

Preliminary communication

**REACTIONS DE DECHLORHYDRATATION D'ORGANOCHLOROGERMANES
 (GERMANES ET POLYGERMANES)**

P. RIVIERE, A. CASTEL, D. GUYOT et J. SATGE

Laboratoire de Chimie des Organominéraux, U.A. No. 477 du CNRS,
 Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex (France)

(Reçu le 25 mars 1985)

Summary

1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene appears to be an efficient dehydrochlorination agent for the organochlorohydrogermanes PhCl_2GeH , R_2ClGeH ($\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$). In diluted solutions the intramolecular α -elimination process leads to germylene through germanate >Ge-NH< formation while in concentrated solutions intermolecular reactions are predominant and give organochlorohydropolygermanes in good yields. The latter reaction is an interesting and selective way to obtain digermanes with bulky substituents ($\text{R} = \text{mesityl}$).

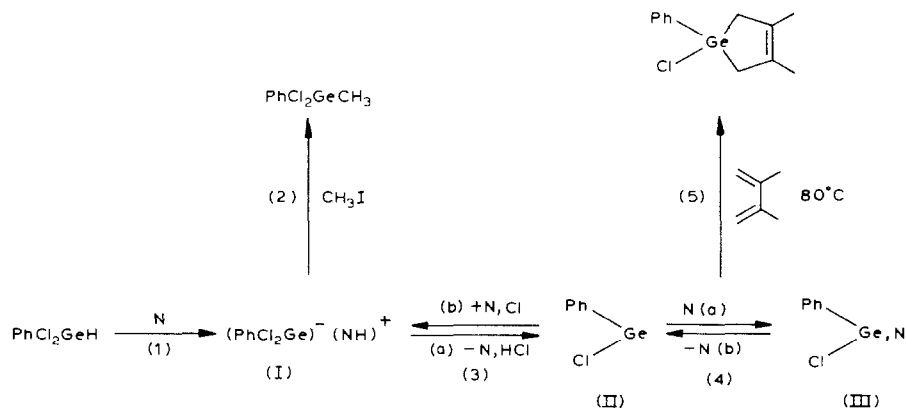
Both intra- and inter-molecular dehydrochlorination mechanisms are discussed.

Nous avons, dans un travail antérieur portant sur l'étude de la déchlorhydratation d'organochlorohydrogermanes (RCl_2GeH , R_2ClGeH) et la caractérisation des germylènes formés in-situ au cours de ces réactions, proposé l'hypothèse d'une stabilisation d'espèces divalentes du germanium fortement polymérisables (R_2Ge) dans des complexes labiles non isolables avec le nucléophile, agent de déchlorhydratation [1,2].

Dans ces réactions d' α -élimination, les organochlorohydrogermanes présentant un hydrogène peu acide (R_2ClGeH) réagissent progressivement avec les amines tertiaires comme Et_3N . Nous décrivons ici l'action du diaza-1,8 bicyclo[5.4.0]undecène-7 (DBU), agent de déchlorhydratation particulièrement efficace dans ce type de réaction [3].

Dans le cas de PhCl_2GeH et de $\text{N} = \text{DBU}$ (cf. Schéma 1), le processus réactionnel conduisant par déchlorhydratation de l'organochlorohydrogermane en solution benzénique (0.4 M), au germylène correspondant a pu être analysé.

Lorsque le DBU est ajouté à une solution benzénique diluée de PhCl_2GeH , le germanate I ($\text{N} = \text{DBU}$) est isolé sous forme d'une huile visqueuse carac-



térisée par alkylation par l'iodure de méthyle en PhMeGeCl_2 [4] à 20°C (réaction 2) (Rdt. 79%). Il peut être également obtenu par action de PhGeCl [5] sur DBU, HCl au sein du benzène à 20°C (réaction 3b).

$(\text{PhCl}_2\text{Ge})^- (\text{DBUH})^+$ (I): RMN (CDCl_3 , ppm): $\delta(\text{CH}_2)$ 1.65 (m) (8H), $\delta(\text{CH}_2)$ 2.80 (m) (2H), $\delta(\text{CH}_2\text{N})$ 3.35 (m) (6H), $\delta(\text{H}^+)$ 10.80 (m) (1H), $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 6.00–7.90 (m) (5H); IR (pur) $\nu(\text{NH}^+)$ 3000–3200 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1640 cm^{-1} .

Cependant, par chauffage (80°C) ou par action d'un excès de DBU, il libère le germyle PhGeCl (réaction 3a). Nous avons pu vérifier par ailleurs que le phénylchlorogermyle [5] donne un complexe stable avec le DBU (réaction 4a): PhGeCl, DBU (III): F, 65°C (déc.); RMN (CDCl_3 , ppm): $\delta(\text{CH}_2)$ 1.70 (m) (8H), $\delta(\text{CH}_2)$ 2.90 (m) (2H), $\delta(\text{CH}_2\text{N})$ 3.35 (m) (6H), $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 6.90–7.85 (m) (5H); IR (pur) $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1640 cm^{-1} ; $M^{\cdot-}$ m/e 338.

Lorsque $\text{N} = \text{Et}_3\text{N}$, il faut remarquer que l'équilibre 3 est à 20°C déplacé dans le sens (a) donnant le germyle PhGeCl .

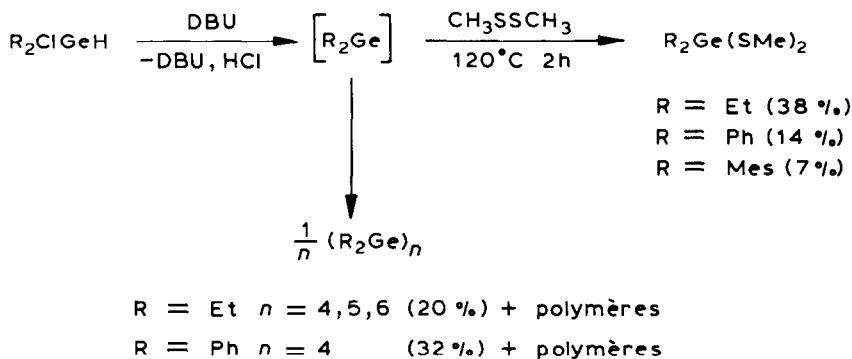
Le phénylchlorogermyle (II) et son complexe PhGeCl, DBU (III) ont été caractérisés par réaction de cycloaddition sur le diméthylbutadiène [5] (réaction 5) (Rdt. 60–70%).

La formation de digermane $\text{PhCl}_2\text{GeGeHClPh}$ [6] qui serait issu d'une réaction intermoléculaire n'est pas observée au cours de la réaction (RMN).

Dans le cas de l'addition de R_2ClGeH ($\text{R} = \text{Et, Ph}$) au DBU en solution diluée, la formation du germanate (I) vraisemblablement instable n'a pu être mise en évidence. La réaction suivie par RMN dans ces mêmes conditions ne permet de déceler pour $\text{R} = \text{Ph}$ aucune trace de $\text{Ph}_2\text{ClGeGeHPh}_2$ [6]. Pour $\text{R} = \text{Et}$, seul un faible pourcentage (8–10%) de chlorohydropolygermanes $\text{Et}_2\text{ClGe}(\text{GeEt}_2)_n\text{GeHEt}_2$ ($n = 0, 1, 2$) a pu être observé. La caractérisation in-situ du germyle R_2Ge , après élimination de DBU, HCl a été réalisée par réaction d'insertion sur le diméthylsulfure (Schéma 2).

Bien que les complexes de type (III) (Schéma 1) n'aient pas été isolés dans ce cas, l'hypothèse d'une complexation transitoire du germyle par le nucléophile [2] peut être raisonnablement envisagée. En effet, en l'absence de nucléophile et dans le cas où $\text{R} = \text{Ph}$, nous avons observé, après concentration sous vide du mélange réactionnel, la formation de divers polygermanes dont il est possible d'extraire par cristallisation $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ [7] F.: 240°C; $M^{\cdot-}$ m/e 908.

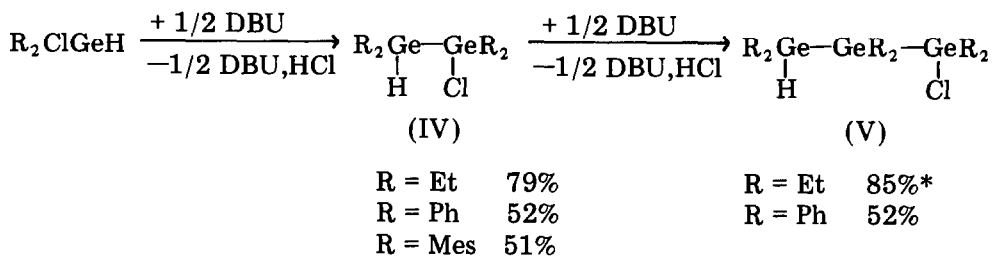
Lorsque $\text{R} = \text{Et}$, la distillation du mélange réactionnel sous pression réduite



SCHEMA 2

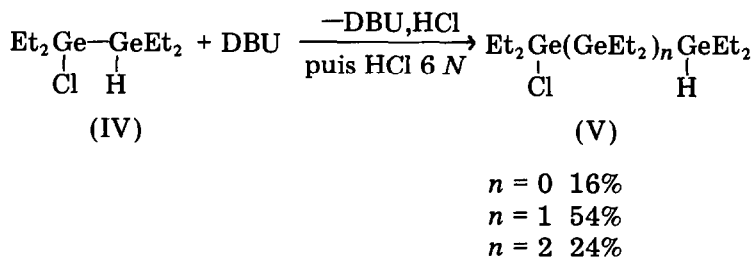
(5×10^{-3} mmHg) conduit également à des cyclopolygermanes (20%) accompagnés des chlorohydropolygermanes $\text{Et}_2\text{ClGe}(\text{GeEt}_2)_n\text{GeHEt}_2$ (8–9%) (cf. ci-dessus) et à des polymères indistillables.

Lorsque ces mêmes réactions sont effectuées en solution fortement concentrée (un volume de réactifs pour un volume de C_6H_6 à 20°C , le DBU étant ajouté au chlorohydrogermane), la réaction de déchlorhydratation intermoléculaire avec formation d'organochlorohydropolygermanes [2] devient prépondérante (cf. Schéma 3).



SCHEMA 3. Après traitement par HCl 6N.

De façon similaire, la déchlorhydratation du digermane IV conduit, après traitement du mélange réactionnel par HCl (6 N) au trigermane V majoritaire:



Dans ces réactions, la transformation d'un digermane en trigermane ne peut vraisemblablement s'expliquer que par la formation intermédiaire de germylène. Ce dernier pourrait se former à partir d'un digermène issu de la déchlorhydratation du digermane IV.

L'insertion de germylène dans la liaison germanium—chlore du digermane IV d'une part, ou sa condensation en cyclotrigermane $(Et_2Ge)_3$ clivé par HCl 6 N d'autre part, pourrait expliquer la formation de $Et_2ClGeGeEt_2GeHEt_2$ observé.

Le mécanisme de ces réactions intermoléculaires pourra être établi par l'utilisation de substituants encombrants capables de stabiliser les intermédiaires réactionnels postulés [8,9].

Néanmoins, ce travail permet de mieux préciser le mécanisme de formation de germylène dans les réactions de déchlorhydratation d'organochloro-hydrogermanes.

Suivant cette procédure, les organohalogénohydropolygermanes suivants ont été synthétisés: $Et_2ClGeGeHEt_2$, Eb.: $90^\circ C/18$ mmHg [10]; $Et_2ClGeGeEt_2GeHEt_2$, Eb.: $60^\circ C/3 \times 10^{-2}$ mmHg [10]; $Ph_2ClGeGeHPh_2$ [6] et $Ph_2ClGeGePh_2GeHPh_2$ $\delta(GeH)$ 5.72 (s) ppm (C_6D_6), $M^{\cdot-}$ m/e 716; $Mes_2ClGeGeHMes_2$, F. $230^\circ C$, $\nu(Ge-H)$ 2010 cm^{-1} , $\delta(C_6H_2)$ 6.67 et 6.73 (s), $\delta(Ge-H)$ 6.08 (s) $\delta(CH_3)$ 2.10 et 2.42 (s) ppm (C_6D_6), $M^{\cdot-}$ m/e 658. Seule cette méthode nous a permis d'isoler $Mes_2ClGeGeHMes_2$. Ce composé par chloration (CCl_4) ou réduction ($LiAlH_4$) conduit aux dihalogéno- et dihydro-digermanes correspondants: $Mes_2ClGeGeClMes_2$ F.: $235-250^\circ C$ (déc), $\delta(C_6H_2)$ 6.70 (s) $\delta(CH_3)$ 2.05 et 2.45 (s) ppm (C_6D_6), $M^{\cdot-}$ m/e 692; $Mes_2HGeGeHMes_2$, $\nu(Ge-H)$ 2020 cm^{-1} , $\delta(C_6H_2)$ 6.70 (s), $\delta(GeH)$ 5.90 (s) $\delta(CH_3)$ 2.10 et 2.35 (s) ppm (C_6D_6), $M^{\cdot-}$ m/e 624. Au cours de la réduction, on note la formation partielle de Mes_2GeH_2 ($\sim 10\%$).

Bibliographie

- 1 P. Riviere, J. Satgé et A. Castel, C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C, 281 (1975) 835.
- 2 P. Riviere, A. Castel et J. Satgé, J. Organomet. Chem., 232 (1982) 123.
- 3 J. Escudie, C. Couret, H. Ranaivonjatovo et J. Satgé, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1984) 1621.
- 4 N.S. Nametkin, O.V. Kuz'min, V.K. Korolev et K.I. Kobradov, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim., 23 (1974) 2159, 2082.
- 5 J. Satgé, M. Massol et P. Riviere, J. Organomet. Chem., 56 (1973) 1 et réf. citées.
- 6 P. Riviere et J. Satgé, Helv. Chim. Acta, 55 (1972) 1164.
- 7 W.P. Neumann et K. Kühlein, Liebigs Ann. Chem., 683 (1965) 1.
- 8 P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, S.J. Miles et A.J. Thorne, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1984) 480.
- 9 J.T. Snow, S. Murakami, S. Masamune et D.S. Williams, Tetrahedron Lett., 25 (1984) 4191.
- 10 P. Riviere, A. Castel, J. Satgé et D. Guyot, J. Organomet. Chem., 264 (1984) 193.