

Preliminary communication

SUR QUELQUES ASPECTS DE LA REACTIVITE DE GERMYLENES FONCTIONNELS

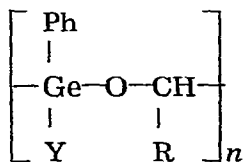
P. RIVIÈRE, M. RIVIÈRE-BAUDET et J. SATGÉ

Laboratoire de chimie des organominéraux, Université Paul Sabatier, 31077 Toulouse Cédex (France)

(Reçu le 5 juillet 1975)

Summary

Electrophilic addition of functional germylenes PhGeY ($\text{Y} = \text{OR}, \text{SR}$) on the carbonyl group of aldehydes leads to germanium(IV) oligomers of the structure:

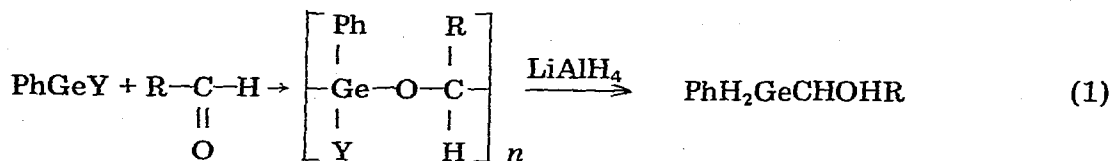


In the case of phenylamino- and phenylphosphino-germylenes ($\text{Y} = \text{NR}_2, \text{PR}_2$) besides the same electrophilic addition an insertion reaction of a carbonyl group onto the Ge---Y bond is observed with formation of new phenylalkoxy-germylenes.

Quelques réactions de condensation de germylènes sur des dérivés carbonylés ont été citées dans la littérature [1]. L'action de GeCl_2 , dioxanne sur les cétones conduit à la crotonisation et à des produits de condensation identiques à ceux obtenus par action sur les mêmes cétones de $\text{HGeCl}_3 \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{GeCl}_2$ [2-6]. Le même type de réaction est observé avec GeBr_2 [7]. Dans l'action de HGeCl_3 sur le formaldéhyde l'addition de GeCl_2 sur le groupement carbonyle est postulée [8].

Nous avons récemment observé des additions électrophiles des difluoro-germylènes et phénylhalogénogermylène PhGeX ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) sur des dérivés carbonylés [9] avec formation d'oligomères germaniés de structure $\left[\text{---Ge---O---C---} \right]_n$

Le même type de réaction a été observé dans l'action des phénylalkoxy et phénylalkoylthiogermylènes sur les aldéhydes:



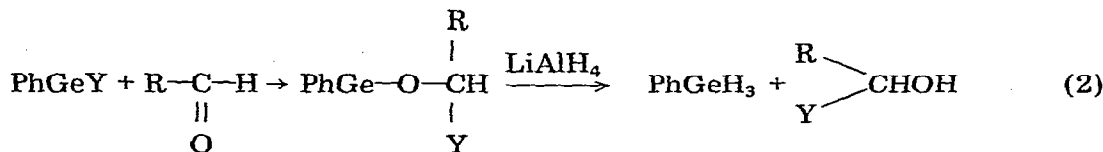
R = *i*-Pr, Y = MeO: $\delta(\text{OCH}) = 4.20$ ppm (d), $J = 5.5$ Hz

R = *i*-Pr, Y = MeS: $\delta(\text{OCH}) = 4.10$ ppm (d), $J = 5.5$ Hz

Les phénylphosphino et phénylaminogermylènes conduisent par contre à deux réactions compétitives:

(1) l'addition électrophile du germylène sur le groupement carbonyle avec formation d'un oligomère de type A (réaction 1).

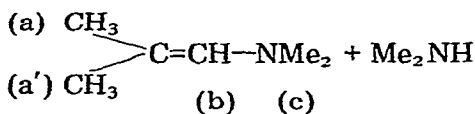
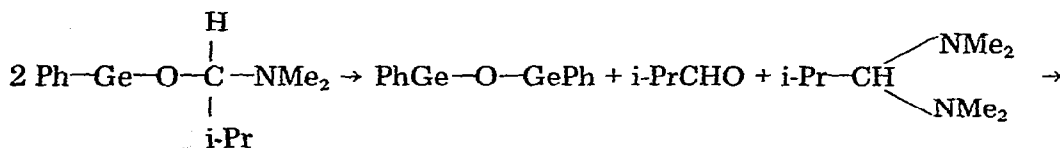
(2) l'insertion classique de l'aldéhyde dans la liaison germanium—azote [10, 11] ou germanium—phosphore [12,13] avec formation d'un nouveau germylène fonctionnel (réaction 2).



(B)

Les contributions relatives des deux réactions ont été déterminées après réduction par LiAlH₄. L'oligomère conduit à un alcool α -germanié. Le produit d'insertion au phénylgermane: Y = PEt₂: A = 35%, B = 65%; Y = NMe₂: A = 8%, B = 92%.

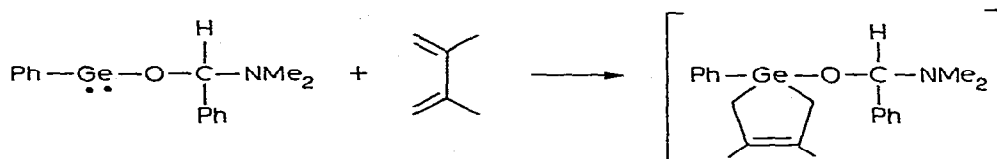
Le germylène issu de l'insertion de l'aldéhyde sur la liaison germanium—azote du phényldiméthylaminogermylène présente l'instabilité et le mode de décomposition de tous les dérivés d'insertion des dérivés carbonylés sur les germylamines [10,11]. Il conduit par redistribution intermoléculaire, au bis(phénylgermylène) oxyde et à un aminal instable. Ce dernier se décompose en énamine.



(b) (c)

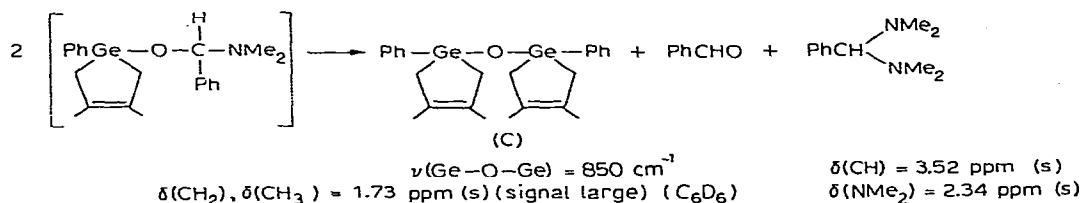
$\delta_a = 1.57$ (d), $\delta_{a'} = 1.73$ (s), $\delta_b = 5.30$ (m), $\delta_c = 2.27$ ppm (s), $J_{ab} = 0.75$ Hz

La formation du produit d'insertion a pu cependant être observée, par RMN, dans le cas du benzaldéhyde et le nouveau germylène obtenu piégé par cycloaddition sur diméthylbutadiène.



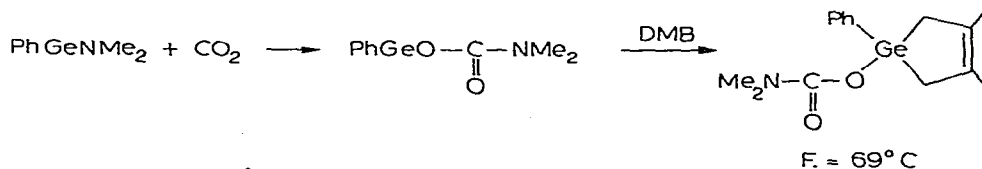
$\delta(\text{OCH}) = 4.67 \text{ (s)}$, $\delta(\text{NMe}_2) = 2.25 \text{ ppm (s)}$ (C_6D_6)

La décomposition de l'adduit conduit alors par décomposition intermoléculaire classique à l'oxyde germanié et à un aminal qui dans ce cas est stable et peut être isolé [10,11].



Soulignons ici que l'oxyde C obtenu ne peut provenir d'une dicycloaddition secondaire du bis(phénylgermylène) oxyde sur le diméthylbutadiène. En effet ce germylène se montre totalement inactif vis-à-vis des diènes.

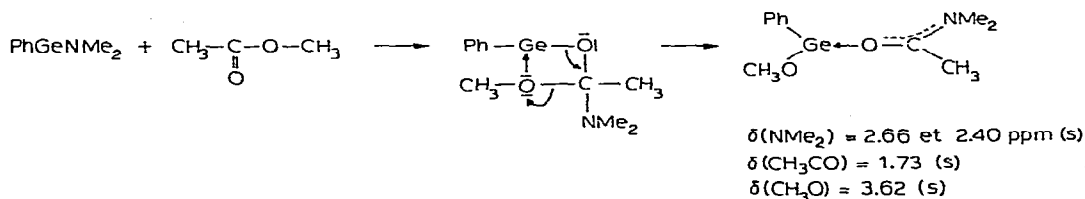
L'insertion du gaz carbonique CO_2 sur la liaison $\text{Ge}-\text{N}$ des aminogermylènes conduit à des amidogermylènes stables à température ambiante.



$\nu(\text{C}=\text{O}) = 1655 \text{ cm}^{-1}$

$\delta(\text{NMe}_2) = 2.64 \text{ et } 2.37 \text{ ppm (s)}$, $\delta(\text{CH}_3\text{N}) = 2.65 \text{ ppm (s)}$, $\delta(\text{CH}_2) = 2.06 \text{ ppm (s)}$
 $\delta(\text{CH}_3) = 1.67 \text{ ppm (s)}$

Dans l'action des esters sur les aminogermylènes l'adduit formé est instable [14] et conduit par transfert cyclique concerté au phénylméthoxygermylène complexé par l'acétamide formé.



Des complexes de ce type ont été obtenus dans l'action directe des germylènes PhGeOR sur les amides [15].

Bibliographie

- 1 J. Satgé, M. Massol et P. Rivière, *J. Organometal. Chem.*, 56 (1973) 1.
- 2 O.M. Nefedow, S.P. Kolesnikov et B.L. Perlmutter, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 617. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 6 (1967) 628.
- 3 S.P. Kolesnikov, B.L. Perlmutter et O.M. Nefedow, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 180 (1968) 112.
- 4 V.F. Mironov, T.K. Gar, V.Z. Anisimova et E.M. Berliner, *Zh. Obshch. Khim.*, 37 (1967) 2323.
- 5 S.P. Kolesnikov et O.M. Nefedov, *Zh. Obshch. Khim.*, 37 (1967) 746.
- 6 T.K. Gar et V.F. Mironov, *Zh. Obshch. Khim.*, 36 (1966) 1709.
- 7 M.D. Curtiss et P. Wolber, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 431.
- 8 V.F. Mironov, E.M. Berliner et T.K. Gar, *Zh. Obshch. Khim.*, 39 (1969) 2701.
- 9 P. Rivière, J. Satgé et A. Castel, résultats non publiés; A. Castel, Thèse de 3ème cycle Toulouse, 1974.
- 10 M. Rivière-Baudet et J. Satgé, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 89 (1972) 1281.
- 11 M. Rivière-Baudet et J. Satgé, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 94 (1975) 19.
- 12 J. Satgé et C. Couret, *C.R.Acad. Sci. C*, 267 (1968) 173.
- 13 J. Satgé, C. Couret et J. Escudic, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 633.
- 14 J. Satgé et M. Rivière-Baudet, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 94 (1975) 22.
- 15 P. Rivière et J. Satgé, *C.R.Acad.Sci.*, 1975 (sous presse).