

RÉACTION NON CLASSIQUE AU COURS DE L'ALKYLATION DES HALOGÉNURES D'ÉLÉMENTS DE LA COLONNE IV B PAR DES RÉACTIFS DE GRIGNARD

I. CAS DU TÉTRACHLORURE DE GERMANIUM, MISE EN ÉVIDENCE ET RÉACTIVITÉ D'UN INTERMÉDIAIRE À LIAISON Ge-Mg

JEAN-CLAUDE MENDELSONN*, FRANCK METRAS**, JEAN-CLAUDE LAHOURNÈRE ET JACQUES VALADE

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain, associé au CNRS, Faculté des Sciences de Bordeaux, 33-Talence (France)

(Reçu le 14 novembre, 1967)

SUMMARY

The reaction at low temperature (4°) of sterically hindered Grignard reagents with germanium tetrachloride leads after hydrolysis to important yields of trialkylgermanes. These compounds proceed by hydrolysis of an intermediate: R_3GeMgX , which formation results from the reduction of $GeCl_4$ to $GeCl_2$, followed by insertion of $GeCl_2$ into the Grignard reagent C-Mg bond. The different steps of these transformations are proved by chemical and physico-chemical ways.

RÉSUMÉ

L'action à basse température (4°) de réactifs de Grignard encombrés sur le tétrachlorure de germanium conduit à isoler, après hydrolyse, un fort pourcentage de trialkylgermanes. Ces composés proviennent de l'hydrolyse d'un intermédiaire du type R_3GeMgX . Sa formation résulte d'une réduction de $GeCl_4$ en $GeCl_2$, puis d'une insertion de $GeCl_2$ sur la liaison C-Mg de l'organomagnésien considéré. Les différentes étapes de ces transformations sont démontrées par voies chimique et physico-chimique.

INTRODUCTION

Un certain nombre de recherches ont été développées afin de mettre en évidence des composés organométalliques comportant la liaison métal-magnésium M-Mg, en particulier pour $M=Si$, Ge et Sn^{1-12} .

Les travaux relevés dans la littérature envisagent, pour la plupart, la liaison M-Mg comme un état transitoire permettant l'interprétation de quelques résultats inhabituels; très peu cependant, mettent en évidence ces intermédiaires d'une façon non ambiguë. En outre, les mécanismes réactionnels avancés sont le plus souvent restés au stade d'hypothèses non approfondies.

* Adresse actuelle: Centre de Recherches SNPA 64-LACQ, France.

** Adresse actuelle: Collège Scientifique Universitaire 64-PAU, France.

En série des composés organiques du germanium, quelques mémoires sont consacrés à des essais de mise en évidence de la liaison Ge-Mg.

En 1956, Gilman et Gerow² tentent vainement de synthétiser le bromure de triphénylgermylmagnésium, par action d'un organomagnésien sur le triphénylgermane.

En 1957, Seyferth³, isole l'hexavinyldigermane en faisant réagir le bromure de vinylmagnésium et le tétrachlorure de germanium. Il interprète la formation de l'hexavinyldigermane au moyen d'un composé transitoire à liaison Ge-Mg.

Mazerolles⁴ en 1959 note la présence de triisopropylgermane lors de l'action du tétrachlorure de germanium sur le bromure d'isopropylmagnésium. Il attribue le déroulement anormal de la réaction à un phénomène d'encombrement stérique. Rijkens⁵ émet à ce propos l'hypothèse de la formation transitoire d'un magnésien germanié, conduisant, par hydrolyse, au germane isolé.

Gilman et Zuech⁶ montrent en 1961 l'aptitude de certains réactifs de Grignard à métaller le triphénylgermane.

Glockling et Hooton⁷, en 1962, étudient la réactivité de plusieurs organomagnésiens à groupes aromatiques sur le tétrachlorure de germanium. Ils apportent des preuves de l'existence de dérivés du type Ar_3GeMgX et montrent l'influence sur le cours des réactions de la présence de magnésium au sein du milieu réactionnel.

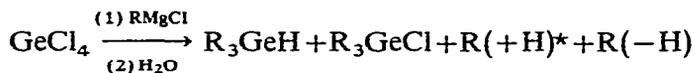
Enfin, en 1966, Garrick et Glockling⁸ étudient l'action du chlorure d'isopropylmagnésium sur le tétrachlorure de germanium et confirment, sur ce cas particulier, les conclusions précédentes :

(1) existence transitoire d'un magnésien germanié conduisant, après hydrolyse, au triisopropylgermane ;

(2) intervention possible de magnésium au cours de la réaction.

Dans le cadre de nos recherches sur la réactivité des halogénures d'éléments de la colonne IV B, nous avons mis en évidence et étudié la réaction non classique qui intervient lors de l'alkylation du tétrachlorure de germanium par certains organomagnésiens dans le cas où $R = C_6H_{11}$, C_5H_9 , iso- C_3H_7 ¹³.

Cette réaction correspond essentiellement à la formation de trialkylgermane R_3GeH , isolé à côté de chlorure d'organogermanium R_3GeCl attendu dans les conditions expérimentales utilisées. Deux carbures $R(+H)$ et $R(-H)$ sont également identifiés.



Les conditions expérimentales sont déterminantes de la nature des produits isolés. Nous donnons ci-dessous les conditions les plus favorables à l'obtention de cette réaction non classique :

(1) température de réaction 4° ;

(2) addition du tétrachlorure de germanium dans le réactif de Grignard ;

* L'origine du carbure saturé $R(+H)$ est double ; la majeure partie provient de l'hydrolyse en fin de réaction de l'organomagnésien n'ayant pas réagi ; une fraction moins importante est liée au déroulement de la condensation $GeCl_4/RMgCl$. Nous avons pu montrer qu'il en était ainsi dans le cas où $R = iso-C_3H_7$, pour lequel, on récupère, avant toute hydrolyse du milieu réactionnel, le mélange propène/propane dans les proportions 52 : 48.

(3) rapport des quantités en mole de réactif de Grignard et de tétrachlorure de germanium égal à 7;

(4) fort encombrement stérique du groupe R dans la molécule RMgX .

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1.

TABLEAU 1

ACTION DE GeCl_4 SUR RMgCl À 4°
Produits isolés après hydrolyse.

RMgCl	R_3GeH	R_2GeCl_2	R_3GeCl	R_4Ge
$\text{R} = \text{n-C}_4\text{H}_9$				85 %
$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2$				86 %
$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$	29 %		40 %	
$\text{R} = \text{C}_5\text{H}_9$	35 %		43 %	
$\text{R} = \text{iso-C}_3\text{H}_7$	32 %	10 %*	43 %	

Les produits de la réaction sont identifiés après traitement par l'eau du milieu réactionnel. Les chlorures de trialkylgermanium ne sont pas hydrolysés, par contre le dichlorure de diisopropylgermanium est transformé en hexaisopropylcyclotrigermoxane (rendement dans le Tableau marqué d'une *).

Deux types d'hypothèses peuvent être envisagés pour interpréter ces résultats :

- (1) réduction directe $\equiv\text{GeCl} \rightarrow \equiv\text{GeH}$;
- (2) ou passage par un composé transitoire à liaison Ge-Mg .



Dans l'un ou l'autre de ces cas la transformation peut porter soit sur un chlorure d'organogermanium, soit sur le tétrachlorure de germanium lui-même.

ÉTUDE CRITIQUE DES HYPOTHÈSES DE FORMATION DU TRIALKYLGERMANE

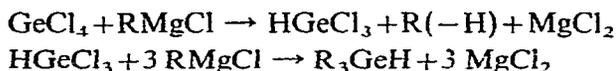
(1) La liaison Ge-H provient de R_3GeCl

Quel que soit le processus envisagé (réduction directe, ou passage par Ge-Mg) cette hypothèse ne peut être retenue dans les conditions expérimentales que nous avons utilisées : en effet, dans le cas par exemple du chlorure de tricyclohexylgermanium et du chlorure de cyclohexylmagnésium aucune réaction n'intervient à 4°. Après hydrolyse du milieu, on récupère intégralement le réactif germanié de départ. On exclut ici par la même occasion la possibilité d'intervention de magnésium de la solution magnésienne suivant :



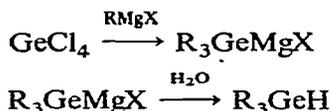
Cette hypothèse est retenue par certains auteurs^{7,8}.

(2) *La formation de la liaison Ge-H est liée au mode de réactivité propre de GeCl₄*
 (a) *Réduction directe.* La transformation pourrait être représentée par les équations suivantes :



Dans cette hypothèse, le triorganogermane apparaîtrait avant toute hydrolyse du milieu réactionnel : cela n'est pas compatible, comme nous le verrons, avec notre étude expérimentale. D'autre part, il a été montré qu'en présence d'éther, HGeCl₃ tend à réagir sur un organomagnésien sous forme de GeCl₂ et peut, par conséquent, ne pas conduire directement à une liaison GeH¹⁴.

(b) *Passage par un magnésien germanié.* Le schéma réactionnel simplifié de formation des germanes isolés pourrait donc être :



À l'encontre de l'hypothèse précédente (2a), la formation du germane est liée ici à l'hydrolyse du milieu réactionnel.

Pour effectuer le choix entre ces deux hypothèses nous avons analysé, par spectrographie infrarouge, le milieu réactionnel avant et après hydrolyse.

STADE DE FORMATION DU TRIALKYLGERMANE

(1) *Principe de la méthode*

Les trialkylgermanes R₃GeH présentent les bandes d'absorption caractéristiques du vibreur Ge-H : $\nu(\text{GeH})$ vers 2000 cm⁻¹, $\delta(\text{GeH})$ vers 710 cm⁻¹ ; la vibration de valence $\nu(\text{GeH})$ donne lieu à une bande fine et très intense qui peut être repérée avec une grande précision même dans des conditions de faible dilution.

Nous avons réalisé un appareillage permettant de détecter par spectrographie infrarouge la présence de germane R₃GeH dès sa formation ; ainsi, en travaillant tout d'abord dans des conditions rigoureuses, à l'exclusion de toute hydrolyse, puis en présence d'eau, il est possible de déterminer l'influence de celle-ci sur la formation de la liaison Ge-H : il suffit de comparer les spectres infrarouges avant et après hydrolyse.

Nous avons repris la condensation du tétrachlorure de germanium sur le chlorure de cyclohexylmagnésium, l'éther de préparation de l'organomagnésien étant partiellement remplacé par un volume égal d'heptane anhydre, les autres conditions étant identiques. Cette modification a du être introduite du fait de la forte absorption des éthers dans la région de la vibration de valence $\nu(\text{GeH})$.

L'heptane ne présente pas d'absorption importante dans la région des 2000 cm⁻¹, il est un bon solvant des trialkylgermanes et provoque une décantation rapide des sels de magnésium permettant ainsi d'enregistrer les spectres infrarouges dans les meilleures conditions.

(2) Résultats

Les résultats sont rassemblés dans les Figs. 1 et 2. Dans la Fig. 1, le spectre du milieu réactionnel avant hydrolyse, décanté après addition totale du tétrachlorure de germanium dans le chlorure de cyclohexylmagnésium, présente dans la région de 2000 cm^{-1} une bande vers 2030 cm^{-1} attribuée à l'heptane et une bande vers 1970 cm^{-1} attribuée à l'éther. Dans la Fig. 2, le spectre du milieu réactionnel décanté après hydrolyse, présente dans la région des 2000 cm^{-1} une épaulement vers les 2030 cm^{-1} attri-

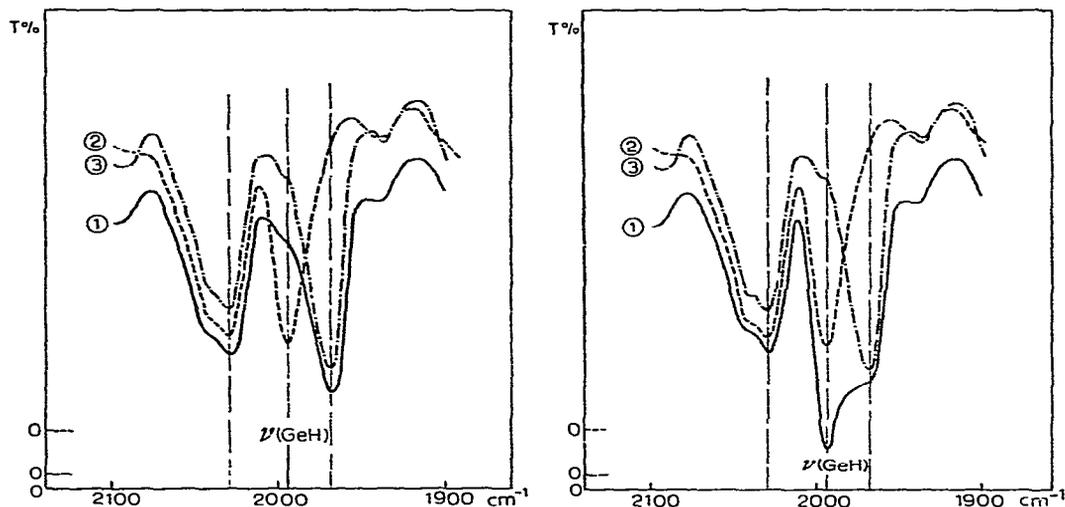


Fig. 1. Étude spectrographique du milieu réactionnel $\text{GeCl}_4 + \text{C}_6\text{H}_{11}\text{MgCl}$ avant hydrolyse. 1, Milieu réactionnel avant hydrolyse. 2, Référence: $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{GeH}$ /Heptane. 3, Référence: Et_2O /Heptane.

Fig. 2. Étude spectrographique du milieu réactionnel $\text{GeCl}_4 + \text{C}_6\text{H}_{11}\text{MgCl}$ après hydrolyse. 1, Milieu réactionnel après hydrolyse. 2, Référence: $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{GeH}$ /Heptane. 3, Référence: Et_2O /Heptane.

buée à l'heptane, une bande vers les 1990 cm^{-1} attribuée à la vibration $\nu(\text{GeH})$ matérialisant la présence de tricyclohexylgermane et une épaulement vers les 1970 cm^{-1} attribuée à l'éther. Cette étude permet donc d'affirmer que la présence de trialkylgermane au sein du milieu réactionnel est liée à l'hydrolyse.

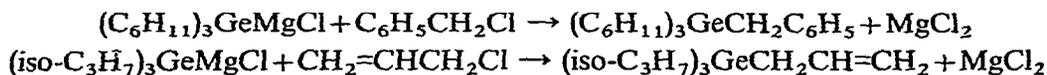
CONFIRMATION DU PASSAGE TRANSITOIRE PAR UN MAGNÉSIE GERMANIÉ

 (1) Hydrolyse du milieu réactionnel par D_2O

L'expérience a été réalisée sur le mélange réactionnel provenant de l'action de GeCl_4 sur $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{MgCl}$. L'addition d'eau lourde à 99.75% conduit au tricyclohexylgermane $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{GeD}$ deutérié à 94%. Nous avons bien entendu vérifié que la liaison Ge-D ne pouvait pas provenir d'un échange isotopique entre Ge-H et D_2O .

 (2) Étude de la réactivité "in situ" de la liaison Ge-Mg

Une confirmation supplémentaire de l'existence d'organomagnésiens germaniés a été apportée par l'étude de leur réactivité "in situ" vis-à-vis de dérivés à halogène mobile. Les expériences suivantes ont été effectuées:

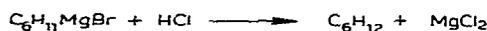
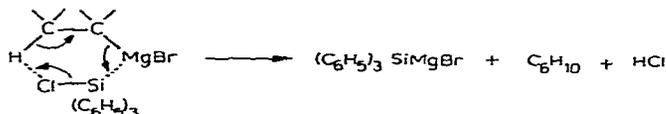


Les (cyclohexylmethyl)tricyclohexylgermanium et allyltriisopropylgermanium ont été isolés et caractérisés.

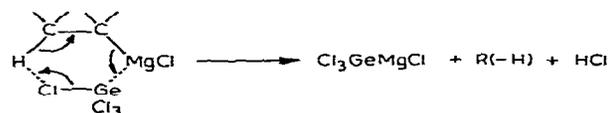
MÉCANISME DE FORMATION DU MAGNÉSIEEN GERMANIÉ

Deux équipes de chercheurs^{1,3} ont fourni des interprétations originales de l'établissement de la liaison M-Mg (M=Si ou Ge) compatibles avec nos observations. Nous envisagerons chacune de ces hypothèses en analysant dans quelle mesure elles peuvent rendre compte de nos propres résultats expérimentaux.

Selin et West¹ en série organosiliciée proposent pour interpréter la présence d'hexaphényldisilane lors de l'action du bromure de cyclohexylmagnésium sur le triphénylchlorosilane un mécanisme mettant en jeu le passage par un magnésien silicié transitoire $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiMgBr}$; selon ces auteurs, la liaison $\equiv\text{Si}-\text{Mg}-$ prend naissance par transfert cyclique à six centres, avec intervention de l'hydrogène en β du réactif de Grignard :



Par analogie, on peut concevoir à partir du tétrachlorure de germanium un schéma comparable :



On obtient bien un mélange des carbures R(+H) et R(-H) et le magnésien germanié R_3GeMgCl . Une remarque, pourtant, va à l'encontre d'un tel mécanisme: l'établissement de la liaison $\equiv\text{Ge}-\text{Mg}-$ entraîne la formation de HCl ; si ce composé réagit sur le magnésien carboné, il doit en être de même vis-à-vis du magnésien germanié avec clivage de $\equiv\text{Ge}-\text{Mg}-$ et obtention de germane avant hydrolyse: ceci est en opposition avec nos résultats expérimentaux; nous avons montré, en effet, que la liaison $\text{Ge}-\text{H}$ n'existait qu'après hydrolyse du milieu.

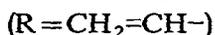
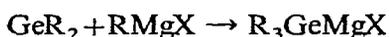
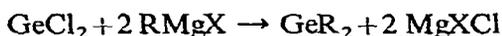
À cette remarque, on peut pourtant objecter que le magnésien germanié étant en faibles proportions devant le magnésien carboné, statistiquement HCl réagira préférentiellement avec ce dernier; par conséquent, la quantité de triorganogermane formée avant hydrolyse peut être insuffisante, compte tenu de l'état de dilution, pour

être observée en spectrographie infrarouge lors de l'analyse en continu du milieu réactionnel.

Pour répondre à cette objection, nous avons condensé GeCl_4 sur le chlorure de cyclohexylmagnésium marqué en β par du deutérium; si la critique est fondée, on doit alors isoler une certaine proportion de triorganogermane deutérié R_3GeD , dont la mise en évidence peut être faite avec précision. L'essai ne nous a conduit qu'à du tricyclohexylgermane $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{GeH}$.

Il y a donc lieu de rejeter l'intervention du mécanisme par redistribution cyclique de charges.

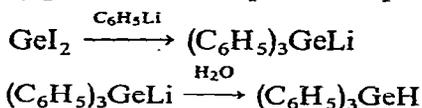
Seyferth³ explique la présence d'hexavinyldigermane, lors de l'action du bromure de vinylmagnésium sur le tétrachlorure de germanium, par un composé transitoire $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{GeMgBr}$ qui prend naissance à partir du chlorure germaneux GeCl_2 :



Ce schéma réactionnel permet l'interprétation de nos propres résultats, à condition d'en modifier la première étape pour tenir compte des carbures $\text{R}(+\text{H})$ et $\text{R}(-\text{H})$ isolés:



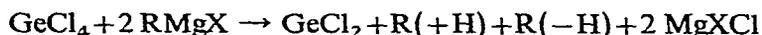
Cette hypothèse du passage transitoire par le chlorure germaneux est étayée par les expériences de Glockling et Hooton¹⁵ qui ont montré que l'iodure germaneux GeI_2 réagit sur le phényllithium ou le bromure de mésitylmagnésium pour donner les triarylgermanes correspondants, par exemple:



En vue de confirmer l'intervention du chlorure germaneux dans le mécanisme de formation des triorganogermanes, nous avons fait réagir du chlorure germaneux GeCl_2 et du chlorure de cyclohexylmagnésium.

Le chlorure germaneux utilisé a été préparé suivant la méthode décrite par Satgé¹⁶: action du triéthylgermane $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeH}$ sur GeCl_4 .

Deux expériences ont été réalisées. En premier lieu, nous avons fait agir un excès de chlorure de cyclohexylmagnésium sur GeCl_2 , afin d'étudier les produits de réaction; on note la présence parmi ceux-ci de tricyclohexylgermane sans que l'on isole parallèlement de cyclohexène comme c'est le cas à partir de GeCl_4 . On peut donc logiquement admettre que le chlorure germaneux est bien un intermédiaire de réaction et que le carbure insaturé $\text{R}(-\text{H})$ se forme lors de la transformation de GeCl_4 en GeCl_2 .



* Cette équation rend compte du phénomène global; l'intermédiaire HGeCl_3 dans le passage $\text{GeCl}_4 \rightarrow \text{GeCl}_2$ n'est pas exclu.

La formation de la liaison $\equiv\text{Ge}-\text{Mg}-$ résulte donc de la compétition, au niveau de GeCl_4 , de la réaction de substitution (1) et de la transformation (2): passage du germanium de la valence IV à la valence II.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. Obtention de trialkylgermanes par action d'organomagnésiens mixtes sur le tétrachlorure de germanium

(1) *Cas du chlorure de cyclohexylmagnésium.* Dans un ballon de Grignard à quatre tubulures, équipé d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant, d'un puits thermométrique et d'une ampoule à brome, l'ensemble étant maintenu sous atmosphère d'hélium et à l'abri de l'humidité, on verse 0.49 mole de chlorure de cyclohexylmagnésium en solution étherée, préparé sous hélium selon la méthode habituelle et préalablement filtré. L'ensemble est refroidi aux environs de 4° par un bain eau-glace. On ajoute alors lentement 15 g (0.07 mole) de tétrachlorure de germanium dilué dans 50 cm^3 d'éther anhydre. Il se produit une vive réaction. L'addition achevée, on laisse le milieu réactionnel revenir à température ordinaire et l'on hydrolyse par environ 50 cm^3 d'eau glacée. Les précipités formés sont alors filtrés, lavés à l'éther, puis dissous dans une solution aqueuse d'acide sulfurique à 10%; l'ensemble est extrait à l'éther. Les différentes phases étherées sont réunies, lavées, puis séchées sur Na_2SO_4 . On chasse l'éther et un fractionnement du mélange résiduel permet de recueillir successivement: fraction 1, 8.9 g, $\text{Eb}_{760} 79-81^\circ$; fraction 2, 2.4 g, $\text{Eb}_{26} 48^\circ$; produits de queue, 17.9 g. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse de la fraction 1 indique qu'il s'agit d'un mélange constitué de 6% de cyclohexène et de 94% de cyclohexane. La fraction 2 est du chlorure de cyclohexyle provenant de la préparation de l'organomagnésien. Les produits de queue, traités par le minimum de butanol froid, laissent précipiter 9.9 g de cristaux blancs ($F 100-101^\circ$) identifiés au chlorure de tricyclohexylgermanium pur $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{GeCl}$ (rendement par rapport à GeCl_4 40%). Le filtrat distillé permet d'isoler à côté du butanol une nouvelle fraction (6.5 g, $\text{Eb}_{0.3} 141-143^\circ$) correspondant au tricyclohexylgermane $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{GeH}$ (rendement par rapport à GeCl_4 29%). Ce composé présente en spectrographie infrarouge deux bandes intenses vers 1995 et 723 cm^{-1} attribuées respectivement à $\nu(\text{GeH})$ et $\delta(\text{GeH})$; ses caractéristiques sont les suivantes: $n_D^{25} 1.5223$, $d_4^{25} 1.0838$. (Trouvé: C, 66.27; H, 10.36; Ge, 22.20. $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{Ge}$ calc.: C, 66.96; H, 10.54; Ge, 22.50%.)

(2) *Cas du chlorure de cyclopentylmagnésium.* On fait réagir dans des conditions analogues à celles décrites précédemment, 36 g (0.17 mole) de tétrachlorure de germanium en solution dans 100 cm^3 d'éther anhydre sur une solution étherée de 1.2 mole de chlorure de cyclopentylmagnésium. Après hydrolyse et extraction, on isole par distillation une fraction légère constituée du mélange éther/cyclopentane/cyclopentène et deux autres fractions 2 et 3. *Fraction 2*, 16.6 g, $\text{Eb}_{0.4} 121-122^\circ$. Le produit obtenu est identifié au tricyclopentylgermane $(\text{C}_5\text{H}_9)_3\text{GeH}$, rendement par rapport à GeCl_4 35%, $n_D^{20} 1.5162$, $d_4^{20} 1.0954$. (Trouvé: C, 64.17; H, 9.83; Ge, 25.25. $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{Ge}$ calc.: C, 64.15; H, 9.88; Ge, 25.87%.) Bandes d'absorption infrarouge $\nu(\text{GeH})$ vers 1996 cm^{-1} , $\delta(\text{GeH})$ vers 700 cm^{-1} . *Fraction 3*, 23.2 g, $\text{Eb}_{0.1} 142-143^\circ$. Cette fraction est du chlorure de tricyclopentylgermanium $(\text{C}_5\text{H}_9)_3\text{GeCl}$, composé non décrit à ce jour; rendement par rapport à GeCl_4 43%; $n_D^{20} 1.5299$, $d_4^{20} 1.1965$.

(Trouvé: C, 56.58; H, 8.41; Cl, 11.01; Ge, 22.86. $C_{15}H_{26}ClGe$ calc.: C, 57.12; H, 8.57; Cl, 11.27; Ge 23.04 %.)

(3) *Cas du chlorure d'isopropylmagnésium*. Cette expérience est réalisée dans les mêmes conditions que les précédentes; pendant la durée de la condensation, on observe le dégagement d'un mélange gazeux constitué de 52 % de propène et 48 % de propane. Après élimination du solvant, on procède à une analyse quantitative par chromatographie en phase gazeuse du mélange réactionnel brut. On détermine ainsi les rendements en triisopropylgermane (32 %) et chlorure de triisopropylgermanium (43 %)*. Par distillation on isole ensuite le triisopropylgermane, $(iso-C_3H_7)_3GeH$, Eb_{42} 88–89°, n_D^{20} 1.4500, d_4^{20} 0,975. Le spectre infrarouge présente les bandes caractéristiques du vibreur Ge–H: $\nu(GeH)$ vers 1989 cm^{-1} , $\delta(GeH)$ à 710 cm^{-1} . En poursuivant le fractionnement, on isole successivement: $(iso-C_3H_7)_3GeCl$ (réf. 18), Eb_{42} 120–121°; $[(iso-C_3H_7)_2GeO]_3$ (réf. 18), $Eb_{0,8}$ 135–137°. Résidu 1.7 g.

(4) *Cas du chlorure de n-butylmagnésium*. On fait réagir à 4° 15 g (0.07 mole) de tétrachlorure de germanium en solution dans 50 cm^3 d'éther anhydre et une solution étherée de 0.49 mole de chlorure de n-butylmagnésium. Après hydrolyse et extraction, on isole par distillation, une seule fraction, 15.7 g, $Eb_{0,3}$ 100° (résidu 1 g). Cette fraction est identifiée au tétra-n-butylgermanium (rendement 85 %) dont les constantes physiques sont en accord avec la littérature¹⁹: n_D^{20} 1.4566, d_4^{20} 0.9367. (Trouvé: C, 63.83; H, 12.13; Ge, 22.77. $C_{13}H_{36}Ge$ calc.: C, 63.83; H, 12.05; Ge, 24.11 %.) Un essai similaire réalisé à –30° conduit au même résultat: rendement en $(n-C_4H_9)_4Ge$ 80 %.

(5) *Cas du chlorure de (cyclohexylméthyl)magnésium*. On fait réagir à 4° 4.5 g (0.023 mole) de tétrachlorure de germanium en solution dans 20 cm^3 d'éther anhydre et une solution étherée de 0.147 mole de chlorure de (cyclohexylméthyl)magnésium. Après hydrolyse et extraction on isole par distillation une seule fraction, 9.1 g, $Eb_{0,04}$ 175°. La fraction ainsi isolée est lavée à l'acide sulfurique concentré puis cristallisée dans l'alcool absolu. On obtient ainsi, après deux cristallisations, un produit solide, F 66°, identifié au tétracyclohexylméthylgermanium non décrit à ce jour (rendement 80 %). (Trouvé: C, 73.06; H, 11.37; Ge, 15.19. $C_{28}H_{52}Ge$ calc.: C, 72.94; H, 11.28; Ge, 15.75 %.) Un essai similaire réalisé à –30° conduit au même résultat: rendement en $(C_6H_{11}CH_2)_4Ge$ 80 %.

II. Analyse permanente du milieu réactionnel par spectroscopie infrarouge

Le ballon réactionnel équipé d'une ampoule à brome, d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant et d'un puits thermométrique est efficacement protégé de l'humidité de l'air et maintenu sous atmosphère d'hélium. Un des cols du ballon est muni d'un ajutage en verre relié à une cellule infrarouge à épaisseur variable; la cellule est par ailleurs équipée d'un corps de seringue relié par une tubulure de verre à des flacons de Deville remplis d'heptane anhydre. On provoque, grâce à ce dispositif, une dépression avec appel du milieu réactionnel vers la cellule sans effort mécanique important sur les faces en chlorure de sodium de la cellule; après enregistrement du

* L'analyse quantitative par CPV du mélange réactionnel brut a été réalisée à l'aide d'un appareil Varian 1200: gaz vecteur azote, colonne silicone, température 160°, pression 20 psi. Echantillon interne: $iso-C_3H_7Si(n-C_3H_7)_3$.

spectre infrarouge, l'opération inverse permet de restituer cet échantillon au milieu réactionnel.

III. Obtention de tricyclohexylgermane deutéré

L'expérience est conduite de la même manière que pour l'obtention de tricyclohexylgermane, mais l'hydrolyse est effectuée par 40 cm³ de D₂O à 99.75 %; on filtre ensuite la solution qui contient encore des sels de magnésium non dissous; ceux-ci sont lavés par 30 cm³ d'éther et l'ensemble des filtrats décanté est extrait par deux fois 30 cm³ d'éther; on réunit les différentes phases étherées et les sèche sur sulfate de sodium. Le fractionnement est réalisé de manière identique; on recueille 8.9 g de chlorure de tricyclohexylgermanium (rendement 36 %) et 6.7 g (rendement 29 %) de tricyclohexylgermane deutéré (C₆H₁₁)₃GeD (taux de deutération 94 %). Cette détermination a été effectuée par spectrométrie en résonance magnétique nucléaire par référence à un mélange test de tricyclohexylgermane deutéré et de chloroforme (Appareil Varian A 60). Ce composé possède les caractéristiques suivantes: Eb_{0.1} 143–144°, n_D²⁰ 1.5250, d₄²⁰ 1.0913. (Trouvé: C, 66.67; H, 10.44; Ge, 22.88. C₁₈H₃₃GeD calc.: C, 66.75; H, 10.81; Ge, 22.44 %.) En spectrographie infrarouge, on observe, à côté de deux faibles bandes vers 1980 et 720 cm⁻¹ attribuées à ν(GeH) et δ(GeH) deux absorptions très intenses, l'une en épaulement vers les 1428 cm⁻¹ l'autre vers les 515 cm⁻¹ attribuées respectivement à ν(GeD) et δ(GeD).

Vérification de l'absence d'échange isotopique hydrogène–deutérium. Nous avons mis en présence à température ordinaire 2 g (0.006 mole) de tricyclohexylgermane et 0.04 mole de chlorure de cyclohexylmagnésium en solution étherée; le milieu réactionnel est soumis à une agitation mécanique pendant une heure, puis hydrolysé par un grand excès (10 g) de D₂O à 99.75 %. Après décantation, extraction à l'éther de la phase aqueuse, l'ensemble des phases étherées est séché sur sulfate de sodium; on élimine alors le solvant et l'on récupère 1.8 g de tricyclohexylgermane dont le spectre infrarouge ne présente aucune bande dans le domaine des vibrations de valence ν(GeD) et de déformation δ(GeD).

IV. Action du chlorure de benzyle sur le chlorure de tricyclohexylgermylmagnésium

On fait agir 15 g (0.07 mole) de tétrachlorure de germanium en solution dans 50 cm³ d'éther anhydre sur 0.49 mole de chlorure de cyclohexylmagnésium à 4° selon le mode opératoire précédemment décrit lors de l'obtention du tricyclohexylgermane. On ajoute alors au milieu réactionnel 38 g (0.3 mole) de chlorure de benzyle fraîchement distillé. Il se produit une réaction lente à froid tandis qu'apparaît un abondant précipité. La condensation terminée, on chauffe l'ensemble environ 30 minutes au reflux de l'éther, puis on hydrolyse par 50 cm³ d'eau glacée. La réaction est vive. Après essorage, le précipité est dissous dans une solution d'acide sulfurique à 10 %; l'ensemble, extrait à l'éther, est décanté; les phases étherées réunies sont lavées à l'eau, puis séchées sur sulfate de sodium; après élimination de l'éther, un fractionnement permet de recueillir: fraction 1, 5.4 g, Eb₇₆₀ 79–83°; fraction 2, 19.4 g, Eb₂₈ 68–71°; fraction 3, 5.8 g, Eb_{0.3} 73–75°; queues 26 g. La fraction 1 est un mélange cyclohexène/cyclohexane. La fraction 2 (n_D²⁰ 1.5395) est constituée de chlorure de benzyle n'ayant pas réagi (rendement par rapport au chlorure de benzyle initial 51 %). La fraction 3 (n_D²⁰ 1.5130, d₄²⁰ 0.9278) contient uniquement du cyclohexylphénylméthane C₆H₁₁CH₂C₆H₅ issu de la condensation du chlorure de cyclohexylmagné-

sium et du chlorure de benzyle (rendement par rapport au chlorure de benzyle initial 11 %). Les queues de distillation, traitées par le minimum de butanol froid, laissent précipiter 8.6 g de cristaux blancs (F 100–101°C) identifiés au chlorure de tricyclohexylgermanium $(C_6H_{11})_3GeCl$ (rendement par rapport à $GeCl_4$ 34 %). Le filtrat résiduel, une fois le butanol éliminé par distillation, est fractionné; on obtient successivement: fraction 5, 1.9 g, $Eb_{0.3}$ 180–199°; fraction 6, 11.2 g, $Eb_{0.3}$ 199–200°; résidus, 3.4 g. La fraction 6 (n_D^{20} 1.5685, d_4^{20} 1.1255) présente toutes les caractéristiques spectrales attendues pour le benzyltricyclohexylgermanium $(C_6H_{11})_3GeCH_2C_6H_5$ (rendement par rapport à $GeCl_4$ 39 %). (Trouvé: C, 72.63; H, 9.27; Ge, 17.44. $C_{25}H_{40}Ge$ calc.: C, 72.75; H, 9.69; Ge, 17.60 %.)

V. Action du chlorure d'allyle sur le chlorure de triisopropylgermylmagnésium

Dans les mêmes conditions que l'expérience IV, on fait agir 30 g (0.14 mole) de tétrachlorure de germanium en solution dans 100 cm³ d'éther anhydre sur 0.98 mole de chlorure d'isopropylmagnésium. Après retour du milieu réactionnel à température ordinaire, on ajoute, au reflux, 53 g (0.70 mole) de chlorure d'allyle fraîchement distillé. Un abondant précipité blanc prend naissance. La condensation achevée, on maintient le reflux environ 30 min, puis l'on hydrolyse par 100 cm³ d'eau glacée. Il se produit une réaction vive. On essore et l'on dissout le précipité dans une solution d'acide sulfurique à 10 %. On extrait à l'éther, puis l'ensemble est décanté; les phases étherées réunies sont lavées à l'eau, puis séchées sur sulfate de sodium. Par distillation, après élimination du solvant, on recueille 20 g d'une fraction (Eb_{25} 112–114°) constituée d'un mélange d'allyltriisopropylgermanium, $CH_2=CHCH_2-Ge(iso-C_3H_7)_3$, et de chlorure de triisopropylgermanium dans les proportions respectivement de 65 et 35 %. La séparation de ces deux produits a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse préparative*. Les caractéristiques de l'allyltriisopropylgermanium sont les suivantes: n_D^{20} 1.4847, d_4^{20} 0.9952. (Trouvé: C, 60.29; H, 10.92; Ge, 30.18. $C_{12}H_{26}Ge$ calc.: C, 59.36; H, 10.72; Ge, 29.92 %.)

VI. Action du chlorure de cyclohexylmagnésium sur le chlorure germaneux

(1) Préparation du chlorure germaneux

Etant donné la grande réactivité du chlorure germaneux, toutes les manipulations ont été effectuées sous atmosphère d'hélium et les transvasements en caisson étanche en pression d'hélium. Dans une fiole à vide, on ajoute 13.7 g (0.064 mole) de tétrachlorure de germanium à 41.4 g (0.256 mole) de triéthylgermane. La réaction s'amorce dès la température ordinaire avec apparition d'un très fin précipité blanc-jaune clair de chlorure germaneux que l'on récupère par filtration soigneuse. Le filtrat, chauffé légèrement (30–35°), laisse précipiter lentement une nouvelle quantité de $GeCl_2$, dont la coloration évolue du jaune clair au jaune orangé. On filtre de nouveau et l'on fait subir au filtrat le même traitement. Après un grand nombre de cycles identiques, on obtient finalement 8 à 9 g de chlorure germaneux que l'on lave au chloroforme anhydre (chloroforme R.P. séché sur sulfate de sodium puis sur alumine activée) afin de le débarrasser de toute trace de triéthylgermane. (Trouvé: Cl, 39.76; Ge, 54.49. $GeCl_2$ calc.: Cl, 49.44; Ge, 50.56 %.) D'après ces dosages, on constate,

* La chromatographie préparative a été effectuée sur un appareil Beckman type mégachrom: gaz vecteur hélium, colonnes apiezon L, température 158°.

comme le mentionnent effectivement la plupart des auteurs, la non stoechiométrie du composé obtenu (la formule brute serait $\text{GeCl}_{1.49}$). Ce défaut en chlore, dont l'origine provient de l'instabilité du chlorure germaneux, va en s'accusant dans le temps, même à température ordinaire (un dosage d'halogène effectué deux jours après le précédent ne fournit plus que 35.81 % de chlore).

(2) *Action sur le chlorure de cyclohexylmagnésium*

Sur le chlorure germaneux fraîchement préparé, nous avons réalisé deux séries d'expériences :

Première expérience. En atmosphère d'hélium, on ajoute lentement 2.8 g (0.019 mole) de chlorure germaneux pulvérulent à 0.14 mole de chlorure de cyclohexylmagnésium en solution étherée. La réaction est légèrement exothermique et le mélange prend une coloration brun rouge que l'on laisse évoluer pendant 2 h à température ordinaire. On hydrolyse ensuite par de l'eau glacée puis à l'aide d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à 10 %. Par filtration, on récupère 1.5 g de précipité brun infusible, soluble à chaud dans le chloroforme et dans le tétrachlorure de carbone. Recristallisé à partir de ce dernier, il fournit environ 1 g d'un solide jaune analogue à ceux décrits par Glockling et Hooton¹⁵. Infusible, ce composé présente en spectrographie infrarouge les bandes caractéristiques du cycle cyclohexanique. La phase étherée obtenue après l'hydrolyse est séchée sur sulfate de sodium, puis fractionnée. En tête on élimine le solvant puis le cyclohexane provenant de l'hydrolyse de l'excès d'organomagnésien. On note l'absence de cyclohexène. On recueille ensuite successivement : fraction 1, 0.5 g, $E_{b_{26}}$ 53–54° ; fraction 2, 0.3 g, $E_{b_{0.3}}$ 35–36° ; fraction 3, 0.4 g, $E_{b_{0.3}}$ 145–146° ; résidus 1 g. Les fractions 1 et 2 sont respectivement du chlorure de cyclohexyle et du cyclohexanol. La fraction 3 est du tricyclohexylgermane identifié par son spectre infrarouge (bandes caractéristiques du vibreur Ge–H). Les résidus forment une masse compacte de couleur rouge sombre renfermant encore une certaine quantité de tricyclohexylgermane.

Deuxième expérience. Nous avons utilisé la même technique et le même appareillage que pour les expériences analogues décrites précédemment à partir du tétrachlorure de germanium (ballon réactionnel soigneusement maintenu à l'abri de l'humidité et relié en permanence à une cellule infrarouge). La manipulation est effectuée à partir de 3.2 g (0.022 mole) de chlorure germaneux pulvérulent et de 0.15

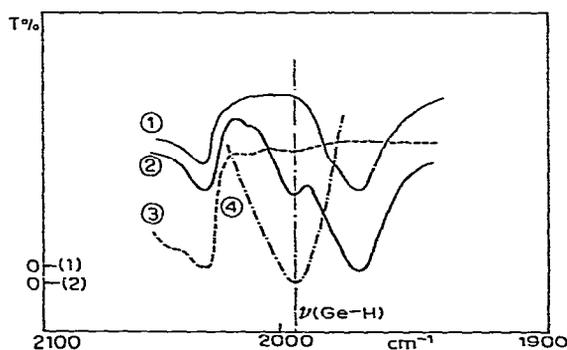


Fig. 3. Étude spectrographique dans la région des 2000 cm^{-1} de la formation de la liaison Ge–H à partir de GeCl_2 . 1, Milieu réactionnel avant hydrolyse. 2, Milieu réactionnel après hydrolyse. 3, Heptane. 4, $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{GeH}$.

mole de chlorure de cyclohexylmagnésium dont l'éther de préparation a été partiellement remplacé par 80 cm³ d'heptane anhydre. On réalise la condensation de manière identique à celle de la première expérience; on enregistre le spectre infrarouge du milieu réactionnel; celui-ci est ensuite hydrolysé par 10 cm³ d'eau glacée et le spectre de la fraction organique enregistré. Les résultats sont rassemblés dans la Fig. 3. Nous avons bien entendu vérifié que les produits de réaction, tant par leur abondance que par leur nature, étaient les mêmes que lors de la précédente expérience. L'examen des spectres montre que le triorganogermane n'est observé qu'après hydrolyse.

REMERCIEMENTS

Les Auteurs adressent leurs remerciements au Germanium Research Committee pour la fourniture des produits de base nécessaires à cette recherche.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 T. G. SELIN ET R. WEST, *Tetrahedron*, (1959) (5) 97.
 - 2 H. GILMAN ET C. W. GEROW, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 5435.
 - 3 D. SEYFERTH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 2738.
 - 4 P. MAZEROLLES, Thèse Toulouse, 1959, p. 19.
 - 5 F. RIJKENS ET G. J. M. VAN DER KERK, *Organogermanium Compounds*, Org. Chem. Inst. TNO, Utrecht, 1960, p. 9.
 - 6 H. GILMAN ET E. A. ZUECH, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 3035.
 - 7 F. GLOCKLING ET K. A. HOOTON, *J. Chem. Soc.*, (1962) 3509.
 - 8 A. GARRICK ET F. GLOCKLING, *J. Chem. Soc.*, (1966) 623.
 - 9 E. KRAUSE ET R. POHLAND, *Ber.*, 57 (1924) 532.
 - 10 J. VALADE ET J. C. POMMIER, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1962) 1532.
 - 11 C. TAMBORSKI ET E. J. SOLOSKI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3734.
 - 12 J. VALADE ET F. METRAS, *C. R. Acad. Sci., Paris*, 253 (1961) 1582.
 - 13 J. C. MENDELSON, F. METRAS ET J. VALADE, *C. R. Acad. Sci., Paris*, 261 (1965) 756.
 - 14 O. M. NEFEDOV ET M. N. MANAKOV, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 5 (1966) No. 12.
 - 15 F. GLOCKLING ET K. A. HOOTON, *J. Chem. Soc.*, (1963) 1849.
 - 16 J. SATGÉ, Thèse Toulouse, 1961, 565.
 - 17 H. NORMANT ET J. VILLIERAS, *C. R. Acad. Sci., Paris*, 259 (1964) 1150.
 - 18 H. H. ANDERSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 814.
 - 19 H. H. ANDERSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73 (1951) 5800.
- J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 327-340