

GERMYLGERMYLÈNES: NOUVEAUX INTERMÉDIAIRES ORGANIQUES DU GERMANIUM DIVALENT

PIERRE RIVIÈRE, JACQUES SATGÉ et DANIEL SOULA

Laboratoire de Chimie des Organominéreaux, Université Paul Sabatier 118, route de Narbonne, 31077 - Toulouse (France)

(Reçu le 25 avril 1973)

SUMMARY

The phenyl(phenyldichlorogermyl)germylene $\text{Ph}(\text{PhCl}_2\text{Ge})\text{Ge}:$ and phenyl(phenyldimethoxygermyl)germylene $\text{Ph}[\text{Ph}(\text{MeO})_2\text{Ge}]\text{Ge}:$ have been characterized while decomposing the trigermanes $\text{PhX}_2\text{GeGe}(\text{X})(\text{Ph})\text{GeX}_2\text{Ph}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ or MeO) by α -elimination, and condensation with dimethylbutadiene with formation of germylgermacyclopentenes.

The photolysis of tetragermanes $(\text{PhX}_2\text{Ge})_3\text{GePh}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ or Me) leads respectively to the germylgermylenes $\text{Ph}(\text{PhCl}_2\text{Ge})\text{Ge}:$ and $\text{Ph}(\text{PhMe}_2\text{Ge})\text{Ge}:$. This latter compound has been also characterized by photolysis of the mercury(II) derivative: $[(\text{PhMe}_2\text{Ge})\text{Ge}(\text{Ph})\text{Hg}]_n$.

RÉSUMÉ

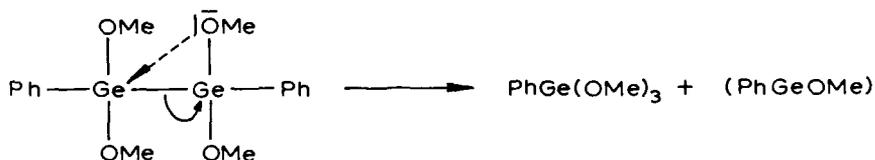
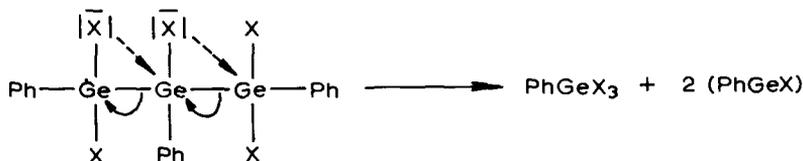
Les phényl(phényldichlorogermyl)germylène $\text{Ph}(\text{PhCl}_2\text{Ge})\text{Ge}:$ et phényl(phényldiméthoxygermyl)germylène $\text{Ph}[\text{Ph}(\text{MeO})_2\text{Ge}]\text{Ge}:$ ont été caractérisés dans la décomposition par α -élimination des trigermanes $\text{PhX}_2\text{GeGe}(\text{X})(\text{Ph})\text{GeX}_2\text{Ph}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ ou MeO), et par condensation sur le diméthylbutadiène avec formation de germylgermacyclopentènes. La photolyse des tetragermanes $(\text{PhX}_2\text{Ge})_3\text{GePh}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ ou Me) conduit respectivement aux germylgermylènes $\text{Ph}(\text{PhCl}_2\text{Ge})\text{Ge}:$ et $\text{Ph}(\text{PhMe}_2\text{Ge})\text{Ge}:$. Ce dernier dérivé a été également caractérisé dans la photolyse du dérivé mercurique: $[(\text{PhMe}_2\text{Ge})\text{Ge}(\text{Ph})\text{Hg}]_n$.

INTRODUCTION

Aucun germylène à liaison Ge-Ge n'a été décrit dans la littérature. La formation intermédiaire de $(\text{Ph}_3\text{Ge})_2\text{Ge}:$ et $(\text{Et}_3\text{Ge})_2\text{Ge}:$ a été postulée dans l'action de Ph_3GeLi^1 ou $\text{Et}_3\text{GeLi}^{2,3}$ sur GeI_2 qui conduit finalement aux tris(triorganogermyl)germanes



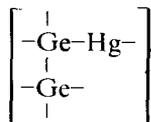
Nous avons décrit et étudié dans de précédentes publications divers organo(halogéno)hydropolygermanes⁴⁻⁸ et organométhoxydigermanes⁶. La formation de germylènes lors de leur décomposition peut s'expliquer par un mécanisme d' α -élimination au niveau des atomes de germanium



Dans le cas des polygermanes (tri et tetra) les éliminations sur les atomes du germanium peuvent être simultanées ou successives et dans ce dernier cas conduire transitoirement à des germylgermylènes.

Nous nous sommes proposés dans ce mémoire d'approfondir ces mécanismes et de mettre en évidence la formation de nouveaux germylgermylènes dans ces dernières réactions.

Cette étude nous a conduit à mettre au point diverses autres méthodes de synthèse de germylgermylènes telles que la photolyse de tetragermanes ramifiés ou de dérivés à enchaînement

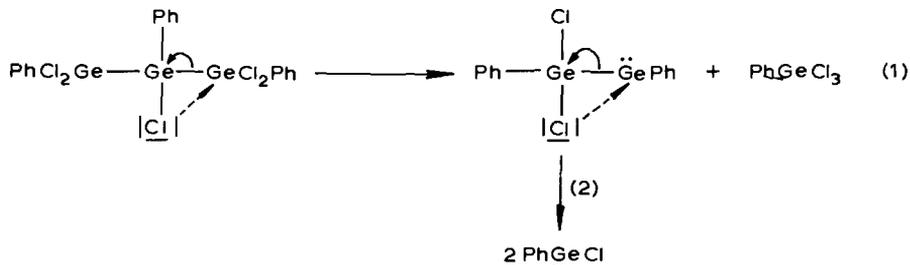


RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Dans l'étude de la décomposition thermique d'organopolygermanes des types $\text{Ph(X)}_2\text{GeGe(X)}_2\text{Ph}$, $(\text{PhX}_2\text{Ge})_2\text{GeXPh}$, $(\text{PhX}_2\text{Ge})_3\text{GePh}$, nous avons pu montrer que seuls les groupements X renfermant un hétéroatome porteur de paires libres sont susceptibles de conduire à une décomposition par mécanisme d' α -élimination (par ex.: $X = \text{halogène, MeO, MeS, Me}_2\text{N, Et}_2\text{P}$)⁴⁻⁹.

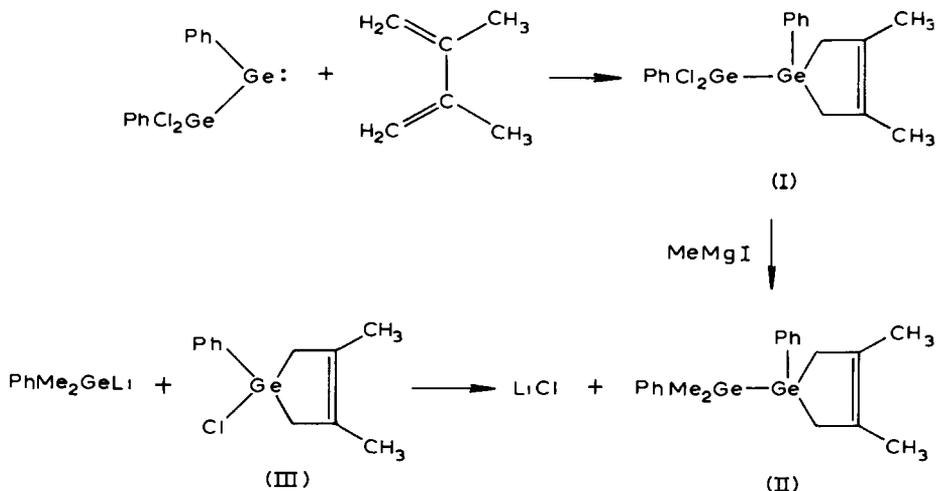
Dans les mêmes conditions expérimentales les phénylhydro-, phénylcoylhydro- et phénylcoylpolygermanes ($X = \text{H,R}$) ne subissent pas de décomposition du même type^{4,5,7}.

Nous pensons donc que cette α -élimination s'amorcerait dans le cas du trigermane par coordination préalable de l'hétéroatome porté par l'atome de germanium central avec un atome de germanium voisin



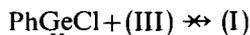
Nous avons pu confirmer cette hypothèse en mettant en évidence le germylène à liaison Ge-Ge formé intermédiairement dans la réaction.

Cette α -décomposition étudiée en présence de diméthylbutadiène conduit, par cycloaddition, à un germylgermacyclopentène. Nous avons pu identifier ce dérivé, après méthylation de ses liaisons Ge-Cl, et par comparaison à un échantillon de produit pur obtenu par action du phényldiméthylgermyllithium sur le phényl-1 chloro-1 diméthyl-3,4 germa-1 cyclopentène-3 (dérivé de condensation de PhGeCl sur le diméthylbutadiène)

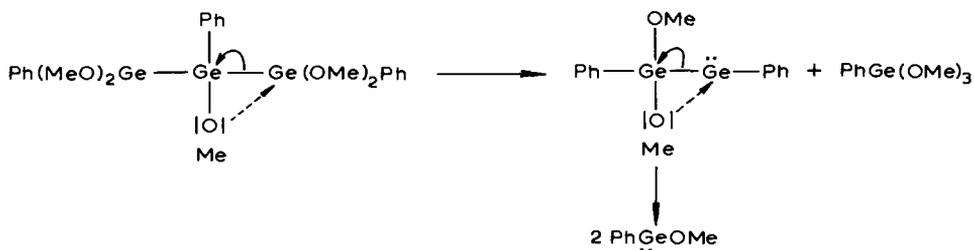


Le phényl(phényldichlorogermyl)germylène, peu stable, subit également une α -élimination pour conduire finalement au phénylchlorogermylène (éq. 2). Cette décomposition rapide explique le faible rendement observé en germylgermacyclopentène (de l'ordre de 10 à 20%).

Notons que l'insertion directe du phénylchlorogermylène sur la liaison germanium-chlore^{4,5} du phényl-1 chloro-1 diméthyl-3,4 germa-1 cyclopentène-3 n'a pas conduit dans les mêmes conditions expérimentales au phényl-1 (phényldichlorogermyl)-1 diméthyl-3,4 germa-1 cyclopentène-3, attendu.



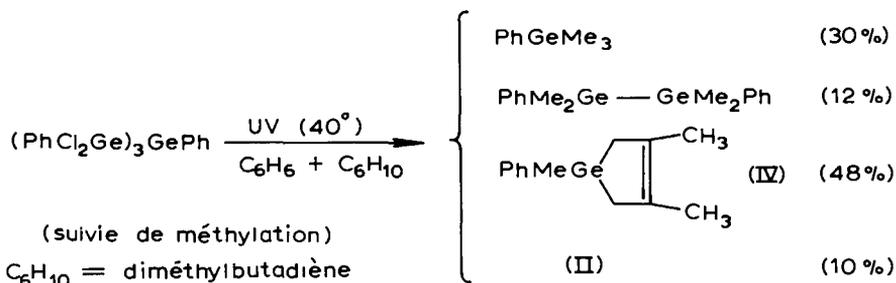
Une réaction de décomposition par α -élimination du même type a pu être mise en évidence dans la série des phénylméthoxypolygermanes



Le phényl(phényldiméthoxygermyl)germylène formé transitoirement a pu être également piégé par cycloaddition sur le diméthylbutadiène.

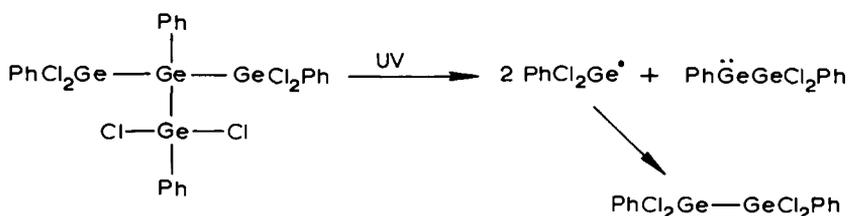
Les germylgermylènes sont également accessibles par d'autres méthodes.

Le phényl(phényldichlorogermyl)germylène a pu être caractérisé après photolyse du phényltris(phényldichlorogermyl)germane préparé selon la méthode



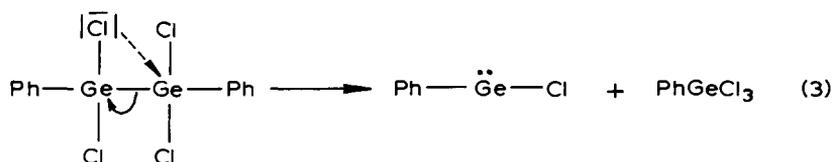
décrite par deux d'entre nous⁶.

$\text{PhCl}_2\text{GeGePh}$ est vraisemblablement formé à l'état triplet, par rupture homolytique de deux liaisons Ge-Ge. Il y a simultanément formation de radicaux phényldichlorogermyl qui se doublent pour donner le diphenyl-1,2 tetrachlorodigermane également mis en évidence.



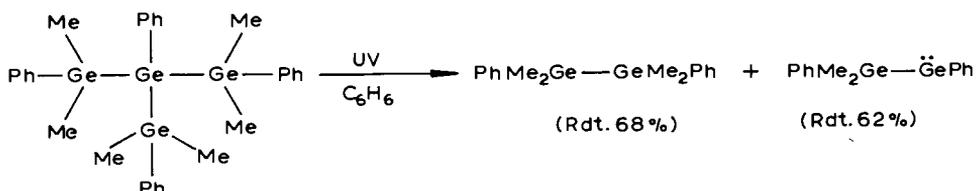
Ce même type de coupure homolytique de liaisons métal-métal a été observé également par Kumada *et al.* dans la photolyse d'alcoylpolysilanes¹⁰.

Le germylgermylène et le digermane⁶ peuvent, à leur tour, se décomposer par un mécanisme d' α -élimination (éq. 2 et 3)



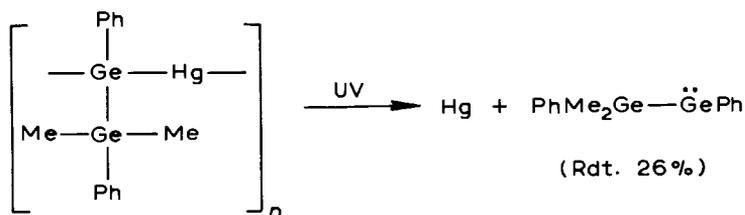
Nous avons également pu mettre en évidence un germylène à liaison germanium-germanium dans la photolyse, en présence de diméthylbutadiène, du phényltris(phényldiméthylgermyl)germane préparé par action du phényldiméthyl-

germyllithium sur le phényltrichlorogermane

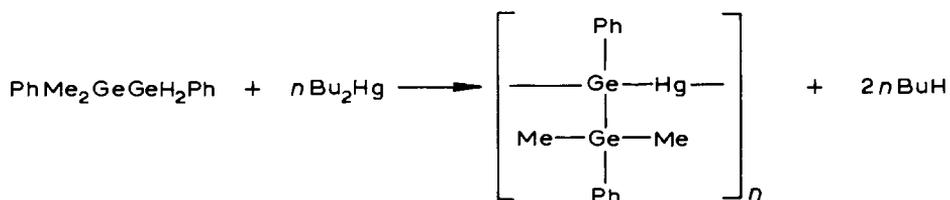


Nous soulignerons ici le rendement élevé en (diméthylphénylgermyl)phénylgermylène dû vraisemblablement à l'impossibilité d'une décomposition par α -élimination sur ce germylène.

Une autre voie d'accès à ce nouveau type de dérivés du germanium divalent a été mise au point en photolysant, en présence de diméthylbutadiène, le dérivé mercurique correspondant, selon la technique utilisée par Neumann dans la synthèse de l'octaphénylcyclotetragermane^{11,12}



Le dérivé mercurique a été obtenu, selon la méthode de Vyazankin *et al.*^{13,14}, par action du dibutylmercure sur le diphenyl-1,2 diméthyl-1,1 digermane résultant lui-même de l'action du phényldiméthylgermyllithium sur le phénylchlorogermane



Les applications de ces germylgermylènes en synthèse organométallique par réactions d'insertion sur diverses liaisons de type σ ou π sont actuellement à l'étude.

PARTIE EXPERIMENTALE

Procédés généraux

Les rendements en germylènes sont calculés par chromatographie en phase vapeur après cycloaddition sur le diméthylbutadiène (et méthylation dans le cas des dérivés chlorés).

Les dosages chromatographiques ont été effectués sur appareil Varian, Aerograph 1200 (détection par ionisation de flamme), gaz vecteur azote, Colonne SE 30 sur chromosorb. Nous avons pris le diphenylméthane comme référence interne, à l'exception du cas des polygermanes méthoxylés pour lequel nous avons utilisé le tétra n-butylgermane Bu_4Ge .

Les irradiations en lumière ultraviolette ont été réalisées dans un ballon de quartz placé à 30 cm d'une lampe Hanau type Q 81, répartition spectrale 248–436 nm à flux d'émission maximum (4.2 watts) pour la longueur d'onde à 366 nm.

Phényl-1(phényldiméthylgermyl)-1 diméthyl-3,4 germa-1 cyclopentène-3 (I). Une solution de 5.07 g de phényldiméthylchlorogermane (0.023 mole) dans 30 cm³ de THF anhydre, contenant 5% de HMPT, est ajoutée à 0.72 g de lithium (0.10 mole) finement divisé. Le mélange est agité magnétiquement en atmosphère d'Argon sec, pendant 24 h. La réaction, exothermique, est poursuivie à température ordinaire.

La solution, dans le THF, de phényldiméthylgermyllithium est ensuite ajoutée à 6.24 g de phényl-1 chloro-1 diméthyl-3,4 germa-1 cyclopentène-3 (0.023 mole) dissous dans 30 cm³ d'hexane, en atmosphère d'argon sec.

Après 1 heure d'agitation, le milieu réactionnel est traité par HCl (10%) extrait au pentane, séché sur $CaCl_2$ puis concentré.

La distillation fractionnée conduit à 7.15 g d'un liquide incolore qui a été identifié à II (Rdt. 75%). $Eb_{0.07} 119^\circ$; $n_D^{20} 1.5873$; IR: $\nu(C=C) 1645\text{ cm}^{-1}$; RMN (solvant CCl_4): $\delta(CH_3-Ge) 0.52$ (s); $\delta(CH_3-C=C) 1.70$ (s); $\delta(GeCH_2) 1.90$ ppm (s). Analyse. Trouvé: C, 58.10; H, 6.10; $C_{20}H_{26}Ge_2$ calc. C, 58.36; H, 6.37%.

Décomposition thermique du triphényl-1,2,3 pentachloro-1,1,2,3,3 trigermane.

$$\begin{array}{c} Cl \\ | \\ PhCl_2Ge-Ge-GeCl_2Ph \\ | \\ Ph \end{array}$$

obtenu dans l'action de 4.43 g de $PhCl_2GeH$ (0.020 mole) sur 2.52 g de $Ph(Cl)Ge(OMe)_2$ (0.010 mole)^{5,6} est chauffé en tube scellé à 75°C pendant 4 h en présence de 1 g (excès de 20%) de diméthylbutadiène, en solution dans 5 cm³ de benzène.

Le mélange est traité par un excès de $MeMgI$ dans l'éther, puis hydrolysé, extrait au pentane et concentré.

Le résidu liquide analysé, par CPV, s'avère avoir la composition suivante (pourcentages relatifs): $PhGeMe_3$ (30%); IV(54%); $PhMe_2Ge-GeMe_2Ph$ (10%) et II(6%). Rdt. II 21% par rapport au trigermane $(PhCl_2Ge)_2GeClPh$ formé effectivement⁶.

Décomposition thermique du triphényl-1,2,3 pentaméthoxy-1,1,2,3,3 trigermane.

Ce composé est obtenu dans l'action de 1.07 g de Et_3GeOMe (0.0056 mole) sur le produit résultant de l'action de 0.44 g de $PhCl_2GeH$ (0.0020 mole) sur 0.25 g de $PhClGe(OMe)_2$ (0.0010 mole)⁶ (solvant C_6H_6 , 5 cm³).

Le mélange réactionnel est alors chauffé en tube scellé à 75°C pendant 4 h en présence de 0.25 g de diméthylbutadiène (0.0030 mole) (50% d'excès).

Le mélange obtenu est traité par un excès de MeMgI dans l'éther, hydrolysé puis concentré.

Le résidu liquide obtenu analysé par CPV, a la composition suivante (pourcentages relatifs): PhGeMe₃ (46%), IV (50%), II (4%) Rdt. II 14% par rapport à (PhCl₂Ge)₂GeClPh formé effectivement⁶.

Photolyse du phényltri(phényldichlorogermyle)germane. Une solution de 8.12 g de (PhCl₂Ge)₃GePh^{5,6} (0.010 mole) dans 50 cm³ de benzène est irradiée pendant 2 h.

Pendant l'irradiation on ajoute, goutte à goutte, une solution de 1.23 g de diméthylbutadiène (0.015 mole), dans 20 cm³ de benzène, à l'aide d'une ampoule à brome isolée du rayonnement ultraviolet.

Le mélange est ensuite méthylé par un excès de MeMgI dans l'éther, hydrolysé, extrait au pentane, séché et concentré.

La composition du résidu liquide obtenu a été établie par analyse chromatographique (CPV) (pourcentages relatifs): PhGeMe₃ (30%); Ph(Me)₂Ge-Ge(Me)₂Ph (12%); IV (48%); II (10%). Rdt. II 9% par rapport à (PhCl₂Ge)₃GePh (pourcentage absolu).

Photolyse du phényltri(phényldiméthylgermyle)germane. Une solution de 0.53 g de (PhMe₂Ge)₃GePh (0.725 · 10⁻³ mole) dans 20 cm³ de benzène, est irradiée pendant 40 h.

Pendant l'irradiation on ajoute très lentement 0.24 g de diméthylbutadiène (2.9 · 10⁻³ mole), en solution dans 60 cm³ de benzène, à l'aide d'une ampoule à brome isolée du rayonnement ultraviolet. La réaction est suivie en CPV.

Après concentration du milieu réactionnel, le dosage chromatographique fait apparaître la composition suivante: Ph(Me)₂Ge-Ge(Me)₂Ph, 0.490 · 10⁻³ mole (Rdt. 68%); II 0.450 · 10⁻³ mole (Rdt. 62%).

Photolyse du poly[phényl(phényldiméthylgermyle)germylène]mercure, [(PhMe₂Ge)Ge(Ph)Hg]_n. Une solution de 2.87 g de diphényl-1,2 diméthyl-1,1 digermane (0.0084 mole) et de 5.43 g de dibutylmercure (0.0168 mole), dans 20 cm³ de benzène, est maintenue sous agitation magnétique pendant 12 h, en atmosphère d'argon et à l'obscurité.

La solution, de couleur jaune citron caractéristique des dérivés à liaison Ge-Hg-Ge¹³ est alors irradiée pendant 24 h.

Durant toute l'irradiation, on ajoute lentement une solution de 2.66 g (0.0336 mole) de diméthylbutadiène, dans 60 cm³ de benzène, au moyen d'une ampoule à brome isolée du rayonnement ultraviolet.

Après concentration, le dosage CPV fait apparaître la formation de 0.0022 mole de II (Rdt 26%).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 F Glocking et K A Hooton, *J Chem Soc.*, (1963) 1849
- 2 E J Bulten, *Thèse Utrecht*, 1969
- 3 G Manuel, *Thèse Toulouse*, 1970
- 4 P Rivière, *Thèse Toulouse*, 1971
- 5 P Rivière et J. Satge, *Synth Inorg Metallorg. Chem*, 1 (1971) 13

- 6 P. Rivière et J. Satgé, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 9 (1971) 3221
- 7 P. Rivière et J. Satgé, *Helv. Chim. Acta.*, 55 (1972) 1164.
- 8 P. Rivière et J. Satgé, *Synth Inorg Metallorg. Chem.*, 2 (1972) 57.
- 9 P. Rivière et J. Satgé, Résultats non publiés
- 10 M. Ishikawa et M. Kumada, *Chem. Commun.*, 10 (1971) 489
- 11 W. P. Neumann, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.*, 2 (1963) 555.
- 12 W. P. Neumann et K. Kuhlein, *Ann Chem.*, 683 (1965) 1.
- 13 N. S. Vyazankin, E. N. Gladyshev, S. P. Korneva, G. A. Razuvaev et E. D. Arkhangel'skaya, *Zh. Obshch Khim*, 38 (1968) 1803.
- 14 N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev et E. N. Gladyshev, *Dokl Akad. Nauk SSSR*, 151 (1963) 1326