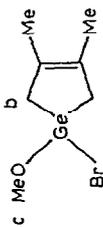
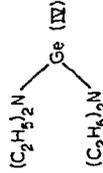
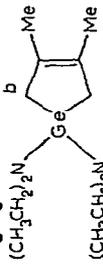
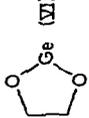
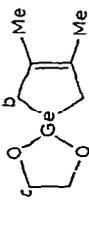


Dans les cas des autres germylènes cycliques ( $\text{X} = \text{O}$ ,  $\text{Y} = \text{S}$  (VII);  $\text{X} = \text{Y} = \text{S}$  (VIII);  $\text{X} = \text{Y} = \text{NMe}$  (IX)) c'est la voie B qui donne aussi les meilleurs résultats mais les rendements en germylènes (calculés après condensation sur le diméthylbutadiène) restent relativement faibles de l'ordre de 10 à 20% (cf. Tableau 1).

Une autre voie d'accès à tous les germylènes décrits passe par la "réduction" de la liaison Ge-O par le tributylstannane.

(pour la suite voir p. C32)

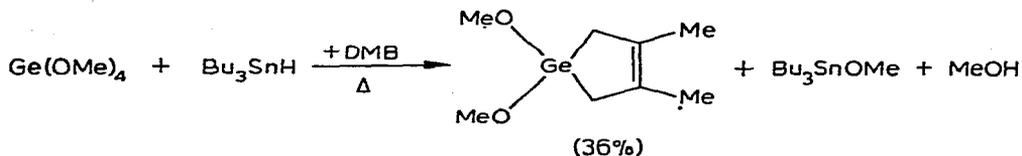
TABLEAU I

Espèces du Ge <sup>II</sup>	Produits <sup>a</sup>	E <sub>b</sub> (°C/mm)	<sup>20</sup> n <sub>D</sub>	RMN (en 10 <sup>-6</sup> réf. TMS)				Rendements <sup>b</sup> (%)
				δ <sub>a</sub>	δ <sub>b</sub>	δ <sub>c</sub>	δ <sub>d</sub>	
		102/18	1.4747	1.78 m,	1.60 m,	3.55 s <sup>c</sup>	38	
		88/10	1.4931	1.80 m,	2.20 m,	3.66 s <sup>c</sup>	46	
		104/10	-	1.76 m,	2.15 m,	3.64 s <sup>c</sup>	18	
		88-95/0.4	1.4907	1.50-1.80 m,	2.95 quart,	1.03 t <sup>d</sup> <i>J</i> <sub>c-d</sub> 7 Hz	65	
		96/0.04	-	1.66 m,	3.86 s <sup>d</sup>	75		

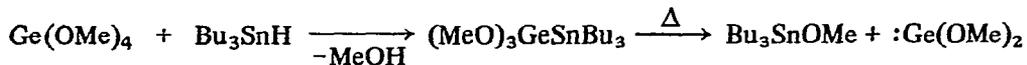
(VII)							
(VIII)							
(IX)							
(X)							
(XI)							

<sup>a</sup>Produit de condensation de l'espèce Ge<sup>II</sup> sur le diméthylbutadiène (DMB).

<sup>b</sup>Rendements en produit de condensation sur DMB. <sup>c</sup>Solvant CCl<sub>4</sub>. <sup>d</sup>Solvant C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.



On peut envisager dans ce cas soit la réaction de réduction directe soit une réaction d'hydrostannylation avec passage par le germylstannane qui se décomposerait par  $\alpha$ -élimination.



Cette méthode est cependant difficilement applicable à l'obtention de germylènes cycliques par suite de la redistribution rapide des dérivés diméthoxylés cycliques dans les conditions thermiques de la réaction (120°)



L'utilisation de toutes ces espèces divalentes en synthèse organométallique, par insertion sur diverses liaisons de types  $\sigma$  et  $\pi$ , est actuellement à l'étude. Ces résultats seront publiés dans un prochain mémoire.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. Satgé, M. Massol et P. Rivière, *J. Organometal. Chem.*, 56 (1973) 1.
- 2 A.N. Sara et K. Taugböl, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32 (1970) 3199.
- 3 G. Manuel, *Thèse Toulouse*, 1971.
- 4 S. Rejhon, J. Hetflejš, M. Jakoubková et V. Chvalovský, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 37 (1972) 3054.
- 5 R.C. Mehrotra et G. Chandra, *J. Chem. Soc. (C)*, 5 (1963) 2804.