

Preliminary communication

**INSERTION DE GERMYLENES DANS LA LIAISON ETAIN—CARBONE.
 GERMYLENES A SUBSTITUANTS PERHALOGENES**

J. BARRAU et J. SATGE

*Laboratoire de chimie des organominéraux, Université P. Sabatier, 118 Route de Narbonne
 31077 Toulouse Cédex (France)*

(Reçu le 19 décembre 1977)

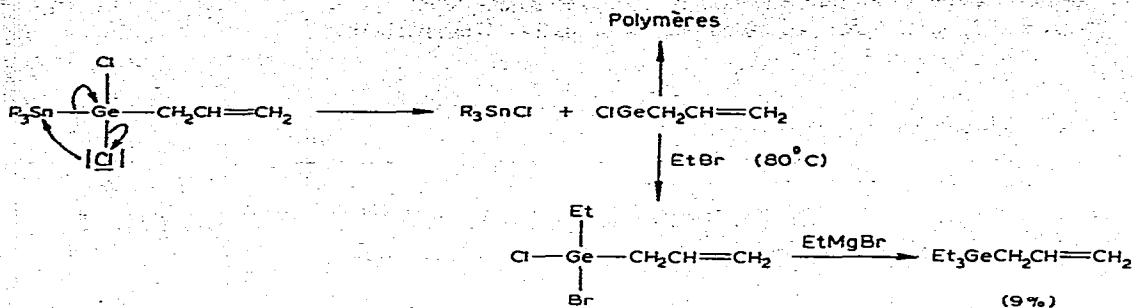
Summary

The electrophilic germylenes GeCl_2 and EtGeCl react with allyl- and (trichloromethyl)-trialkylstannanes with insertion in the Sn—C bond. The germylstannanes obtained give an α -elimination reaction leading to R_3SnCl and divalent species of germanium with an allyl or trichloromethyl substituent. The alkyl(dichloromethyl)-germylenes are also obtained by an α -elimination reaction from the alkyl(dichloromethyl)methoxyhydrogermanes.

Deux réactions d'insertion de germylènes dans des liaisons C—métal IVB ont été décrites à ce jour dans la littérature. En 1970 Nametkin et al. [1] invoquent l'insertion de diméthylgermylène sur la liaison Ge—C de diméthylgermacyclobutane avec formation du digermacyclopentane correspondant. Plus récemment l'insertion de PhGeCl et GeF_2 sur la liaison Ge—C du nitrile $\text{R}_3\text{GeCH}_2\text{C}\equiv\text{N}$ a été observée au laboratoire [2]. Dans cette note nous décrirons l'insertion de certains germylènes halogénés dans la liaison Sn—C d'allyl- et de trichlorométhylstannanes. Les composés d'addition obtenus sont instables et se décomposent par α -élimination pour conduire à de nouvelles espèces du germanium(II).

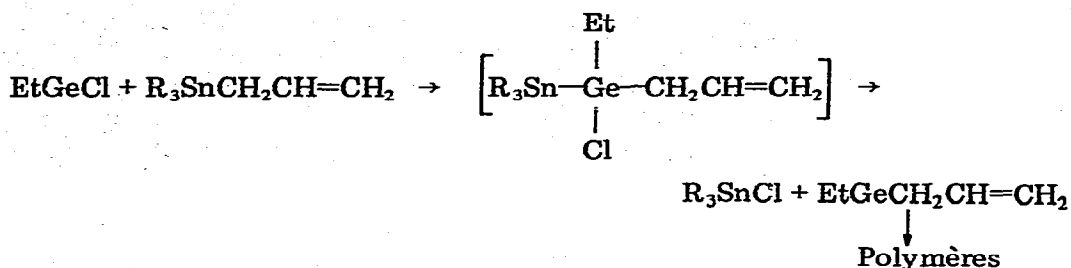
L'action du dichlorogermylène Cl_2Ge pur [3,4] sur les trialkylallylstannanes $\text{R}_3\text{SnCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ($\text{R} = \text{Bu}, \text{Me}$) conduit, à côté de polymères, au chlorure de trialkoylétain. La liaison Sn—C(allyle) du trialkoylstannane n'étant pas scindée à différentes températures ($20^\circ\text{--}80^\circ\text{C}$) par les dérivés à liaison Ge—Cl la réaction d'échange directe chlore/allyle entre GeCl_2 et $\text{R}_3\text{SnCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ semble exclue. La formation de R_3SnCl et du germylène $\text{ClGeCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (qui se polymérise rapidement), ne peut s'interpréter que par la formation d'un germastannane intermédiaire instable, dû à l'insertion du germylène Cl_2Ge dans la liaison Sn—C(allyle) suivie d'une réaction d' α -élimination sur l'atome de germanium. Le nouveau germylène $\text{ClGeCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ a pu être caractérisé à l'état monomère par insertion dans une liaison carbone—halogène.

Le rendement de la réaction d'insertion est assez faible en raison de la réaction



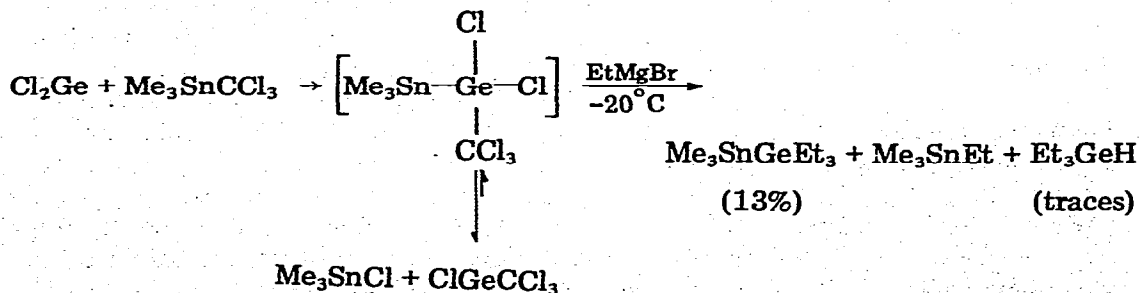
compétitive d'addition du germylène sur l'insaturation $\text{C}=\text{C}$ [4-6] qui conduit à des polymères $\text{--}[\text{CH}(\text{CH}_2\text{SnR}_3)\text{CH}_2\text{GeCl}_2]\text{--}_n$.

Avec l'éthylchlorogermylène [7] la réaction a lieu en tube scellé à 80°C , mais toute tentative de caractérisation du germylène monomère $\text{EtGeCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ a échoué. La formation de germastannane est toutefois probable puisque l'on obtient R_3SnCl à la distillation, le germylène formé restant sous forme de polymères $\text{--}[\text{EtGe}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]\text{--}_n$.

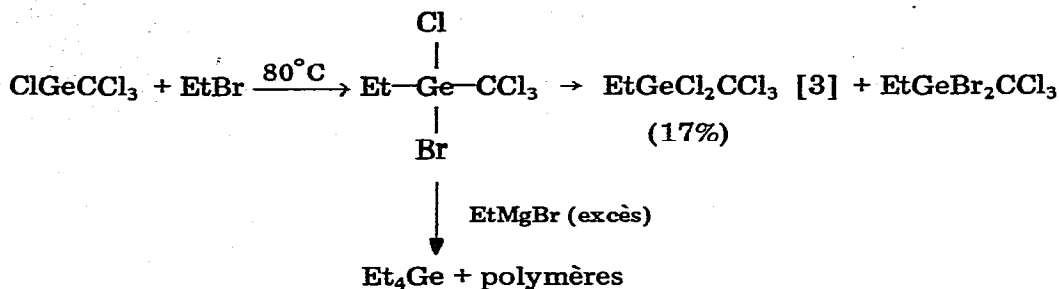


Contrairement aux dérivés stanniques, les trialcoylallyl-silanes et -germanes se sont avérés inertes vis à vis des germylènes. Ils ne conduisent qu'à l'obtention de polymères par addition sur la double liaison.

Avec le (trichlorométhyl)triméthylstannane [8,9] l'insertion à température ordinaire du dichlorogermylène sur la liaison $\text{Sn}-\text{C}$ donne un liquide limpide non distillable identifié au germastannane. Une alcoylation à basse température permet en effet d'isoler à côté de l'éthyltriméthylstannane du triéthylgermyltriméthylstannane.

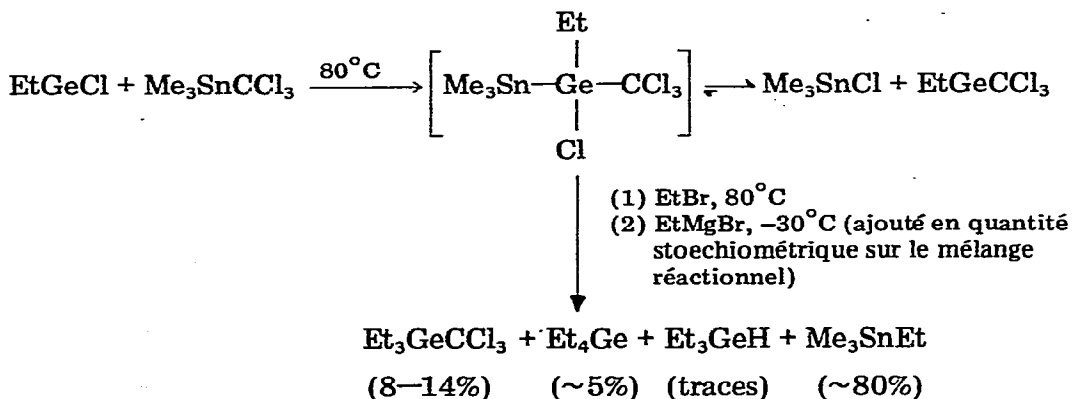


Le chloro(trichlorométhyl)germylène, dont la formation comme intermédiaire réactionnel a déjà été postulée [10], peut dans ce cas être caractérisé par insertion sur le bromure d'éthyle.

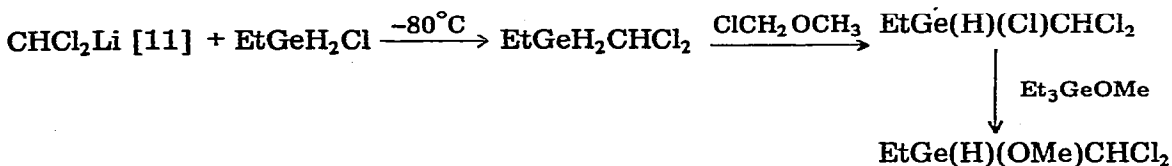


Cette réaction d'insertion étudiée à température plus élevée ($>140^\circ\text{C}$) conduit essentiellement à la formation de polymères $-\text{[GeCl}_2\text{CCl}_2\text{]}_n-$. Ce polymère peut provenir de la transposition ou de la décomposition en dichlorocarbène et dichlorogermylène du chloro(trichlorométhyl)germylène et passage par un intermédiaire du type $[\text{Cl}_2\text{Ge}=\text{CCl}_2]$.

De façon analogue, on peut passer de l'éthylchlorogermylène à l'éthyl(trichlorométhyl)germylène.



Les espèces divalentes du type RGeCHCl_2 ont pour précurseurs les alkyl(dichlorométhyl)méthoxygermanes. L'éthyl(dichlorométhyl)méthoxygermane par exemple est obtenu suivant le schéma réactionnel:



Comme les méthoxydihydrogermanes EtGeH_2OMe [7], l'éthyl(dichlorométhyl)méthoxygermane $\text{EtGe(H)(OMe)CHCl}_2$ est stable en l'absence de solvant polaire et de toute traces initiales d'ion méthoxyyle mais se décompose en présence de MeONa pour conduire au germylène EtGeCHCl_2 que l'on caractérise par condensation sur une liaison carbone-halogène.

Les caractéristiques physiques et physico-chimiques (IR, RMN) des nouveaux

hydrogéogermanes à substituant dichlorométhyle isolés dans ce travail sont rassemblées dans le Tableau 1.

L'étude de nouveaux germylènes à substituant pentafluorophényle est actuellement en cours et fera l'objet d'une prochaine note.

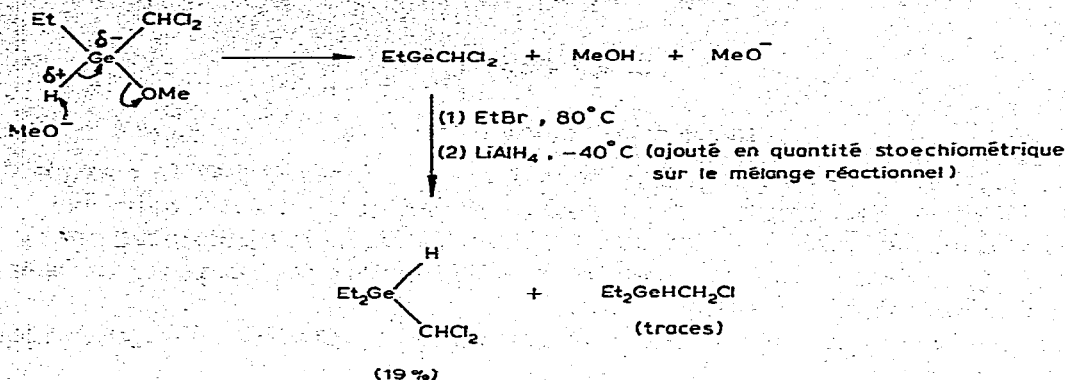


TABLEAU 1

CARACTERISTIQUES PHYSIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES DES NOUVEAUX COMPOSES ISOLÉS

Composé	Eb. (°C/mmHg)	Caractéristiques spectrales ^a				
		$\delta(\text{Ge-H})$	$\delta(\text{Ge-Et})$	$\delta(\text{CHCl}_2)$	$\delta(\text{OMe})$	$\nu(\text{Ge-H})$ (cm^{-1})
$\text{EtGeH}_2\text{Cl}_2$ ^b	33-35/10	4.49(m)	1.57(m)	5.60(tr)		2107
EtGe(H)(Cl)CHCl_2		5.85(m)	0.9-1.6(m)	5.67(d)		2125
$\text{EtGe(H)(OMe)CHCl}_2$		5.52(m)	0.9-1.4	5.75(d)	3.46	2087
$\text{Et}_2\text{GeHCHCl}_2$	78-80/15	4.39(m)	1.20(m)	5.54(d)		2060

^a RMN: déplacements chimiques exprimés en ppm par rapport au TMS pris comme référence interne, solvant C_6D_6 ; IR: produits purs. ^b RMN sans solvant.

Bibliographie

- 1 N.S. Nametkin, L.E. Gusel'nikov, R.L. Ushakova, V.Yu. Orlov, O.V. Kuz'min et V.M. Vdovin, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 194 (1970) 1094.
- 2 M. Rivière-Baudet et P. Rivière, J. Organometal. Chem., 116 (1976) C49.
- 3 M. Massol, J. Barrau et J. Satgé, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 7 (1971) 895.
- 4 J. Satgé, M. Massol et P. Rivière, J. Organometal. Chem., 56 (1973) 1.
- 5 M. Massol, J. Barrau, P. Rivière et J. Satgé, J. Organometal. Chem., 30 (1971) 27.
- 6 P. Rivière, J. Satgé et A. Castel, C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C, 282 (1976) 971.
- 7 M. Massol, J. Satgé, P. Rivière et J. Barrau, J. Organometal. Chem., 22 (1970) 599.
- 8 A.G. Davies et T.N. Mitchell, J. Organometal. Chem., 6 (1966) 568.
- 9 T. Chivers et B. David, J. Organometal. Chem., 10 (1967) P35; 13 (1968) 177.
- 10 M.J. McGlinchey et T.-S. Tan, Inorg. Chem., 14 (1975) 1209.
- 11 D.F. Hoeg, D.L. Lusk et A.L. Crumbliss, J. Amer. Chem. Soc., 87 (1965) 4147; G. Koebrich, Angew. Chem. Internat. Edit., 6 (1975) 1209.