

*Journal of Organometallic Chemistry*, 232 (1982) 123–135  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## **ASSISTANCE NUCLEOPHILE DANS DES REACTIONS D'ORGANO-HALOGENO- ET -HALOGENO-HYDROGERMANES: GERMYLANIONS, GERMYLENES, DERIVES FONCTIONNELS DU GERMANIUM**

P. RIVIERE, A. CASTEL et J. SATGE

*Laboratoire de Chimie des Organominéraux, ERA No. 829 du CNRS, Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex (France)*

(Reçu le 15 janvier 1982)

### **Summary**

Substitution reactions of halogermanes under nucleophilic assistance of tertiary amines or diazo derivatives leading readily to various functional derivatives of germanium have been carried out.

Dehydrohalogenation of acidic halohydrogermanes under nucleophilic assistance is a useful way to divalent species, and the germylenes formed are stabilized by complexation with the nucleophilic agent. The reactions proceed via intermediate halogermylanions which lead to the formation of more stable germylenes. The transient halogermylanions have been characterized by means of their nucleophilic additions to carbonyl derivatives. Nucleophilic substitutions of halogermanes using these germylanions lead to the formation of polygermanes.

### **Résumé**

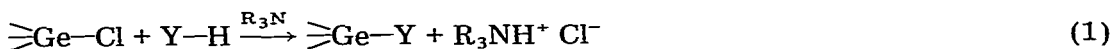
Des réactions de substitution sur des halogénogermanes ont été réalisées, sous assistance nucléophile d'amines tertiaires ou de composés diazoïques. Elles permettent d'accéder facilement à de nombreux dérivés fonctionnels du germanium.

Les réactions de déshydrohalogénéation, sous assistance nucléophile, à partir d'halogénohydrogermanes présentant un hydrogène à "caractère acide", constituent une voie d'accès pratique aux dérivés du germanium bivalent stabilisés dans les complexes avec les nucléophiles utilisés. Ces réactions procèdent par formation intermédiaire d'halogénogermylanions qui se stabilisent, sous forme de germylènes, par expulsion d'un ion halogénure. Ces halogénogermylanions intermédiaires ont pu être caractérisés in-situ à partir de leurs produits d'addition nucléophile sur des dérivés carbonyles. Les réactions de substitution

d'halogénogermanes par ces mêmes germylanions conduisent à la formation de polygermanes.

## Introduction

La formation de dérivés fonctionnels du germanium(IV)  $\geq\text{Ge}-\text{Y}$  par réaction de déchlorhydratation entre un halogénogermane  $\geq\overset{\delta+}{\text{Ge}}-\overset{\delta-}{\text{Cl}}$  et un réactif  $\overset{\delta-}{\text{Y}}-\overset{\delta+}{\text{H}}$  en présence d'une amine a été abondamment décrite dans la littérature et la stéréochimie de ces réactions étudiée [1-4].

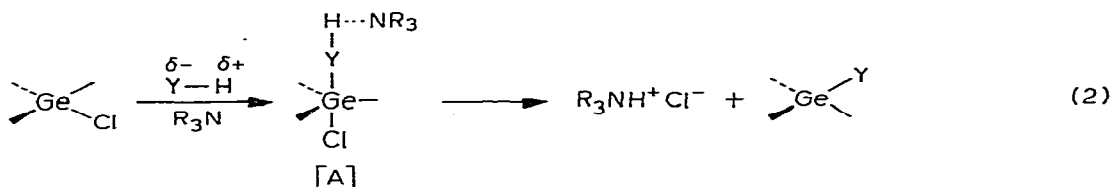


(Y = HO, RO, RS, R<sub>2</sub>N, etc.)

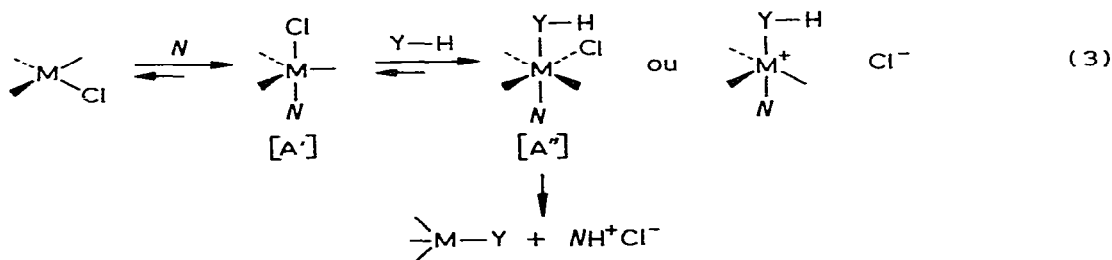
Le rôle de l'amine, au niveau des deux réactifs en présence, l'halogénogermane d'une part et le composé  $\overset{\delta-}{\text{Y}}-\overset{\delta+}{\text{H}}$  d'autre part, n'a pas été clairement établi.

Deux explications au rôle activant du nucléophile ont été proposées dans la littérature [4-8].

(1) Augmentation de l'activité nucléophile de  $\overset{\delta-}{\text{Y}}-\overset{\delta+}{\text{H}}$



(2) Coordination du nucléophile sur le métal avec extension de valence (5 ou 6) [8-11].



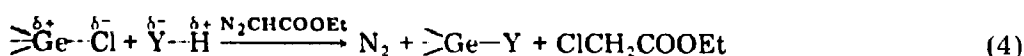
La stéréochimie de ces réactions (inversion prédominante au niveau de l'atome métallique ( $S_N2-M(\text{IVB})$ ) serait en faveur de l'éq. 2 et d'une absence de coordination du type [A'], [A''] dans les cas envisagés d'alkyl- ou arylgermanes [2,4,8].

Les réactions de racémisation d'halogénosilanes, germanes et stannanes [11-15] s'interprètent bien cependant par une extension de coordination de l'atome de M(IVB) et il est connu que des nucléophiles peuvent se coordonner sur ces mêmes éléments IVB [1,16-21] en élevant la coordinance du métal à

5 ou 6. Il faut remarquer néanmoins que dans ce dernier cas, les complexes observables sont généralement ceux de molécules présentant un métal à pouvoir électrophile renforcé comme dans le cas de tétrahalogénures, de tétraalcoxy ou aryloxy, d'acétylacétones de métal du groupe IVB etc. [1,16,21,22]. Ces résultats montrent une aptitude croissante du germanium à la complexation avec les nucléophiles dans le sens:  $R_4Ge < R_3GeX < R_2GeX_2 < RGeX_3 < GeX_4$  ( $X = Cl, RO, R_2N$ ) fonction principalement de la nature des substituants liés au métal qui déterminent l'électrophilie relative du centre métallé.

### Résultats et discussion

Pour notre part, nous avons observé que les diazoïques se montrent également très réactifs dans la catalyse de ces réactions de substitution nucléophile.



(Y = RO, RS, RCOO)

L'action similaire d'énols sur les chlorogermanes en présence de nucléophile ( $\text{Et}_3\text{N}$ ) a été également observée [23].

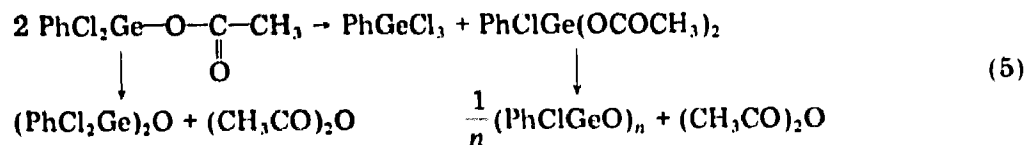
Par contre, et contrairement aux alcools, thiols, les dérivés à hydrogène mobile tels que  $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2(\text{COOEt})_2$ ,  $\text{PhCOCH}_2\text{COOEt}$  ne réagissent pas.

Dans le cas des polyhalogénogermanes qui se montrent par ailleurs, les plus réactifs, il faut envisager parallèlement à l'activation du réactif [A] la formation d'un complexe du type [A'] proposé déjà par Seyferth et al. dans l'insertion du carbène ( $\text{CH}_2\text{N}_2$ , Cu) dans la liaison  $\text{>Ge-Cl}$  [24]. En effet, la vitesse de ces réactions dépend également de l'électrophilie relative du centre métallé:  $\text{GeCl}_4 > \text{PhGeCl}_3 > \text{Ph}_2\text{GeCl}_2 > \text{Ph}_3\text{GeCl} > \text{Et}_3\text{GeCl}$ .

Dans ces réactions, l'insertion de carbène naissant dans la liaison  $\text{>Ge-Cl}$ , observée par ailleurs sous catalyse par le cuivre [1], n'est pas notée, dans notre cas.

Les réactions de substitution (éq. 4) se montrent très sélectives et permettent d'obtenir facilement les dérivés monosubstitués stables  $\text{>Ge-Y}$  (Y = OR, SR).

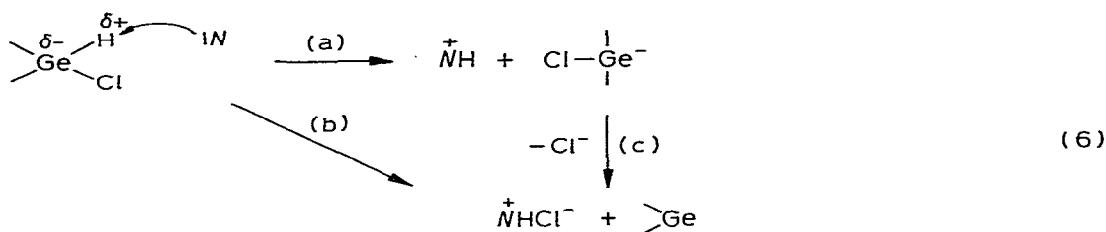
Dans le cas particulier des phénylchloroacétoxygermanes (Y = RCOO), on observe en outre une redistribution secondaire thermo-induite par échange entre un halogène et le groupement acétoxy sur le germanium. Cette redistribution s'accompagne d'une décomposition partielle avec formation de l'anhydride et du germoxane correspondants:



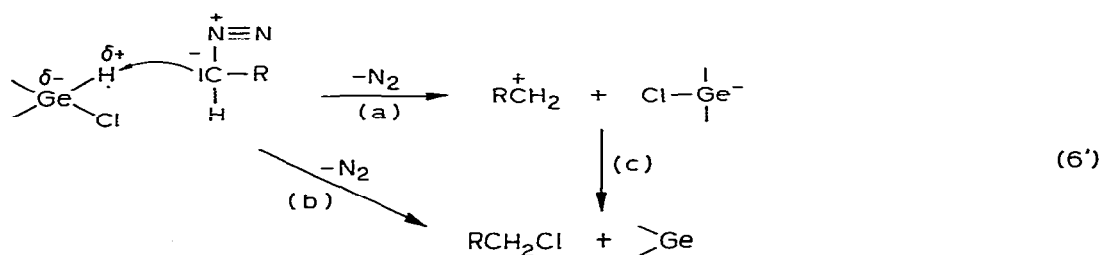
Les trialkylacétoxygermanes plus stables ne présentent pas ce processus de décomposition [1] due vraisemblablement dans les cas précédents à un affaiblissement de la liaison Ge-O provoquée par la présence d'halogène sur le germanium.

Les halogénohydrogermanes présentant un hydrogène à caractère acide

$\text{>Ge}^{\delta-}-\overset{\delta+}{\text{H}}$  [1] conduisent par réaction de déshydrohalogénéation, sous assistance nucléophile, aux gerymlènes correspondants caractérisés dans diverses réactions d'insertion ou de cycloaddition [25]. L'inversion de polarité du métal oriente dans ce cas l'attaque du nucléophile sur l'hydrogène.

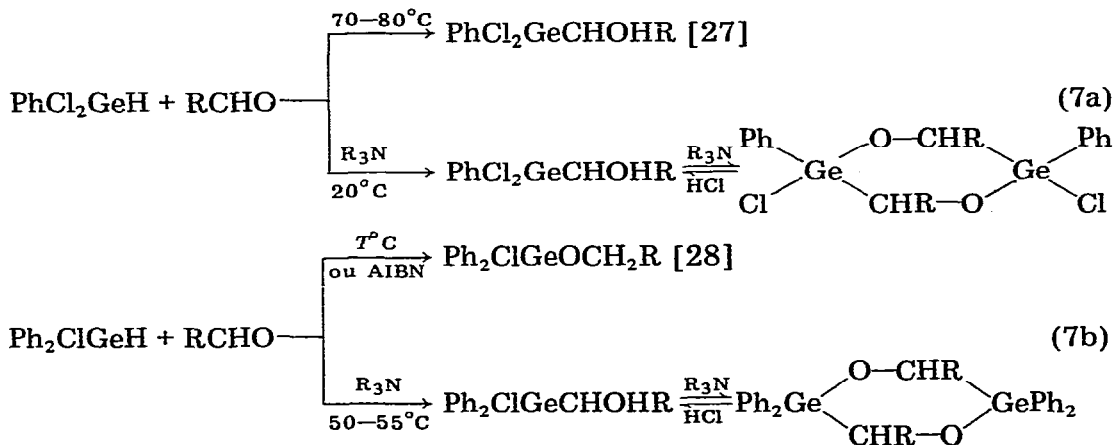


(  $N = \text{Et}_3\text{N}, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  )



(  $R = \text{Ph}, \text{COEt}$  )

Dans ces réactions, le passage par un gerymlanion intermédiaire (éq. 6a et 6'a) déjà fortement impliqué dans les réactions du trichlorogermane [1,26] a pu être mis en évidence dans les cas des phényldichloro- et diphenylchlorogermanes. Ces derniers ne réagissent pas sur les aldéhydes à température ambiante. Leur condensation est par contre observée dans ces mêmes conditions en présence de nucléophile (éq. 7a). Dans le cas du diphenylchlorogermane le sens de l'addition est alors inversé par rapport à la réaction thermo-induite ou sous initiation radicalaire (éq. 7b).



Dans les mêmes conditions, les diphenyl-, triphényl- et triéthylgermanes qui

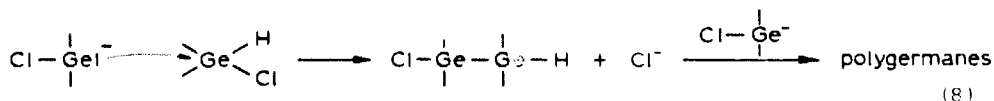
présentent une liaison  $\text{>Ge-H}$  peu polarisée ne donnent aucune réaction. Ils conduisent exclusivement sous thermo-initiation ou catalyse radicalaire aux alcoxygermanes  $\text{>Ge-OCH}_2\text{R}$  correspondants [1,28]. Ceci est en accord avec la grande résistance des trialcoylgermanes à l'hydrolyse alcaline [1].

La stabilité et la réactivité des germylanions ainsi formés varient avec la nature des substituants sur le métal.

En l'absence de réactifs antagonistes, les trichloro- et phénylhalogénogermylanions se décomposent très rapidement en conduisant quasi quantitativement aux germylènes correspondants (réaction 6c et 6'c). Lorsque  $N = \text{N}_2\text{CHCOOEt}$ , ces germylènes peuvent être isolés après élimination du chloroester formé, sous pression réduite. Dans le cas particulier de  $\text{Cl}_2\text{Ge}$  la précipitation du germylène dès sa formation au sein du pentane limite la réaction secondaire de cet intermédiaire, fortement électrophile, avec le diazoïque [29] et permet d'isoler le dichlorogermylène sous forme non complexée très réactive. Cette méthode constitue une source très intéressante de dérivés du germanium bivalent.

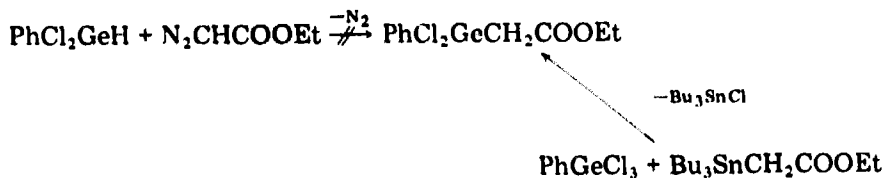
La réactivité des halogénohydrogermanes dans ces réactions décroît avec le caractère acide de leur hydrogène fonctionnel mais également avec la mobilité de l'halogène:  $\text{X}_3\text{GeH} > \text{PhX}_2\text{GeH} > \text{Ph}_2\text{XGeH}$  et  $\text{PhI}_2\text{GeH} > \text{PhBr}_2\text{GeH} > \text{PhCl}_2\text{GeH} > \text{PhF}_2\text{GeH}$ .

Les diphenylchlorogermylanions  $\text{Ph}_2\text{ClGe}^-$  et phénylchlorohydrogermylanions  $\text{PhClHGe}^-$  conduisent de façon similaire aux germylènes correspondants. Dans ces deux derniers cas, une réaction compétitive impliquant une attaque nucléophile du germylanion sur le chlorohydrogermane initial est également observée et conduit à la formation de digermanes:



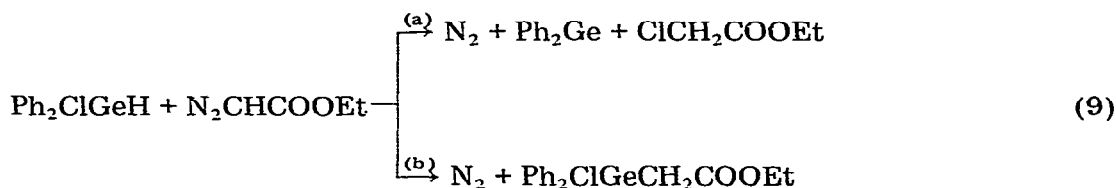
Cette réaction secondaire n'est pas observée dans le cas des trichloro- et phényldichlorogermanes en raison de la polarité accentuée de la liaison  $\text{>Ge}^{\delta-}\text{H}^{\delta+}$  qui rend le centre métallé par trop négatif et peu réactif vis à vis du germylanion.

Lorsque  $N = \text{N}_2\text{CHCOOEt}$  et dans la série d'halogénohydrogermanes étudiée, à l'exception du diphenylchlorogermane, nous n'avons pas observé d'insertion du carbène " $\text{CH-COOEt}$ " dans les liaisons  $\text{>Ge-H}$  avec formation d'esters  $\beta$ -chlorogermaniés. Ces derniers ont cependant pu être synthétisés par réaction d'échange entre les chlorogermanes et  $\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{COOEt}$  [31] et leur stabilité définie dans les conditions opératoires utilisées.



Dans le cas du diphenylchlorogermane qui présente dans la série des phénylhalogénohydrogermanes le caractère acide le plus faible [1], nous avons observé une compétition entre la réaction de déshydrohalogénéation conduisant à la

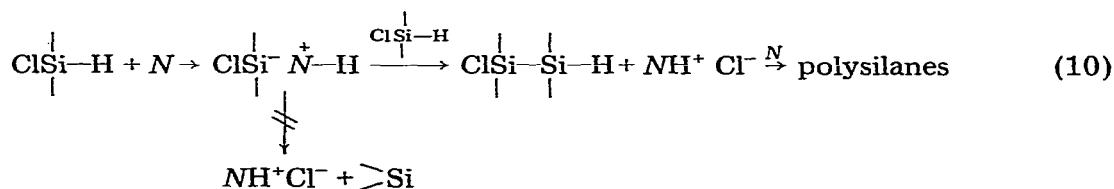
formation de germylène et la réaction classique d'insertion de carbène dans la liaison germanium—hydrogène [30,32].



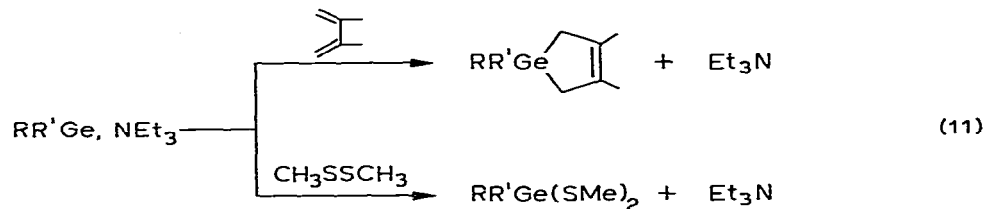
La réaction 9a est prépondérante à température ambiante ou par simple chauffage. La réaction 9b est par contre favorisée lorsqu'on décompose le diazoacétate d'éthyle sur Cu ou sous UV. Lorsque  $N = \text{Et}_3\text{N}$  seule la réaction 9a peut être observée.

Ces résultats permettent d'éliminer l'hypothèse d'une participation de carbène libre dans la réaction 6'.

Le même type de réaction peut être reproduit dans le cas des silanes. Mais comme cela avait déjà été observé dans l'action du trichlorosilane avec les amines [33,34], la réaction prépondérante est ici l'interaction du silylanion avec le chlorosilane conduisant à la formation de di- et polysilanes [33]. La formation transitoire de disilane a pu être observée dans le cas du phénylchlorosilane (cf. éq. 10). Nous n'avons jamais pu caractériser in-situ de silylènes transitoires par cycloaddition sur diènes dans les conditions décrites dans la littérature pour de telles réactions [35].



Les germylènes obtenus dans ces réactions d'élimination et particulièrement les germylènes  $\text{R}_2\text{Ge}$  généralement très polymérisables peuvent être stabilisés sous forme de complexe avec un excès de nucléophile essentiellement lorsque  $N = \text{R}_3\text{N}$  [36]. Ces complexes du type 1/1 à l'exception du cas des phénylhalogéno-germylènes [36] restent suffisamment labiles et se montrent assez réactifs dans les réactions classiques d'insertion ou de cycloaddition [25].



(  $R = R' = \text{Ph}, \text{Et}, \text{Mes}$ ;  $R = \text{Ph}$ ;  $R' = \text{H}, \text{Me}, \text{Cl}$  )

Dans le cas de la cycloaddition sur le diméthylbutadiène nous avons observé une réactivité décroissante de ces germylènes complexés dans la série  $\text{X}_2\text{Ge}, N >$

$RGeX, N > RGeR', N$  ( $X = \text{halogène et } R = \text{Ph ou Mes, } R' = \text{H, Me, Ph, Mes; Mes} = \text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2; N = \text{nucléophile: Et}_3\text{N, C}_5\text{H}_5\text{N, etc.}$ ).

Dans ce travail, nous avons montré que la forte catalyse par les nucléophiles des réactions de substitution  $S_N-M(IVB)$  et des réactions de déshydrohalogénéation implique une participation déterminante du nucléophile dans l'activation respective des liaisons germanium—halogène et germanium—hydrogène.

Les réactions d'élimination, sous assistance nucléophile, à partir d'halogénohydrogermanes, constituent une source très intéressante de germylanions, mais aussi de germylènes  $R_2\text{Ge}$  stabilisés sous forme de complexes 1/1.

L'extension de cette catalyse par des nucléophiles ( $R_3\text{N, RCHN}_2$ ) aux réactions de réduction d'halogénogermanes par des réducteurs doux est développée dans le mémoire suivant [23].

## Partie expérimentale

Les composés décrits dans ce mémoire ont été caractérisés par les méthodes usuelles d'analyse CPV (Aérogroph 1200 SE-30, référence interne  $\text{Et}_4\text{Ge}$  ou  $\text{Bu}_4\text{Ge}$ ), RMN (EM 360 A et T 60 Varian), IR (Perkin—Elmer 457) film liquide ou suspension dans le Nujol. Les analyses élémentaires pondérales ont été réalisées dans le service central de microanalyse du CNRS.

### *Action de divers réactifs de type YH sur les chlorogermanes en présence de $N_2\text{CHCOOEt}$ (Tableau 1)*

Dans toutes ces réactions, le réactif YH est ajouté au mélange diazoacétate d'éthyle et chlorogermane. Les pourcentages de produits formés ont été déterminés par CPV et RMN.

*Action de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  sur  $\text{PhGeCl}_3$  en présence de  $N_2\text{CHCOOEt}$ .* Au mélange stoechiométrique de 2.56 g (0.01 mole) de  $\text{PhGeCl}_3$  et de 1.14 g (0.01 mole) de  $N_2\text{CHCOOEt}$ , sont ajoutés 0.60 g (0.01 mole) d'acide acétique. La réaction est exothermique. Après 24 h à température ambiante, l'analyse par CPV et RMN du mélange réactionnel montre la transformation de 90% des produits de départ et la formation de:  $\text{ClCH}_2\text{COOEt}$  (90%),  $\text{PhCl}_2\text{GeOCOCH}_3$  (59%),  $\text{PhClGe}(\text{OCOCH}_3)_2$  (31%).

La distillation de ce mélange sous pression réduite provoque la redistribution partielle de ces produits avec formation de  $\text{PhGeCl}_3$ ,  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  (identifiés par CPV et RMN) et d'un résidu  $(\text{PhClGeO})_n \nu(\text{GeOGe}) 890 \text{ cm}^{-1}$ .

Le phényldichloroacétoxygermane a pu être préparé par deux autres voies: (1) Action de 2.51 g (0.01 mole) de  $\text{PhCl}_2\text{GeOMe}$  et de 0.60 g (0.01 mole) de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  en tube scellé 2 h à 140—150°C. (2) Action de 2.56 g (0.01 mole) de  $\text{PhGeCl}_3$ , 0.60 g (0.01 mole) de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et de 1.01 g (0.01 mole) de  $\text{Et}_3\text{N}$  2 h à température ambiante, ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) puis filtration ( $\text{Et}_3\text{NH}^+ \text{Cl}^-$ ) et concentration.

Dans les deux cas, le phényldichloroacétoxygermane, a subi, au cours de la distillation, la redistribution observée précédemment.

*Action de  $\text{Cl}_3\text{GeH}$  sur  $N_2\text{CHCOOEt}$ .* A 1.80 g, (0.01 mole) de  $\text{Cl}_3\text{GeH}$  dans 10  $\text{cm}^3$  de pentane, sont ajoutés goutte à goutte 1.14 g, (0.01 mole) de  $N_2\text{CHCOOEt}$ . La réaction exothermique, s'accompagne d'un fort dégagement de  $\text{N}_2$  et de la précipitation d'une huile rouge:  $\text{GeCl}_2$ . Le dichlorogermylène est séparé par

TABLEAU 1  
ACTION DE DIVERS REACTIFS DE TYPE YH SUR LES CHLOROGERMANES EN PRESENCE DE N<sub>2</sub>CHCOOEt

Réactifs (mole/mole sans solvant)	Conditions opératoires Temps/ <i>T</i> (°C)	Produits	Eb. (°C/mmHg)	RMN (ppm)	IR (cm <sup>-1</sup> )	Rdt. (%)
GeCl <sub>4</sub> /MeOH/N <sub>2</sub> CHCOOEt	15 h/20	ClCH <sub>2</sub> COOEt Cl <sub>3</sub> GeOMe	(réf. 37)	δ(OMe) 3.27 (s)		<sup>a</sup> 89
PhGeCl <sub>3</sub> /MeOH/N <sub>2</sub> CHCOOEt	5 min/20	Cl <sub>2</sub> Ge(OMe) <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> COOEt	(réf. 37)	δ(OMe) 3.22 (s) (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )		11 <sup>a</sup>
Ph <sub>2</sub> GeCl <sub>2</sub> /MeOH/N <sub>2</sub> CHCOOEt	10 min/20	PhCl <sub>2</sub> GeOMe ClCH <sub>2</sub> COOEt	(réf. 37)			<sup>a</sup> 90
Ph <sub>3</sub> GeCl/MeOH/N <sub>2</sub> CHCOOEt	3 h/20	Ph <sub>2</sub> ClGeOMe ClCH <sub>2</sub> COOEt	(réf. 1)			27 27
Et <sub>3</sub> GeCl/MeOH/N <sub>2</sub> CHCOOEt	3 h/20	Et <sub>2</sub> GeOMe ClCH <sub>2</sub> COOEt	(réf. 1)			10 6
PhGeCl <sub>3</sub> /EtOH/N <sub>2</sub> CHCOOEt	5 min/20	ClCH <sub>2</sub> COOEt PhCl <sub>2</sub> GeOEt	130/17	δ(CH <sub>3</sub> ) 1.17 (t) J(HC-CH) 7 Hz δ(CH <sub>2</sub> ) 3.90 (q) (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )		<sup>a</sup> <sup>a</sup>
PhGeCl <sub>3</sub> /n-PrSH/N <sub>2</sub> CHCOOEt	5 min/20	ClCH <sub>2</sub> COOEt PhCl <sub>2</sub> GeSPr	86/5 × 10 <sup>-2</sup>	δ(CH <sub>2</sub> S) 2.52 (t) (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )		<sup>a</sup> <sup>a</sup>
PhGeCl <sub>3</sub> /PhC≡CH/N <sub>2</sub> CHCOOEt	24 h/20	pas de réaction				
PhGeCl <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub> (COOEt) <sub>2</sub> / N <sub>2</sub> CHCOOEt	24 h/20	pas de réaction				
PhGeCl <sub>3</sub> /CH <sub>3</sub> COOH/ N <sub>2</sub> CHCOOEt <sup>b</sup>	24 h/20	ClCH <sub>2</sub> COOEt PhCl <sub>2</sub> GeOCCCH <sub>3</sub> PhClGe(OCCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	décomp.	δ(CH <sub>3</sub> ) 1.67 (s) δ(CH <sub>3</sub> ) 1.62 (s) (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	ν(C=O) 1695	90 59 31

<sup>a</sup> Quantitatif. <sup>b</sup> Cf. partie expérimentale.



décantation, lavé trois fois par 5 cm<sup>3</sup> de pentane puis séché sous pression réduite (1.06 g, Rdt. 73%).

Le dichlorogermylène a été caractérisé par insertion dans la liaison  $\geq\text{C}-\text{Cl}$  de l'éther chlorométhylque, avec un rendement quasi quantitatif, donnant:  $\text{Cl}_3\text{GeCH}_2\text{OCH}_3$  (RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta(\text{CH}_2)$  3.90 ppm (s),  $\delta(\text{OCH}_3)$  3.23 ppm (s)) identique au dérivé décrit dans la réf. 25.

*Action de  $\text{PhCl}_2\text{GeH}$  sur  $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$ .* A 3.33 g (0.015 mole) de  $\text{PhCl}_2\text{GeH}$  sont ajoutés goutte à goutte (bain-marie 0°C) 1.71 g (0.015 mole) de  $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$ . On note un dégagement immédiat d'azote. La réaction suivie par RMN ne montre à aucun moment la formation du digermane  $\text{PhCl}_2\text{GeGeClHPh}$  [38]. Après 24 h à température ambiante, l'analyse du mélange réactionnel par RMN et CPV montre la formation quantitative de  $\text{ClCH}_2\text{COOEt}$ . Le phénylchlorogermylène est précipité au pentane et isolé par décantation sous forme d'huile très visqueuse. Il a été caractérisé à partir de son produit de cycloaddition sur le diméthylbutadiène [39] (Rdt. 51%).

*Action de  $\text{PhF}_2\text{GeH}$  sur  $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$ .* A 0.45 g (0.0024 mole) de  $\text{PhF}_2\text{GeH}$  en solution dans 0.5 cm<sup>3</sup> de  $\text{C}_6\text{H}_6$  sont ajoutés 0.27 g (0.0024 mole) de  $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$ . La réaction est lente et le dégagement d'azote progressif. Après 2 h à 20°C 0.30 g (excès 50%) de diméthylbutadiène sont ajoutés au mélange précédent. Après 4 h à 90°C l'analyse par CPV et RMN montre la formation de 9% de  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{GePhF}$  [39] et de 31% de  $\text{FCH}_2\text{COOEt}$ .

*Action de  $\text{PhBr}_2\text{GeH}$  sur  $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$ .* A 0.62 g (0.002 mole) de  $\text{PhBr}_2\text{GeH}$  sont ajoutés lentement 0.23 g (0.002 mole) de  $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$ . La réaction est exothermique et s'accompagne d'un fort dégagement de  $\text{N}_2$ . Après 1 h à 20°C 0.24 g (0.003 mole) de diméthylbutadiène sont ajoutés. Après 1 h à 100°C (tube scellé), l'analyse du mélange réactionnel par RMN et CPV montre la formation de 40% de  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{GePhBr}$  [39] et de 70% de  $\text{BrCH}_2\text{COOEt}$ .

*Action de  $\text{PhI}_2\text{GeH}$  sur  $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$ .* A 0.20 g (0.0005 mole) de  $\text{PhI}_2\text{GeH}$  en solution dans 1 cm<sup>3</sup> de  $\text{C}_6\text{H}_6$  sont ajoutés 0.06 g (0.0005 mole) de  $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$ . La réaction est exothermique et s'accompagne d'un fort dégagement de  $\text{N}_2$ . Après 30 min à 20°C, l'action du diméthylbutadiène, cf. ci-dessus, conduit à 19% de  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{GePhI}$  [39] et 1CH<sub>2</sub>COOEt (52%).

Les halogénoacétates d'éthyle  $\text{XCH}_2\text{COOEt}$  (X = F, Cl, Br, I) ont été caractérisés par comparaison à des échantillons commerciaux.

*Action de  $\text{Ph}_2\text{ClGeH}$  sur  $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$ .* A 0.53 g (0.002 mole) de  $\text{Ph}_2\text{ClGeH}$  sont ajoutés 0.23 g (0.002 mole) de  $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$ . Après 12 h à 60°C, l'analyse du mélange réactionnel par CPV et RMN montre la formation de:  $\text{ClCH}_2\text{COOEt}$ , 43%;  $\text{Ph}_2\text{ClGeH}$  résiduel, 28%;  $\text{Ph}_2\text{ClGeCH}_2\text{COOEt}$ , 21%;  $\text{Ph}_2\text{ClGeGeHPh}_2$ , 8% [38].

$\text{Ph}_2\text{ClGeCH}_2\text{COOEt}$ : Eb 170°C/5 × 10<sup>-2</sup> mmHg (décomposition) RMN brut ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta(\text{CH}_2)$  2.66 (s),  $\delta(\text{CH}_2\text{O})$  3.73 (q),  $\delta(\text{CH}_3)$  0.93 ppm (t).

La réaction secondaire de  $\text{Ph}_2\text{Ge}$  sur  $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$  [29] est négligeable à cette température. La même réaction réalisée sur Cu à température ordinaire conduit à un pourcentage de  $\text{Ph}_2\text{ClGeCH}_2\text{COOEt}$  plus important (50%);  $\alpha$ -élimination donnant ( $\text{ClCH}_2\text{COOEt} + \text{Ph}_2\text{Ge}$ ) ( $\approx 50\%$ ).

*Action de  $\text{PhClGeH}_2$  sur  $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$ .* A 0.56 g (0.003 mole) de  $\text{PhClGeH}_2$  sont ajoutés 0.17 g, (0.0015 mole) de  $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$ . Après 15 h à 60°C l'analyse du mélange réactionnel (CPV, RMN) montre la formation de:  $\text{PhClGeH}_2$  résiduel,

50%;  $N_2CHCOOEt$  résiduel, 15%;  $ClCH_2COOEt$ , 25%,  $PhH_2GeGeHClPh$ , 16% [38];  $(PhGeH)_n$ , 9% [25]. On ne peut exclure dans ce cas la réaction secondaire du germylène naissant ( $PhGeH$ ) sur le diazoacétate d'éthyle (Rdt. <5%).

*Synthèse des  $\beta$ -chlorogermyl esters.*  $Cl_3GeCH_2COOEt$  [31];  $PhCl_2GeCH_2COOEt$ : a été préparé par distillation d'un mélange de  $PhGeCl_3$  (1.28 g, 0.005 mole) et  $Bu_3SnCH_2COOEt$  (1.88 g, 0.005 mole) synthétisé suivant réf. 31. (Eb.  $90^\circ C/5 \times 10^{-2}$  mmHg, IR:  $\nu(CO)$   $1750\text{ cm}^{-1}$ . RMN ( $C_6D_6$ )  $\delta(CH_2CO)$  2.50 (s),  $\delta(CH_2O)$  3.84 (q),  $\delta(CH_3)$  0.95 ppm (t)).

$Ph_2ClGeCH_2COOEt$  (cf. ci-dessus).

*Action de  $Cl_3SiH$  sur  $N_2CHCOOEt$ .* A 2.71 g (0.02 mole) de  $Cl_3SiH$  sont ajoutés 2.28 g (0.02 mole) de  $N_2CHCOOEt$ . On note un dégagement progressif d'azote et la formation de  $ClCH_2COOEt$  (CPV et RMN) (80% de réaction après 3 jours à  $20^\circ C$ ). La dilution du mélange réactionnel au pentane ne provoque la précipitation d'aucun produit; 1.64 g (0.02 mole) de diméthylbutadiène sont alors ajoutés. Après 12 h à  $80^\circ C$ , l'analyse du mélange réactionnel montre la formation quantitative de  $ClCH_2COOEt$ ; la distillation conduit au diméthylbutadiène,  $ClCH_2COOEt$  et à un résidu indistillable (polysilanes).

A 1.35 g (0.01 mole) de  $Cl_3SiH$  en solution dans  $2\text{ cm}^3$  de THF sont ajoutés (3.00 g; excès) de diméthylbutadiène puis 1.14 g (0.01 mole) de  $N_2CHCOOEt$ . Après 12 h à  $80^\circ C$ , l'analyse par RMN montre la formation quasi quantitative de  $ClCH_2COOEt$ . Le mélange est alors phénylé par un excès de  $PhMgBr$  (0.08 mole). L'analyse par CPV du mélange réactionnel ne permet pas d'observer la formation de  $\overline{CH_2C(CH_3)=C(CH_3)CH_2SiPh_2}$ .

*Action de  $PhCl_2SiH$  sur  $N_2CHCOOEt$ .* A 1.77 g (0.01 mole) de  $PhCl_2SiH$  sont ajoutés 1.14 g (0.01 mole) de  $N_2CHCOOEt$ . La réaction est légèrement exothermique et s'accompagne d'un léger dégagement de  $N_2$ . Après 3 jours à  $20^\circ C$ , l'analyse par RMN et CPV du mélange réactionnel montre la formation de 20% de  $ClCH_2COOEt$ .

La même réaction effectuée dans le THF est totale après 24 h à  $20^\circ C$ . Au mélange réactionnel sont alors ajoutés 1.15 g (excès 40%) de diméthylbutadiène. Après 12 h à  $110^\circ C$ , le mélange est phénylé par un excès de  $PhMgBr$ . L'analyse RMN et CPV du mélange réactionnel n'a pas permis d'observer la formation de  $\overline{CH_2C(CH_3)=C(CH_3)CH_2SiPh_2}$ .

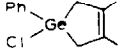
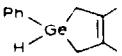
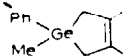
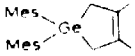
*Action de  $PhClSiH_2$  sur  $N_2CHCOOEt$ .* A 0.57 g (0.004 mole) de  $PhClSiH_2$  dans  $1\text{ cm}^3$  de pentane est ajouté 0.23 g (0.002 mole) de  $N_2CHCOOEt$ . Après 12 h à  $60-70^\circ C$ , l'analyse par RMN du mélange réactionnel montre:  $PhClSiH_2$  résiduel 67%;  $ClCH_2COOEt$ , 25%;  $PhClHSiSiH_2Ph$  8%;  $EtOOCH=CHCOOEt$  5%; RMN ( $C_6D_6$ ):  $\delta(SiH)$  5.60 (t),  $\delta(SiH_2)$  4.10 (d) ppm,  $J(HSi-SiH)$  3.75 Hz.

#### *Déchlorhydratation de chlorohydrogermanes par $R_3N$*

Au chlorohydrogermane  $RR'ClGeH$  (0.010 mole) en solution dans  $C_6H_6$  est ajoutée l'amine (en excès) ( $Et_3N$  ou  $C_5H_5N$ ). Le mélange est abandonné sous agitation magnétique jusqu'à formation du chlorhydrate  $R_3NH^+ Cl^-$  isolé par filtration. L'analyse du filtrat par IR et RMN montre la transformation totale du chlorohydrogermane (disparition du  $\geq Ge-H$ ). La solution du germylène stabilisé ainsi obtenu, peut être alors utilisée dans des réactions de cycloaddition avec le diméthylbutadiène ou d'insertion dans le diméthyldisulfure (tube scellé 2-3 h à  $120^\circ C$ ).

TABLEAU 2

REACTIONS DES GERMYLENES COMPLEXES AVEC LE DIMETHYLBUTADIENE ET LE DIMETHYLDISULFURE

Complexe <sup>a</sup>	Diméthylbutadiène (6 h à 130°C)	Diméthylsulfure (3 h à 100°C)
PhGeCl, Et <sub>3</sub> N	 56% [39]	PhClGe(SMe) <sub>2</sub> [36] 38%
Ph <sub>2</sub> Ge, Et <sub>3</sub> N		Ph <sub>2</sub> Ge(SMe) <sub>2</sub> [37] 76%
PhGeH, Et <sub>3</sub> N	 6% [39]	PhGe(SMe) <sub>3</sub> [37] 60%
PhGeMe, Et <sub>3</sub> N	 2% [40]	PhMeGe(SMe) <sub>2</sub> [36] 30%
Et <sub>2</sub> Ge, Et <sub>3</sub> N		Et <sub>2</sub> Ge(SMe) <sub>2</sub> [36] (65%)
(Mes) <sub>2</sub> Ge, Et <sub>3</sub> N	 1-2%	F 66°C δ(CH <sub>2</sub> ) 2.17(s), δ(CH <sub>3</sub> ) 1.73(s), δ(o-CH <sub>3</sub> ) 2.30(s), δ(p-CH <sub>3</sub> ) 2.14 (s) ppm (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )
		F 112°C δ(SMe) 1.97 (s), δ(o-CH <sub>3</sub> ) 2.50 (s), δ(p-CH <sub>3</sub> ) 2.07 (s) ppm (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )

<sup>a</sup> La stoechiométrie de ces complexes germylène/NR<sub>3</sub> utilisés in-situ n'a pas été déterminée ici mais elle fut établie précédemment dans le cas de la pyridine [36].

Le chlorhydrate de triéthylamine étant facilement éliminé dans les conditions expérimentales (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) par filtration, la triéthylamine est généralement préférable à la pyridine.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 2.

#### Caractérisation des germylanions

**Action de PhCl<sub>2</sub>GeH sur PhCHO.** Le mélange stoechiométrique de 0.22 g (0.001 mole) de PhCl<sub>2</sub>GeH et de 0.11 g (0.001 mole) de PhCHO dans 0.5 cm<sup>3</sup> de C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> est abandonné sous argon pendant 5 h à 20°C sans qu'aucune réaction n'ait lieu. Après 1 h à 60°C on note la formation de l'alcool germanié: PhCl<sub>2</sub>-GeCHOHPh (8%), (RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ(CH) 5.10 ppm (s) [41]).

**Action de PhCl<sub>2</sub>GeH sur PhCHO en présence de Et<sub>3</sub>N.** La triéthylamine en solution dans C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> est ajoutée par petites fractions (0.01 g) au mélange initial précédent. La réaction est suivie par RMN et montre la formation de l'alcool germanié PhCl<sub>2</sub>GeCHOHPh qui se déchlorhydrate rapidement en conduisant à [PhClGeOCHPh]<sub>2</sub> (RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, Et<sub>3</sub>N): δ(CH) 5.60 ppm (s), Rdt. 62%). Le

mélange réactionnel précédent traité par *N* HCl régénère l'alcool germanié  $\text{PhCl}_2\text{GeCHOHPh}$ .

*Action de  $\text{PhCl}_2\text{GeH}$  sur  $\text{PhCHO}$  en présence de  $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$ .* 0.11 g (0.001 mole) de  $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$  sont ajoutés lentement au mélange initial. Le dégagement d'azote est rapide. Après 5 h à 20°C, on note la formation quantitative de  $\text{ClCH}_2\text{COOEt}$ . Le mélange réactionnel est traité par *N* HCl et conduit à  $\text{PhCl}_2\text{GeCHOHPh}$  (Rdt. 28%) (RMN).

*Action de  $\text{Ph}_2\text{ClGeH}$  sur  $\text{PhCHO}$  en présence de  $\text{Et}_3\text{N}$ .* Le mélange stoechiométrique 2.63 g (0.01 mole) de  $\text{Ph}_2\text{ClGeH}$  et 1.06 g (0.01 mole) de  $\text{PhCHO}$  dans 2 cm<sup>3</sup> de THF (1 h à 60°C), ne donne aucune réaction. On ajoute alors goutte à goutte 1.10 g (0.011 mole) de  $\text{Et}_3\text{N}$ . Après 1 h à 60°C, filtration et concentration sous pression réduite, l'analyse du mélange réactionnel par RMN montre la formation de 28% de  $(\text{Ph}_2\text{GeC(Ph)HO})_2$ . (RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{Et}_3\text{N}$ ):  $\delta(\text{CH})$  5.70 ppm (s)).

Le mélange précédent traité par *N* HCl donne l'alcool  $\text{Ph}_2\text{GeClCHOHPh}$  (RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta(\text{CH})$  5.45 ppm (s) [41]). Le même mélange réduit par  $\text{LiAlH}_4$  conduit à l'alcool  $\text{Ph}_2\text{GeHCHOHPh}$  (RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta(\text{GeH})$  5.33 (d),  $\delta(\text{CH})$  5.10 ppm (d)  $J(\text{CH}-\text{GeH})$  1.25 Hz. IR  $\nu(\text{GeH})$  2060,  $\nu(\text{OH})$  3320 cm<sup>-1</sup>). Cet alcool n'a pu être isolé par distillation; il se décompose en donnant quantitativement  $\text{Ph}_2\text{GeH}_2$  et  $\text{PhCHO}$ .

*Action de  $\text{Ph}_2\text{ClGeH}$  sur  $\text{PhCHO}$  en présence de  $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$ .* Le mélange stoechiométrique de 0.26 g (0.001 mole) de  $\text{Ph}_2\text{ClGeH}$ , 0.10 g (0.001 mole) de  $\text{PhCHO}$  et 0.11 g (0.001 mole) de  $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$  est abandonné 1 h à 20°C. On note la formation de 18% de  $\text{ClCH}_2\text{COOEt}$  mais seulement ( $\approx$ 3%) de  $\text{Ph}_2\text{ClGeCHOHPh}$  mis en évidence après traitement par *N* HCl. Dans ce cas, le chauffage du mélange réactionnel favorise la réaction secondaire d'insertion du diazoacétate d'éthyle dans la liaison Ge—H (cf. action  $\text{Ph}_2\text{ClGeH}$  sur  $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$ ).

*Action de  $\text{PhClGeH}_2$  sur  $\text{PhCHO}$  en présence de  $\text{Et}_3\text{N}$ .* Au mélange 0.19 g (0.001 mole) de  $\text{PhClGeH}_2$  et 0.11 g (0.001 mole) de  $\text{PhCHO}$  sont ajoutés 0.10 g (0.001 mole) de  $\text{Et}_3\text{N}$ . Après 12 h à 60°C, et traitement par *N* HCl, l'analyse du mélange réactionnel par RMN montre l'apparition de signaux  $\delta(\text{GeH})$  à 6.40 (d) et  $\delta(\text{CH})$  à 4.80 ppm (d)  $J$  1.5 Hz qui pourraient correspondre à l'alcool  $\text{PhClGeHCHOHPh}$  ( $\sim$ 5%). Ce dernier n'a pu être isolé du mélange réactionnel.

## Bibliographie

- 1 M. Lesbre, P. Mazerolles et J. Satgé, *The Organic Compounds of Germanium*, Wiley-Interscience, New York, 1971.
- 2 C. Eaborn, R.E.E. Hill et P. Scipon, *J. Organometal. Chem.*, **37** (1972) 251.
- 3 F. Carré et R. Corriu, *J. Organometal. Chem.*, **65** (1974) 349.
- 4 J. Dubac, P. Mazerolles, J. Cavezzan et M. Joly, *J. Organometal. Chem.*, **165** (1979) 163.
- 5 R.J.P. Corriu, G. Dabosi et M. Martineau, *J. Organometal. Chem.*, **150** (1978) 27.
- 6 A.D. Allen et G. Modena, *J. Chem. Soc.*, (1957) 3671.
- 7 J.R. Chipperfield et R.H. Prince, *J. Chem. Soc.*, (1963) 3567.
- 8 J. Dubac, P. Mazerolles, M. Joly, F.K. Cartledge, J.M. Wolcott, *J. Organometal. Chem.*, **154** (1978) 203.
- 9 R.E. Vasylishen, G.S. Birdi et A.F. Janzen, *Inorg. Chem.*, **15** (1976) 3054.
- 10 R.J.P. Corriu, F. Larcher et G. Royo, *J. Organometal. Chem.*, **129** (1977) 299.
- 11 R.J.P. Corriu et M. Henner, *J. Organometal. Chem.*, **74** (1974) 1.

- 2 F. Carre, R. Corriu et M. Leard, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 101.
- 3 R.J.P. Corriu, M. Leard and J. Massé, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 6 (1968) 2555.
- 4 F.K. Cartledge, B.G. McKinnie et J.M. Wolcott, *J. Organometal. Chem.*, 118 (1976) 7.
- 5 M. Gielen et H. Mokhtar-Janai, *J. Organometal. Chem.*, 129 (1977) 325.
- 6 S.K. Dhar, V. Doron et S. Kirschner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 753.
- 7 R.K. Marat et A.F. Janzen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1977) 671.
- 8 D. Kummer et T. Seshadri, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 428 (1977) 129.
- 9 D.G. Bickley et N. Serfone, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 2908.
- 0 C. Brelriere, F. Carre, R.J.P. Corriu, A. de Saxee, M. Poirier et G. Royo, *J. Organometal. Chem.*, 205 (1981) C1.
- 1 J.M. Dumas et M. Gomel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1974) 1885.
- 2 J. Satgé et G. Dousse, *Helv. Chim. Acta*, 55 (1972) 2406.
- 3 A. Castel, P. Rivière et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, 232 (1982) 145.
- 4 D. Seyferth et J. Hetflejs, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 253.
- 5 J. Satgé, M. Massol et P. Rivière, *J. Organometal. Chem.*, 56 (1973) 1.
- 6 T.K. Gar, V.M. Nosova, A.V. Kisin et V.F. Mironov, *Zh. Obsch. Khim.*, 48 (1978) 838.
- 7 P. Rivière et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, 49 (1973) 157.
- 8 P. Rivière et J. Satgé, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 4039.
- 9 P. Rivière, A. Castel et J. Satgé, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 5415.
- 0 J. Satgé, *Ann. Chim. (Paris)*, 6 (1961) 391.
- 1 J.F. Lutsenko, Yu.I. Baukov et G.S. Burlachenko, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 496.
- 2 D. Seyferth, *Pure Appl. Chem.*, 23 (1970) 391.
- 3 V. Bazant, V. Chvalovsky et J. Rathousky, *Organosilicon Compounds*, Tome I. Academic Press, New York, 1965.
- 4 R.A. Benkeser, *Acc. Chem. Res.*, 4 (1971) 94.
- 5 D. Seyferth et D.C. Annarelli, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 7162.
- 6 P. Rivière, J. Satgé et A. Castel, *C.R. Acad. Sci., Paris, Sér. C*, 281 (1975) 835.
- 7 P. Rivière, G. Dousse et J. Satgé, *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, 4 (1974) 281.
- 8 P. Rivière et J. Satgé, *Helv. Chim. Acta*, 55 (1972) 1164.
- 9 M. Massol, P. Rivière, J. Barrau et J. Satgé, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 270 (1970) 237.
- 0 P. Rivière, J. Satgé et D. Soula, *J. Organometal. Chem.*, 72 (1974) 329.
- 1 M. Rivière-Baudet, P. Rivière, J. Satgé et G. Lacrampe, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 98 (1979) 42.