

## METHYLPHENYLTRIPHENYLGERMYLSILANES FONCTIONNELS OPTIQUEMENT ACTIFS

### II \*. REACTIONS DE CLIVAGE DE LA LIAISON Si–Ge

R.J.P. CORRIU\*, S. OULD-KADA et G.F. LANNEAU

*Laboratoire des Organométalliques, Equipe de Recherche associée au C.N.R.S., No. 554 Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier-Cedex (France)*

(Reçu le 9 décembre 1982)

#### Summary

The cleavage of a silicon–germanium bond in the presence of organometallics has been studied on the optically active compounds  $\text{MePh(X)SiGePh}_3$  ( $\text{X} = \text{H, OMe}$ ). Depending on the nature of the nucleophile, we obtained mixed products, corresponding to the formation of  $\text{Ph}_3\text{Ge}^-$ , transient radical-anions, or catalytic reactions.

#### Résumé

Le clivage de la liaison silicium–germanium en présence d'organométalliques a été étudié sur un modèle fonctionnel  $\text{MePh(X)SiGePh}_3$  ( $\text{X} = \text{H, OMe}$ ) optiquement actif. Selon la nature du nucléophile, on observe la formation de  $\text{Ph}_3\text{Ge}^-$ , le passage par un radical-anion, ou des réactions catalytiques.

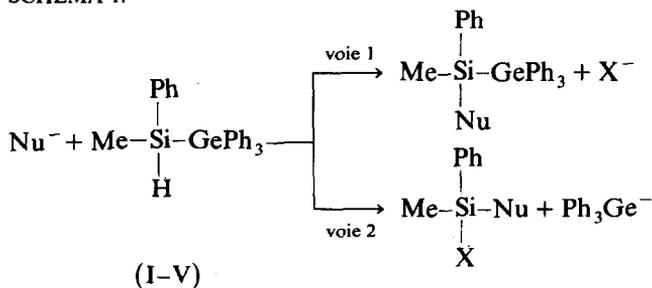
#### I. Introduction

Dans le précédent mémoire, nous avons décrit la synthèse du dérivé bimétallique  $\text{MePh(Ph}_3\text{Ge)SiX}$  ( $\text{X} = \text{H, F, Cl, OR}$ ). Il peut donner lieu à deux réactions en présence de nucléophiles (Schéma 1): (1) la substitution du groupe X (réaction  $S_N2\text{-Si}$ ); (2) la coupure de la liaison Si–Ge, avec déplacement du groupe  $\text{GePh}_3$  [1]. La sélectivité dépend de la nature du nucléophile et de la fonction X.

La substitution nucléophile des silanes fonctionnels (voie 1) a été discutée [2]. La liaison Si–Ge ne modifie pas le comportement stéréochimique des liaisons Si–X ( $\text{X} = \text{H, F, Cl, OR, etc.}$ ). Par contre, l'étude de la réaction de coupure de la liaison

\* Pour la partie I voir réf. 13.

SCHEMA 1.



I, X = OMe; II, X = H; III, X = Cl; IV, X = OMe; V, X = F.

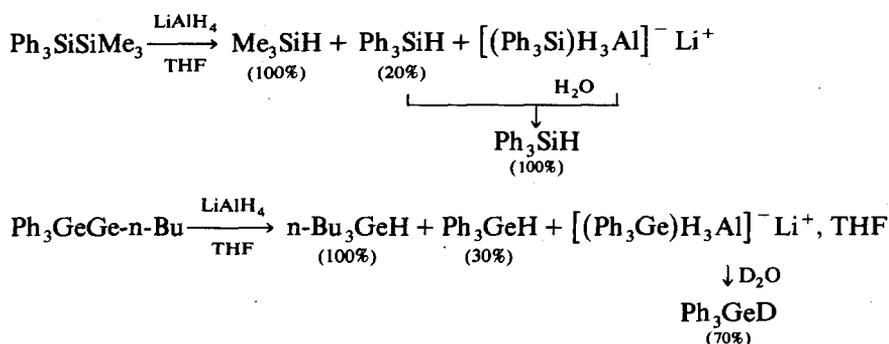
Si-Ge s'inscrit dans l'intérêt croissant porté à la réactivité des dérivés polymétalliques [3,4].

## II. Résultats

### A. Coupures nucléophiles

(1) *Hydrures métalliques.* Les hydrures mixtes sont capables de cliver les liaisons métal(IV)-métal(IV) [5]. Par action de  $\text{LiAlH}_4$  sur les arylalkyl-disilanes ou digermanes en solvant THF, à température ambiante, des silyl (ou germyl) aluminates intermédiaires ont été mis en évidence (Schéma 2). Cependant, quelle que soit la série considérée, organodisilanes ou organodigermanes, il faut noter la formation "in situ" de  $\text{Ph}_3\text{MH}$  (M = Si, Ge), avant même l'hydrolyse du complexe aluminique M-Al.

SCHEMA 2 [5].



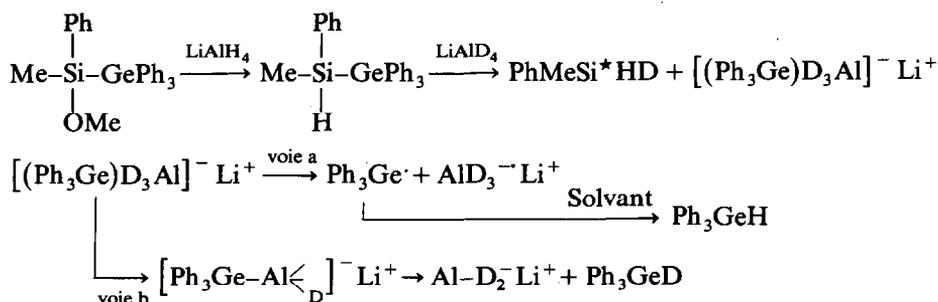
Dans le cas présent, nous observons que le méthylphényl(triphénylgermyl)silane est également clivé par  $\text{LiAlH}_4$  (Cf. Tableau 1). La réaction 1 est suivie au cours du temps. La formation des produits de coupure  $\text{Ph}_3\text{GeH}$  et  $\text{MePhSiH}_2$  (en quantités stoechiométriques) dépend du temps de contact des réactifs. Nous notons en IR l'absence de bandes  $\nu(\text{SiD})$   $1560 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{GeD})$   $1470 \text{ cm}^{-1}$ .

Il semble raisonnable, à partir des résultats de Duffaut et al. d'envisager un schéma réactionnel qui fasse également intervenir un complexe aluminique M-Al<sup>-</sup> (Cf. Schéma 3).

TABLEAU I

$\begin{array}{c} \text{Ph} \\   \\ \text{Me}-\text{Si}-\text{GePh}_3 \\   \\ \text{OMe} \end{array} \xrightarrow[(2) \text{D}_2\text{O}]{(1) \text{LiAlH}_4}$	$\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiH} + \text{Ph}_3\text{GeH} + \text{MePhSiH}_2$				(1)
(IV)	<i>t</i>	(100 - <i>x</i> )%	<i>x</i> %	<i>x</i> %	
	5 min	94	traces	traces	
	30 min	75	25	25	
	3 h	66	33	33	
	48 h	10	90	90	
<hr/>					
$\begin{array}{c} \text{Ph} \\   \\ \text{Me}-\text{Si}-\text{GePh}_3 \\   \\ \text{OMe} \end{array} \xrightarrow[(2) \text{D}_2\text{O}]{(1) \text{LiAlD}_4, 24 \text{ h}}$	$\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiD} + \text{Ph}_3\text{GeH} + \text{Ph}_3\text{GeD} + \text{MePhSiD}_2$				(2)
(IV)	(53%)	(39%)	(8%)	(47%)	
$\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiH} \xrightarrow[(2) \text{D}_2\text{O}]{(1) \text{LiAlH}_4, 48 \text{ h}}$	$\text{Ph}_3\text{GeH} + \text{MePhSiH}_2$				(3)
(II)	(80%)	(70%)			
$\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiH} \xrightarrow[(2) \text{D}_2\text{O}]{(1) \text{LiAlD}_4, 48 \text{ h}}$	$\text{Ph}_3\text{GeH} (50\%)$ $\text{Ph}_3\text{GeD} (30\%)$	$\text{MePhSiH}_2 (20\%)$ $\text{MePhSiHD} (20\%)$ $\text{MePhSiD}_2 (40\%)$			(4)
(II)	80%	80%			

SCHEMA 3.



Plusieurs arguments nous permettent d'étayer cette hypothèse. (1) Les silanes et germanes de coupure sont obtenus en quantités stoechiométriques, quel que soit l'avancement de la réaction. (2) Les pourcentages analogues obtenus dans les réactions 1-3 d'une part et 2-4 d'autre part indiquent la réduction préalable de la liaison Si-OMe en SiH. (3) L'absence de produit deutérié au cours de la réaction 3 montre que les dérivés  $\text{>SiH}$  et  $\text{>GeH}$  sont formés avant la décomposition du complexe aluminique par  $\text{D}_2\text{O}$  [5b].

La formation de  $\text{Ph}_3\text{GeH}$  dans les réactions 2-4 ne peut s'expliquer que par une décomposition radicalaire du gerymyluminique, suivie de l'arrachement d'hydrogène au solvant (Schéma 3a). L'obtention de  $\text{Ph}_3\text{GeD}$  en quantité non négligeable dans ces mêmes réactions implique un autre mode de décomposition du complexe, sans

TABLEAU 2

Action de  $\alpha$ -NpLi sur MePh(Ph<sub>3</sub>Ge)SiX [13]

Réaction	MePh(Ph <sub>3</sub> Ge) SiX		Produits
	X		
5	Cl	(-)-III	(±)-MePhNpSiGePh <sub>3</sub> (rac)
6	F	(+)-V	(+)-MePhNpSiGePh <sub>3</sub>
7	OMen	(+)-I	(-)-MePhNpSiOMen + Ph <sub>3</sub> Ge-n-Bu
8	OMe	(+)-IV	(-)-MePhNpSiOMe + Ph <sub>3</sub> Ge-n-Bu
9	H	(+)-II	(+)-MePhNpSiH + Ph <sub>3</sub> Ge-n-Bu

doute du type intramoléculaire (Schéma 3b).

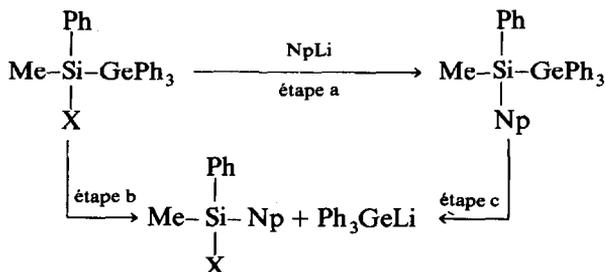
Nous éliminons l'hypothèse d'un transfert d' $e^-$  de LiAlD<sub>4</sub> sur  $\text{>Si-Ge<}$  car, comme nous le verrons plus loin, la sélectivité d'un tel processus est en faveur de la formation de Ph<sub>3</sub>Ge<sup>-</sup>.

(2) *Organolithiens.* L'action de l' $\alpha$ -naphtyllithium déjà décrite [1], conduit à la coupure stéréosélective de la liaison Si-Ge avec rétention de configuration dans le cas des mauvais partants (X = H, OR) et à la substitution des liaisons Si-X pour les bons groupes partants (X = F, Cl) (Tableau 2).

La nature des produits obtenus dans les réactions 7-9 s'explique par une substitution nucléophile sur le silicium, donnant Ph<sub>3</sub>GeLi qui réagit ensuite avec n-BuBr, formé "in situ" au cours de la préparation de NpLi.

Dans le cas où X = Cl, F, nous ne pouvons pas exclure "a priori" l'hypothèse d'un processus en 2 étapes faisant intervenir initialement la coupure de la liaison Si-Ge (Schéma 4), puisque le résultat global est le dérivé tétrasubstitué. Le couplage du silane fonctionnel avec Ph<sub>3</sub>GeLi (étape c) donnerait d'autant plus facilement le dérivé tétrasubstitué que X est un meilleur groupe partant.

SCHEMA 4.



Nous avons fait réagir Ph<sub>3</sub>GeLi sur le fluorosilane en présence d'un équivalent de n-BuBr (conditions expérimentales de la réaction 6). Les 2 composés ont une réactivité voisine vis-à-vis de Ph<sub>3</sub>GeLi (Cf. partie expérimentale).

Or, dans la réaction 6, n-BuBr se trouve toujours en large excès par rapport au MePhNpSiF, formé "in situ". Dans l'hypothèse d'une substitution consécutive à la coupure, nous devrions donc observer la formation quasi exclusive de Ph<sub>3</sub>Ge-n-Bu.

En conséquence, il est possible d'éliminer un tel processus en 2 étapes. Il nous

TABLEAU 3

ACTION DE EtLi SUR MePh(Ph<sub>3</sub>Ge)SiX, EN PRÉSENCE D'HALOGÉNURE

SiX	R'Br	Substitution MePh(Ph <sub>3</sub> Ge)SiY (100 - m%)		Coupure		
		Y = X	Y = Et	Ph <sub>3</sub> Ge-Z (m%)	MePhEtSiX (n%)	
				Z = R'	Z = H	n% = m% max
Cl (III)	-	0	93	0	0	0
F (V)	-	15	75	0	10	-
	Et	30	60	4	6	-
OMe (I)	-	17	33	0	50	50 <sup>a</sup>
	-	0 <sup>a</sup>	43	8	16	24
OMe (IV)	Et	0	0	100	0	100
	Me	0	0	55	45	50 <sup>b</sup>
	-	13	0	78	9	32 <sup>b</sup>
H (II)	Et	36	0	37	27	52 <sup>b</sup>
	Me	12	0	88	0	66 <sup>b</sup>

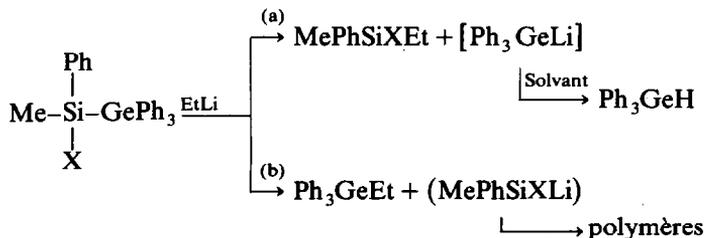
<sup>a</sup> Les produits identifiés ne correspondent qu'à 67% de la réaction. <sup>b</sup> Les faibles pourcentages peuvent s'expliquer par la formation de produits non identifiés. De plus la volatilité du silane doit diminuer les pourcentages réels (cas du MePhEtSiH).

semble raisonnable d'envisager plutôt, dans ce cas, la substitution directe des bons groupes partants (X = Cl, F) (étape a), et d'autre part la coupure sélective de la liaison Si-Ge, (étape b), dans le cas de mauvais partants (X = OMe, H).

L'action de EtLi met aussi en évidence l'influence du groupe fonctionnel: avec X = Cl on a uniquement substitution, avec X = F, on observe la compétition entre substitution et coupure, et avec X = H, on obtient seulement les produits de coupure. Cependant, à la différence du NpLi, nous observons une dispersion des produits (Cf. Tableau 3). En particulier, l'action de EtLi sur le germéylsilane, en l'absence d'halogénure organique, conduit à 78% de Ph<sub>3</sub>GeEt.

On peut envisager une attaque nucléophile concurrente de EtLi sur Si et Ge, avec formation respective de [Ph<sub>3</sub>GeLi] et [MePhSiXLi] qui se décomposeraient dans le milieu (Schéma 5).

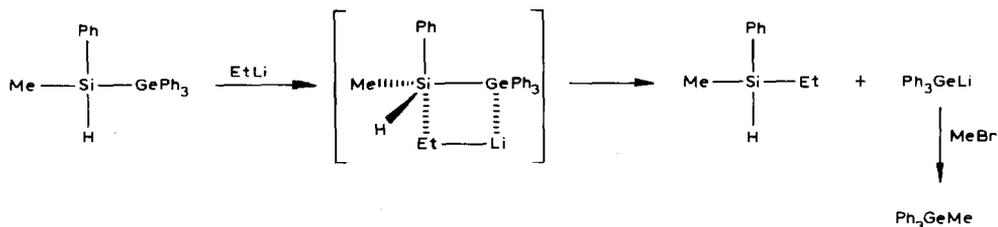
SCHEMA 5.



L'addition concurrente de EtLi et de EtBr devrait permettre de piéger les espèces anioniques susceptibles de se former. Dans le cas du méthoxygermane, nous isolons uniquement MePhEtSiOMe et Ph<sub>3</sub>GeEt en quantités stoechiométriques. De même,

en présence de  $\text{CH}_3\text{Br}$ , on observe un couplage sélectif (Schéma 6) donnant  $\text{MePhHSiEt}$  et  $\text{Ph}_3\text{GeMe}$ .

SCHEMA 6.

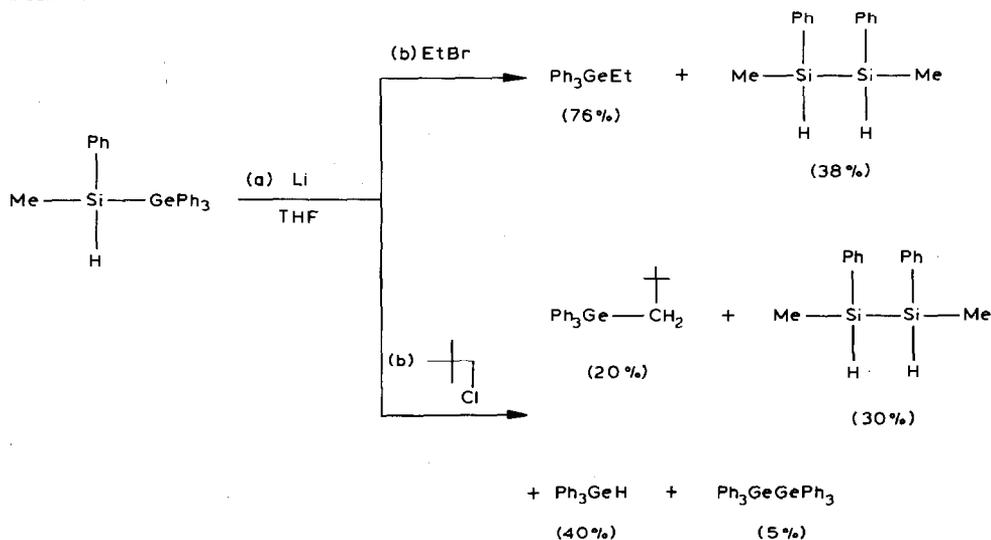


La stoechiométrie observée correspond uniquement à l'attaque nucléophile de  $\text{EtLi}$  sur l'atome de silicium. La formation de  $\text{Ph}_3\text{GeEt}$  lors de l'action de  $\text{EtLi}$  seul sur le germysilane serait due à un autre processus, peut-être du type transfert d'électron [7] comme nous le verrons plus loin, ou bien à une perte de sélectivité en l'absence d'halogénure organique.

### B. Réactions par transfert d'électron

Un premier exemple de coupure stéréosélective de disilane optiquement actif a été décrit par Sommer [6]. Nous nous sommes proposés de mettre en évidence des silylanions du type  $\text{R}_2\text{SiXLi}^*$  optiquement actifs en effectuant la coupure de la liaison  $\text{Si}-\text{Ge}$  par action du lithium, en solvant THF.

SCHEMA 7.

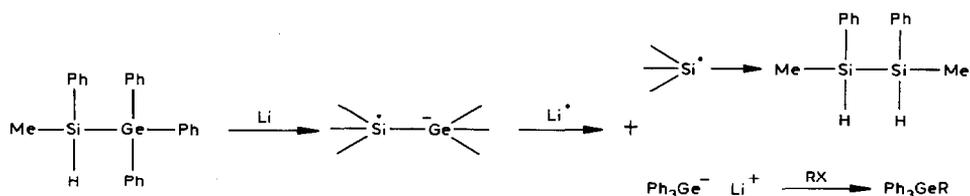


Nous n'observons pas la formation de silane  $\text{R}_3\text{SiH}$ . Par contre, nous isolons le disilane symétrique en quantité stoechiométrique (Schéma 7).

Conformément aux hypothèses déjà envisagées [7], nous pouvons considérer l'intervention d'un radical-anion en admettant que le radical formé est suffisamment réactif pour se dupliquer immédiatement, l'anion  $\text{Ph}_3\text{Ge}^-$  étant ensuite capable de

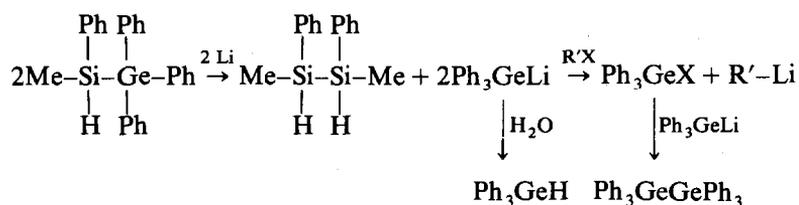
réagir sur l'halogénure d'alkyle ajouté dans le milieu (Schéma 8).

SCHEMA 8.



Dans le cas du  $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{Cl}$ , très encombré, la formation de  $\text{Ph}_3\text{GeGePh}_3$  peut s'expliquer par la réaction d'échange halogène-métal [8].  $\text{Ph}_3\text{GeH}$  proviendrait de l'hydrolyse de  $\text{Ph}_3\text{GeLi}$  non échangé (Schéma 9).

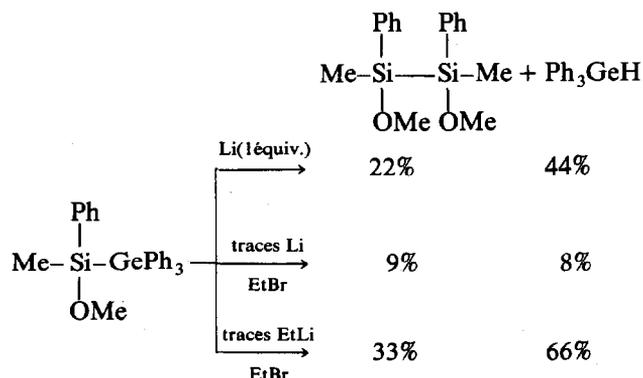
SCHEMA 9



### C. Réactions catalytiques

Au type de coupure que nous venons de décrire, nous devons ajouter une réaction très particulière observée dans le cas du  $\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiOMe}$ (IV) en présence de lithium ou d'alkyllithium en quantité catalytique. Nous observons la coupure sélective de la liaison  $\text{Si}-\text{Ge}$ , avec formation lente de disilane symétrique, ainsi que celle de  $\text{Ph}_3\text{GeH}$  en quantité stoechiométrique (Schéma 10).

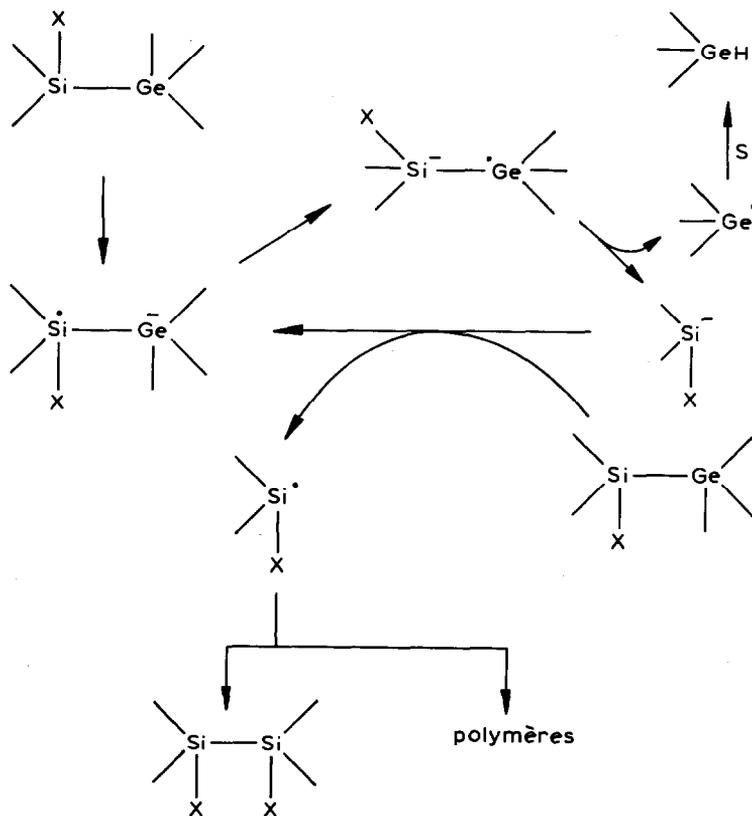
SCHEMA 10



Dans les mêmes conditions, l'hydrogénosilane (II) ne réagit pas. Nous envisageons un processus catalytique. La présence d'un substituant électronégatif facilite la

formation transitoire d'un radical anion tautomère. Après la coupure SiGe, le silylanion est capable de former à nouveau un radical-anion, libérant  $\text{XR}_2\text{Si}^\cdot$ . Les radicaux ainsi formés peuvent se dupliquer ou bien réagir avec le solvant. La force motrice du processus serait la grande aptitude des anions silylés à initier la formation d'anion radicalaux (Schéma 11).

SCHEMA 11



#### D. Coupures radicalaires

Il existe très peu de silanes chiraux bifonctionnels décrits dans la littérature [9]. La bromation radicalaire par voie photochimique [10] présentait l'intérêt de pouvoir accéder à des silanes bifonctionnels peu encombrés (Schéma 12).

SCHEMA 12



Du plus, la méthode est d'un emploi très simple, puisque  $\text{Ph}_3\text{GeBr}$  précipite dans le milieu (solvant: cyclohexane), et que le bromosilane est entièrement retrouvé dans la solution.

La réactivité est différente de celle des coupures par anions radicalaux. Dans le cas où ( $X = \text{OMe}, \text{OMe}n$ ), la réaction n'a pas lieu. Si  $X = \text{H}$ , la réaction est quantitative, mais on obtient le silane ( $\pm$ )- $\text{MePhSiHBr}$  racémique.

L'instabilité optique des radicalaux bimétalliques a été décrite [11]. Mais Sakurai n'envisage pas de telles espèces dans le mécanisme de coupure avec  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$  [10]. Il est plus raisonnable de penser que c'est le bromosilane qui est optiquement instable, tout au moins dans nos conditions expérimentales.

## Conclusion

L'observation essentielle du présent travail est la très grande versatilité des liaisons dissymétriques Si-Ge fonctionnalisées. Aussi bien, nous avons pu mettre en évidence 3 schémas réactionnels concurrents: substitution nucléophile, substitution radicalaire, substitution par radical-anion. Il suffit d'espèces riches en électrons en quantités catalytiques pour initier des processus cycliques.

La facilité de coupure de la liaison Si-Ge par  $\text{LiAlH}_4$  pour donner un germylaluminate est tout à fait remarquable; elle met en évidence la grande réactivité de la liaison Si-Ge, comparée à Si-Si ou Ge-Ge [1,12].

## Partie expérimentale

Les techniques générales sont décrites dans le mémoire précédent [13]. Les mélanges réactionnels sont analysés par RMN et CPV. Les fractions molaires des espèces contenant le groupement  $\text{Ph}_3\text{Ge}$  sont directement calculées à partir des intensités des signaux obtenus par CPV et éventuellement confirmées par RMN. Les pourcentages relatifs des autres dérivés siliciés (produits de coupure ne contenant pas de germanium) sont estimés à partir des données RMN des mélanges.

### *Action des hydrures métalliques: $\text{LiAlH}_4$ et $\text{LiAlD}_4$*

Pour exemple, nous décrivons la réaction de  $\text{LiAlD}_4$  avec  $\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiOMe}$  (IV). A 2 mmoles de  $\text{LiAlD}_4$  dans 20 ml d'éther anhydre on ajoute, à température ambiante, 2 mmoles de  $\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiOMe}$  (1 g). Après un temps de contact, le mélange est hydrolysé avec  $\text{D}_2\text{O}$ . La phase organique est extraite à l'éther, séchée sur sulfate sec et le solvant est éliminé. On récupère 1 g de produit brut, qui est analysé par RMN du proton et chromatographie en phase vapeur (CPV).

### *Action des organolithiens*

L'action des germylsilanes fonctionnels sur le naphthyllithium est décrite [13].

#### *Ethyllithium*

Le lithien est obtenu par addition de bromure d'éthyle sur 2 équivalents de lithium, à  $0^\circ\text{C}$ , dans l'éther anhydre.

*$\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiCl}$  (III).* A 9 mmoles de  $\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiCl}$  dans de l'éther anhydre, on ajoute, à température ambiante, 9 mmoles d'une solution d'éthyllithium (0.244 M). Au bout de 3 h, le mélange réactionnel est hydrolysé et extrait selon la technique générale. Le produit brut est mis à cristalliser dans du pentane à  $0^\circ\text{C}$ . On obtient environ 3.8 g de cristaux (F  $43-44^\circ\text{C}$ ) de  $\text{MeEtPhSiGePh}_3$ ,  $[\alpha]_D 0^\circ$ . Rdt. 93%.

*MePh(Ph<sub>3</sub>Ge)SiF (V)*. Même mode opératoire que précédemment: 2 mmoles MePh(Ph<sub>3</sub>Ge)SiF et 2 mmoles EtLi (éther anhydre). Il se forme dans le mélange réactionnel un dépôt de sels. Par addition de pentane ou d'hexane les sels restant en solution dans l'éther sont précipités et filtrés. Après élimination du solvant, le mélange est analysé par RMN et CPV: 10% Ph<sub>3</sub>GeH, 75% MeEtPhSiGePh<sub>3</sub> ( $\delta$  0.55 ppm) (3H), singulet), 15% MePh(Ph<sub>3</sub>Ge)SiF.

*MePh(Ph<sub>3</sub>Ge)SiOMen (I)*. A partir de 3.5 mmoles de MePh(Ph<sub>3</sub>Ge)SiOMen et 3.5 équivalents de EtLi, on isole 0.155 g de Ph<sub>3</sub>GeGePh<sub>3</sub> qui précipite dans le milieu. Le mélange brut est ensuite analysé par spectroscopie RMN et CPV: 50% Ph<sub>3</sub>GeH, MeEtPhSiOMen 50%, MeEtPhSiGePh<sub>3</sub> 33%, 17% MePh(Ph<sub>3</sub>Ge)SiOMen.

*MePh(Ph<sub>3</sub>Ge)SiOMe (IV)*. On mélange 6 mmoles MePh(Ph<sub>3</sub>Ge)SiOMe (3 g) ( $[\alpha]_D - 15.4^\circ$  hexane) et 6 mmoles EtLi (éther anhydre). Il se forme dans le milieu un précipité non identifié (0.9 g). La RMN du mélange réactionnel montre la présence ( $m = 1.9$  g) de 16% de Ph<sub>3</sub>GeH, 43% MeEtPhSiGePh<sub>3</sub>, 24% MeEtPhSiOMe, 8% Ph<sub>3</sub>GeEt. Activité optique du mélange:  $[\alpha]_{589} + 0.013^\circ$ ;  $[\alpha]_{365} + 0.038^\circ$ .

*MePh(Ph<sub>3</sub>Ge)SiH (II)*. On part de 4.7 mmoles MePh(Ph<sub>3</sub>Ge)SiH et 4.7 mmoles EtLi (éther anhydre). Le mélange réactionnel est hydrolysé à l'eau lourde et extrait à l'éther. Le spectre RMN du produit brut montre la présence de 13% MePh(Ph<sub>3</sub>Ge)SiH, 9% Ph<sub>3</sub>GeH, 78% Ph<sub>3</sub>GeEt, 32% MeEtPhSiH. Les pourcentages sont déterminés par intégration des protons et confirmés par CPV.

#### *Action de EtLi / EtBr*

*MePh(Ph<sub>3</sub>Ge)SiF (V)*. 2.2 mmoles de EtBr et EtLi (en quantités stoechiométriques) sont ajoutées, goutte à goutte de façon simultanée, sur 2.2 mmoles de MePh(Ph<sub>3</sub>Ge)SiF ( $[\alpha]_D + 5.7^\circ$ ) dans de l'éther anhydre, à température ambiante. Au bout de 24 h, on filtre. Le solvant est évaporé. On récupère 1 g de mélange qui est directement analysé par RMN et dans lequel on décèle MeEtPhSiGePh<sub>3</sub> et des traces de Ph<sub>3</sub>GeH, Ph<sub>3</sub>GeEt. La CPV donne les résultats suivants: 6% Ph<sub>3</sub>GeH, 4% Ph<sub>3</sub>GeEt, 60% MePhEtSiGePh<sub>3</sub>. La mesure de l'activité optique du mélange donne  $[\alpha]_D$  corrigé +  $6^\circ$  (hexane).

*MePh(Ph<sub>3</sub>Ge)SiOMe (IV)*. Même mode opératoire que précédemment: 6 mmoles MePh(Ph<sub>3</sub>Ge)SiOMe,  $[\alpha]_D + 13.8^\circ$ , 6 mmoles EtLi, 6 mmoles EtBr (éther anhydre). Au bout de 12 h, le mélange réactionnel est hydrolysé et la phase organique extraite selon la technique générale. On récupère 3 g de produit brut. La RMN correspond au mélange stoechiométrique de Ph<sub>3</sub>GeEt et MeEtPhSiOMe. Par distillation, on isole MeEtPhSiOMe,  $[\alpha]_D - 2.15^\circ$  (hexane).

*MePh(Ph<sub>3</sub>Ge)SiH (II)*. Les quantités suivantes, sont traitées comme précédemment: 3.5 mmoles MePh(Ph<sub>3</sub>Ge)SiH,  $[\alpha]_D + 4.8^\circ$ , 3.5 mmoles EtBr, 3.5 mmoles EtLi (éther anhydre). L'agitation est maintenue pendant 12 h. Après traitement la CPV et la RMN du mélange brut correspondent à 27% Ph<sub>3</sub>GeH, 37% Ph<sub>3</sub>GeEt, 52% MeEtPhSiH, 36% MePh(Ph<sub>3</sub>Ge)SiH. Activité optique du mélange réactionnel  $[\alpha]_{589} + 0.002^\circ$ ,  $[\alpha]_{365} + 0.011^\circ$ .

#### *Action de EtLi / MeBr*

*MePh(Ph<sub>3</sub>Ge)SiOMe (IV)*. On utilise 2 mmoles de MePh(Ph<sub>3</sub>Ge)SiOMe dans de l'éther anhydre auxquelles on ajoute, goutte à goutte, de façon simultanée, des quantités équivalentes de EtLi d'une part et de MeBr de l'autre, à température ambiante. Le mélange réactionnel est hydrolysé à l'eau lourde. La phase organique

est extraite à l'éther et séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Le solvant est éliminé par distillation à pression ambiante. On récupère 1.4 g de mélange brut. La CPV et la RMN montrent la présence de 45%  $\text{Ph}_3\text{GeH}$ , 55%  $\text{Ph}_3\text{GeMe}$ , 50%  $\text{MeEtPhSiOMe}$ .

*MePh(Ph<sub>3</sub>Ge)SiH (II)*. Même mode opératoire que dans le cas précédent: 2.4 mmoles  $\text{MePh(Ph}_3\text{Ge)SiH}$ , 2.4 mmoles  $\text{EtLi}$ , 2.4 mmoles  $\text{MeBr}$  (éther anhydre). On récupère 1 g de produit brut. La CPV et la RMN du mélange montrent 12%  $\text{MePh(Ph}_3\text{Ge)SiH}$ , 88%  $\text{Ph}_3\text{GeMe}$ , 66%  $\text{MeEtPhSiH}$ .

*Réactions de coupure en présence de métaux alcalins*

*Réactions de coupure de MePh(Ph<sub>3</sub>Ge)SiOMe (IV). Action de Li.* A  $1.1 \times 10^{-3}$  atome gramme de Li dans de l'éther anhydre, on ajoute, à température ambiante, 1.1 mmole de  $\text{MePh(Ph}_3\text{Ge)SiOMe}$ . Après 36 h, l'hydrolyse et extraction selon la technique générale, donnent un mélange dont la RMN et la CPV donnent les résultats suivants: 44%  $\text{Ph}_3\text{GeH}$ , 22%  $(\text{MePh(MeO)Si})_2$ , 56%  $\text{MePh(Ph}_3\text{Ge)SiOMe}$ .

*Action de EtBr / Li (traces).* A 1.1 mmole de  $\text{MePh(Ph}_3\text{Ge)SiOMe}$  en présence de traces de Li dans de l'éther anhydre, on ajoute à température ambiante, une quantité équivalente de  $\text{EtBr}$ . Après traitement, la CPV et la RMN du produit brut donnent les résultats suivants:  $\text{Ph}_3\text{GeH}$  18%;  $(\text{MePh(MeO)Si})_2$  9%;  $\text{MePh(Ph}_3\text{Ge)SiOMe}$  82%.

*Action de EtBr / EtLi (traces).* A 2 mmoles de  $\text{MePh(Ph}_3\text{Ge)SiOMe}$  dans de l'éther anhydre, on additionne, à température ambiante, la quantité stoechiométrique de  $\text{EtBr}$ . On y ajoute  $10^{-4}$  mole de  $\text{EtLi}$ . Le mélange est traité après 48 h. La RMN du produit brut correspond au mélange de 66%  $\text{Ph}_3\text{GeH}$ , 33%  $(\text{MePh(MeO)Si})_2$ .

*Réactions de coupure de MePh(Ph<sub>3</sub>Ge)SiH (II)*

*Action de Li en présence de EtBr [6].* A  $7.5 \times 10^{-3}$  atome gramme de lithium dans du THF distillé, on ajoute, à température ambiante, 7 mmoles de  $\text{MePh(Ph}_3\text{Ge)SiH}$ . Après 2 h, on ajoute goutte à goutte, 7 mmoles de  $\text{EtBr}$ . L'agitation est maintenue 24 h. Après traitement, le produit brut est dissout dans du pentane. On récupère 1.2 g de cristaux (F 72–74.5°C) de  $\text{Ph}_3\text{GeEt}$  (Rdt. 51%). La RMN du mélange montre la présence de 76%  $\text{Ph}_3\text{GeEt}$ , 38%  $(\text{MePhHSi})_2$ , 24%  $\text{MePh(Ph}_3\text{Ge)SiH}$ .

*Action de Li en présence de neo-PenCl.* Même mode opératoire que dans le cas précédent: 12 mmoles  $\text{MePh(Ph}_3\text{Ge)SiH}$ ,  $12 \times 10^{-3}$  atome gramme Li (THF), 25 mmoles  $\text{neo-PenCl}$ . On récupère 4.24 g de produit brut. La RMN donne les résultats suivants: 20%  $\text{Ph}_3\text{Ge-neo-Pen}$ , 40%  $\text{Ph}_3\text{GeH}$ , 5%  $\text{Ph}_3\text{GeGePh}_3$ , 30%  $(\text{MePhHSi})_2$ , 30%  $\text{MePh(Ph}_3\text{Ge)SiH}$ .

*Action du dibromoéthane sur MePh(Ph<sub>3</sub>Ge)SiH (II)*

*Réaction thermique [10].* A une quantité catalytique de peroxyde de benzoyle (0.2 mmole) dans du cyclohexane, on ajoute un mélange équimoléculaire de dibromoéthane et  $\text{MePh(Ph}_3\text{Ge)SiH}$ . La réaction est effectuée à 80°C. Il se forme un précipité blanc dans le mélange réactionnel. Au bout de 24 h, le solvant est évaporé et le mélange repris avec du pentane. Par filtration, on récupère 0.870 g de cristaux (F 136°C) correspondant à  $\text{Ph}_3\text{GeBr}$  (Rdt. 48%). La RMN de la liqueur-mère montre la présence de  $\text{Ph}_3\text{GeBr}$ ,  $\text{MePhHSiBr}$  et  $\text{MePh(Ph}_3\text{Ge)SiH}$ .

*Réaction photochimique.* Même méthode que précédemment mais, dans ce cas, la réaction est effectuée à température ambiante en présence de lumière UV (lampe Hg

(Hanovia) 250 W). On utilise les quantités suivantes: 4.8 mmoles MePh(Ph<sub>3</sub>Ge)SiH, 4.8 mmoles dibromoéthane, 0.2 eq. de peroxyde benzoyle/cyclohexane. La réaction est arrêtée au bout de 3 h. On récupère 0.663 g de cristaux de Ph<sub>3</sub>GeBr (F 134–136°C) Rdt. 35%. La RMN du mélange brut montre la présence de 35% MePhSiHBr et 65% MePh(Ph<sub>3</sub>Ge)SiH. A partir du (+)-méthylphényl(triphénylgermyl)silane, on obtient un mélange réactionnel d'activité optique nulle.

## References

- 1 C. Eaborn et F.M.S. Mahmoud, *J. Organometal. Chem.*, 205 (1981) 47.
- 2 R. Corriu et C. Guérin, *J. Organometal. Chem.*, 198 (1980) 231.
- 3 E. Hengge, *Topics in Current Chemistry*, 51, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1974.
- 4 M. Ishikawa et M. Kumada, *Adv. Organometal. Chem.*, Vol. 19, Academic Press, New-York, 1981.
- 5 (a) H. Gilman et R.A. Tomasi, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 43;  
(b) N. Duffaut, J. Dunoguès, R. Calas (avec J. Gerval), P. Rivière, J. Satgé et A. Cazes, *J. Organometal. Chem.*, 149 (1978) 57.
- 6 L.H. Sommer et R. Mason, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 1619.
- 7 H.M. Walborsky et M.S. Aronoff, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 418.
- 8 C. Eaborn, R.E. Hill et P. Simpson, *J. Organometal. Chem.*, 37 (1972) 275.
- 9 R.J.P. Corriu et G. Lanneau, *J. Organometal. Chem.*, 67 (1974) 243; C. Brelière, R.J.P. Corriu, A. De Saxcé et G. Royo, *ibid.*, 166 (1979) 153, et réf. citées.
- 10 A. Hosomi et H. Sakurai, *J. Amer. Chem. Soc.* 94 (1972) 1384.
- 11 H. Sakurai et M. Murakami, *Chem. Lett.*, (1972) 7.
- 12 H. Gilman et C.W. Gerow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 5823.
- 13 R.J.P. Corriu, S. Ould-Kada et G. Lanneau, *J. Organometal. Chem.*, 248 (1983) 23.