

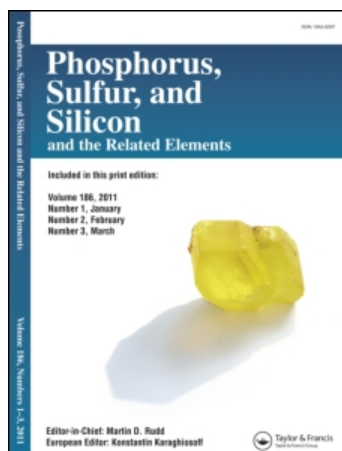
This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### MESITYL-FLUORO-, -METHOXY- et -METHYLTHIO-GERMANES

P. Riviere<sup>a</sup>; M. Riviere-baudet<sup>a</sup>; A. Castel<sup>a</sup>; D. Desor<sup>a</sup>; C. Abdennadher<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie des Organominéraux, URA 477 du CNRS, Université Paul Sabatier, Toulouse Cedex, France

**To cite this Article** Riviere, P. , Riviere-baudet, M. , Castel, A. , Desor, D. and Abdennadher, C.(1991) 'MESITYL-FLUORO-, -METHOXY- et -METHYLTHIO-GERMANES', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 61: 3, 189 – 199

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509108036798

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426509108036798>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

## MESITYL-FLUORO-, -METHOXY- et -METHYLTHIO-GERMANES

P. RIVIERE, M. RIVIERE-BAUDET, A. CASTEL, D. DESOR et  
 C. ABDENNADHER

*Laboratoire de Chimie des Organominéraux, URA 477 du CNRS, Université  
 Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex (France)*

*(Received February 4, 1991; in final form March 11, 1991)*

L'hydrolyse acide (HF) des mésitylméthoxygermanes  $\text{Mes}_n\text{Ge}(\text{OMe})_{4-n}$  conduit aux mésitylfluorogermanes  $\text{Mes}_n\text{GeF}_{4-n}$  précurseurs synthétiques de germanes encombrés et d'espèces du germanium à basse coordinence. La lithiogermolyse de leur liaison germanium-hétéroélément conduit également aux digermanes correspondants. Les mésitylméthylthiogermanes  $\text{Mes}_n\text{Ge}(\text{SMe})_{4-n}$  ont été également synthétisés sous catalyse radicalaire par action des hydrogermanes  $\text{Mes}_n\text{GeH}_{4-n}$  sur le diméthyldisulfure réactif spécifique de radicaux centrogermaniés ou de germylènes.

Un certain caractère d'instabilité apparaît dans la série monomésitylée, stériquement la moins protégée dans laquelle nous avons observé des réactions de redistribution-symétrisation, d'élimination cyclisante et de transfert monoélectronique en présence de nucléophiles ( $\text{RMgX}$ ).

Acid hydrolysis (HF) of mesitylmethoxygermanes  $\text{Mes}_n\text{Ge}(\text{OMe})_{4-n}$  leads to mésitylfluorogermanes  $\text{Mes}_n\text{GeF}_{4-n}$  often a necessary step for the synthesis of sterically hindered germanium centers, precursors of germanium species in low coordination state. The lithiogermolysis of the germanium heteroelement bond in these compounds leads to digermanes formation. The mesitylmethylthiogermanes  $\text{Mes}_n\text{Ge}(\text{SMe})_{4-n}$  were obtained in radical initiated synthesis from reactions between  $\text{Mes}_n\text{GeH}_{4-n}$  and dimethyldisulfide, a specific trapping reagent for germanium centered radicals and germylenes have been also synthesized.

The monomesityl germanium series less sterically hindered shows some instability: redistribution-symetrisation reactions, cyclo-elimination and SET reactions in the presence of nucleophiles ( $\text{RMgX}$ ) have been observed.

**Key words:** Mesitylfluorogermanes; mesitylmethoxygermanes; mesityl(methylthio)germanes; dimesitylgermylene; germanium centered radicals.

### INTRODUCTION

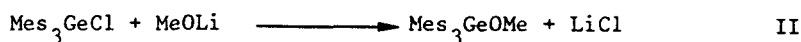
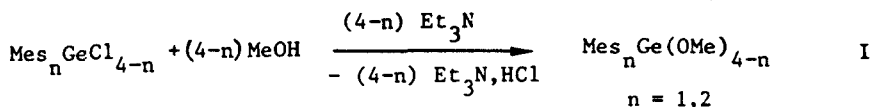
Durant ces dernières années l'utilisation de groupements arylsubstitués pour induire une stabilisation par effet stérique de centres métallés fortement réactifs a été abondamment citée dans la littérature.<sup>1–4</sup> Nous nous sommes intéressés pour notre part au groupement mésityle et à la série des mésitylgermanes diversement substitués.<sup>5,6</sup> Rappelons qu'en série germaniée ce groupement a permis d'obtenir le premier radical centrogermanié stable à température ambiante  $\text{Mes}_3\text{Ge}^\bullet$  et plus

récemment les premiers dérivés à double liaison  $\text{>Ge=P-}$  et  $\text{>Ge=C<}$ .<sup>4,8,9</sup>

En série siliciée R. West l'avait également utilisé pour obtenir son premier disilène  $\text{Mes}_2\text{Si=SiMes}_2$ .<sup>10</sup>

*Mésitylméthoxygermanes*

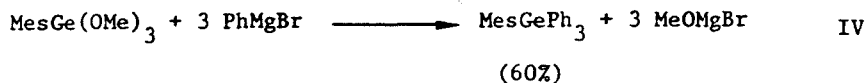
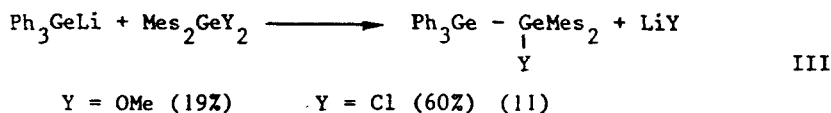
Les mésitylméthoxygermanes  $\text{Mes}_n\text{Ge}(\text{OMe})_{4-n}$  ont été synthétisés par réaction de déchlorhydratation entre les chlorogermanes correspondants et le méthanol en présence de triéthylamine ou par lithiométhanolyse de leur liaison  $\text{>Ge-Cl}$ .



Plus stables et plus accessibles que les hydroxydes  $\text{Mes}_n\text{Ge}(\text{OH})_{4-n}$  et oxydes correspondants, ils présentent tous y compris le plus encombré d'entre eux  $\text{Mes}_3\text{GeOMe}$ , une liaison  $\text{>Ge-O-}$  sensible à l'hydrolyse acide. Nous avons pu les utiliser pour la synthèse de la série des mésitylfluorogermanes (cf. ci-après).

La lithiogermolyse de leur liaison germanium-oxygène constitue une voie d'accès à des digermanes encombrés. Cependant la lithiogermolyse des organohalogéno-germanes correspondants donne de meilleurs rendements.

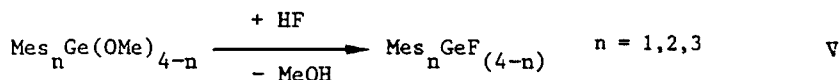
Ceci pourrait s'expliquer par une plus faible stabilité des digermanes méthoxylés comparativement aux halogénés.<sup>16</sup>



Ils se prêtent aisément aux réactions classiques de substitution nucléophile en présence de magnésiens et se montrent dans ce cas supérieurs aux fluorures correspondants (cf. ci-après).

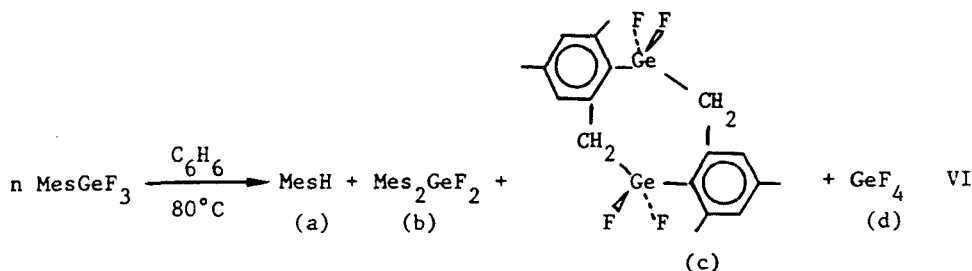
*Mésitylfluorogermanes*

Les mésitylfluorogermanes de la série  $\text{Mes}_n\text{GeF}_{4-n}$  ont été obtenus par clivage en milieu acide concentré (HF 40%) des méthoxygermanes correspondants:

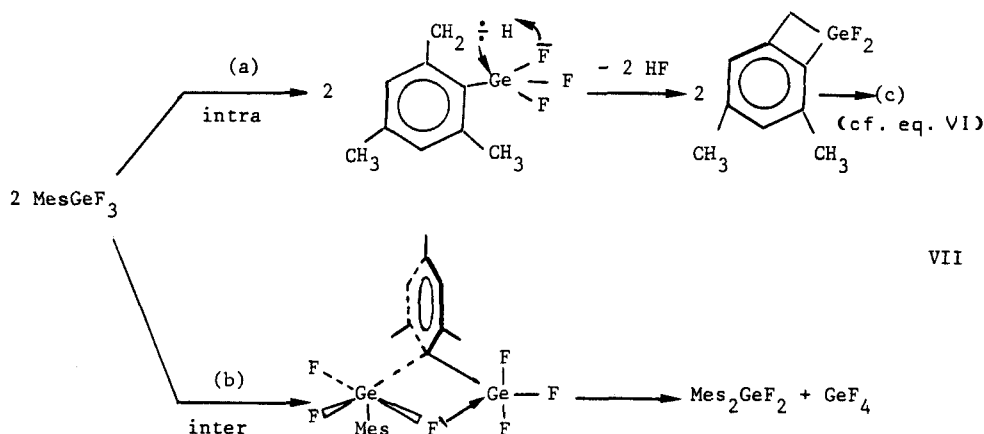


La stabilité de ces dérivés décroît avec l'accumulation des fluors sur le germanium. Correlativement l'aptitude à la complexation du centre germanié et leur sensibilité à l'hydrolyse (Equation VIII) augmentent dans le même sens. Le mésityltrifluo-

rogermane présente à l'état solide (F: 99°C) une stabilité thermique convenable. Conservé en solution benzénique à 20°C il subit une décomposition progressive. Cette décomposition est à peu près totale après 12 h à 80°C. Elle conduit à un dégagement gazeux (HF, GeF<sub>4</sub>) et à un mélange complexe dans lequel il nous a été possible d'identifier par CPV, par spectrographie de masse et par <sup>1</sup>H et <sup>19</sup>F RMN: Mes-H, Mes<sub>2</sub>GeF<sub>2</sub> et un digermacyclooctane (c) (Equation VI).



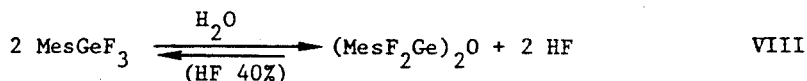
Le mécanisme de cette réaction paraît complexe. Nous avons constaté que dans la réaction VI la formation de Mes<sub>2</sub>GeF<sub>2</sub> est favorisée en solvant neutre (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) par un contact prolongé avec la solution aqueuse d'acide fluorhydrique. Cette réaction VI est par contre fortement inhibée dans le THF anhydre. L'apport d'ions fluorures (KF) est sans effet, ce qui semble exclure l'initiation de la réaction par l'anion (MesGeF<sub>4</sub>)<sup>-</sup>. Par contre le chlorure d'aluminium en milieu hétérogène (cyclohexane) semble accélérer la décomposition. La formation des produits (b) et (c) pourrait s'expliquer à partir de l'électrophilie du centre germanié polyfluoré pouvant initier les processus intramoléculaires VII (a) et intermoléculaires VII (b).<sup>17</sup>



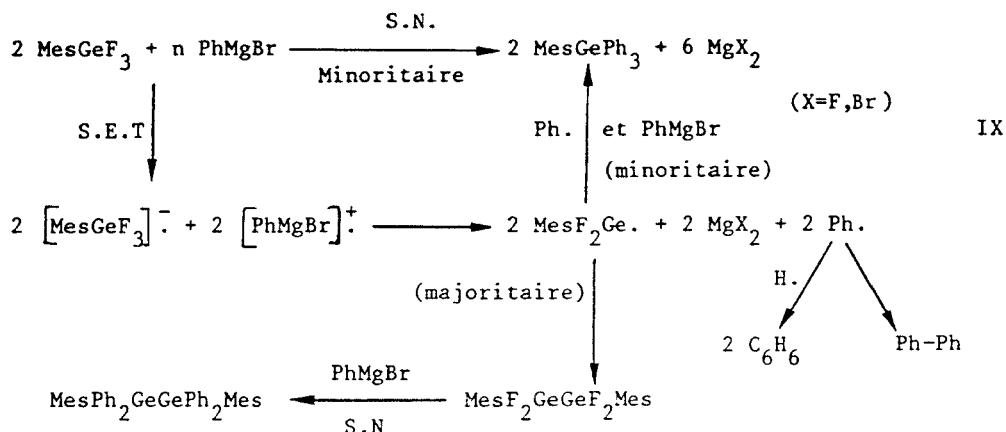
Cette hypothèse qui explique la décomposition majoritaire observée est confortée par le processus de fragmentation de l'ion moléculaire observé par spectrographie de masse et par l'effet de stabilisation produit par le THF qui coordonne le germanium et défavorise ainsi la complexation fluor germanium par ailleurs observée par RMN du <sup>13</sup>C (cf. ci-après).

Le mésityltrifluorogermane apparaît également très sensible à l'hydrolyse conduisant dans l'air ambiant très rapidement à une oxydation en bis(mésityldi-

fluorogermyl)oxyde caractérisé par  $^1\text{H}$  RMN, spectrographie de masse et clivage acide.



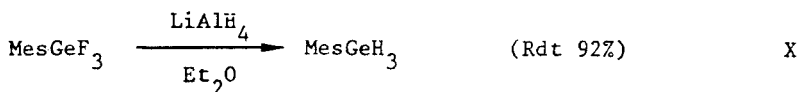
L'action des magnésiens sur le mésityltrifluorogermane conduit bien à la substitution nucléophile attendue mais de façon très minoritaire ( $\sim 5\%$ ). La formation de digermane aryl-substitué est prépondérante ( $\sim 95\%$ ) bien que le rendement global de la réaction soit peu élevé ( $\sim 37\%$ ). Nous pensons que ce résultat doit s'interpréter par un transfert monoélectronique entre ce dérivé et le magnésien selon la réaction IX.



S.N. : Substitution nucléophile

S.E.T : Single electron transfer (Transfert monoélectronique)

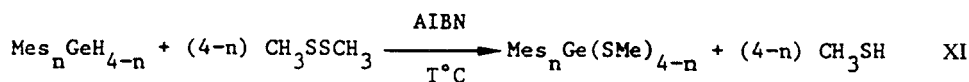
Par contre, la réduction par  $\text{LiAlH}_4$  conduit exclusivement à l'hydrogermane correspondant.



Ces dérivés methoxy- et fluoro-germaniés et principalement  $\text{Mes}_2\text{GeF}_2$  se sont montrés indispensables pour la synthèse d'organofluorogermyl-arylalcane, -phosphines ou -amines encombrés précurseurs d'espèces à germanium doublement lié.<sup>8,9,12</sup>

### Mésityl(méthylthio)germanes

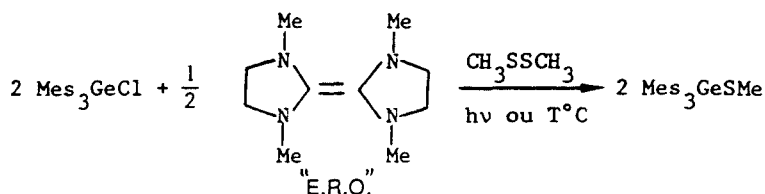
Les mésityl(méthylthio)germanes  $(\text{Mes})_n\text{Ge}(\text{SMe})_{4-n}$  ont tous été préparés par réaction radicalaire du diméthyldisulfure avec les hydrogermanes correspondants:



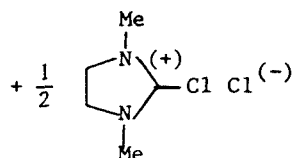
AIBN : Azo-bis(isobutyronitrile)

$n = 1, 2, 3$

Ces dérivés parfaitement stables se forment par réaction entre les radicaux centrogermaniés ou les germylènes correspondants et le diméthyl-disulfure. Ils constituent donc une famille de références caractéristiques de ces intermédiaires germaniés.<sup>13</sup> Ainsi la photolyse de  $\text{Mes}_3\text{GeCl}$  en présence d'une oléfine riche en électrons génère à 20°C le radical  $\text{Mes}_3\text{Ge}^{\bullet 7}$  qui a pu être piégé sur  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$ .

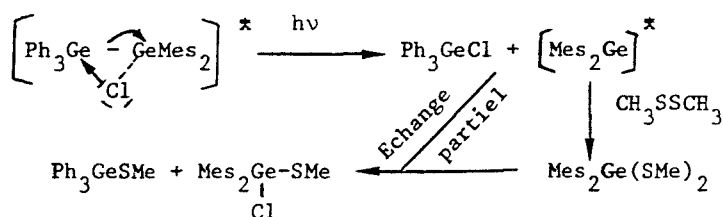


XII



Une réaction similaire thermo-induite a pu être observée.

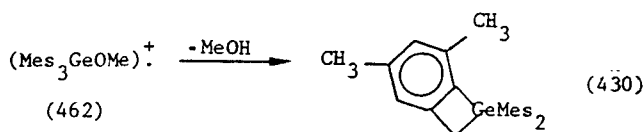
La décomposition par  $\alpha$ -élimination photo-induite d'organochlorodigermanes constitue une source de germylènes qui ont pu être piégés in situ sur le diméthyl-disulfure.

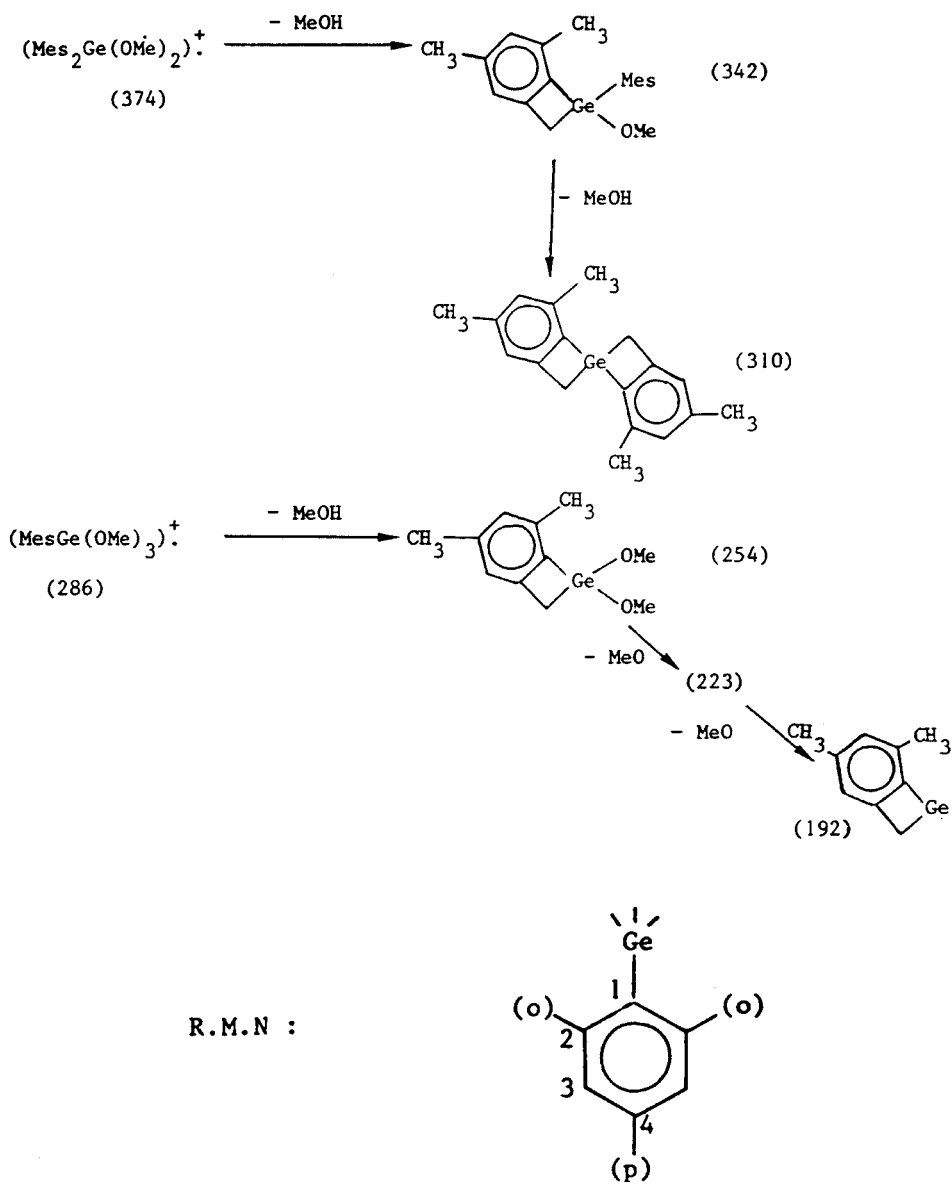


XIII

### Etude Physicochimique

L'étude physicochimique de ces composés a permis de dégager quelques points bien spécifiques. Il faut souligner en particulier: en spectrographie de masse une tendance générale à la rupture de la liaison germanium-hétéroélément dans l'ion moléculaire (coupure  $\alpha$ ) entraînant dans le cas des mésitylméthoxygermanes  $\text{Mes}_n\text{Ge(OMe)}_{4-n}$  des réactions d'élimination avec réarrangements majoritaires fonction du nombre de groupements mésityles et méthoxy portés par le germanium





En RMN du  $^{13}\text{C}$  l'accumulation des effets inductifs sur le germanium produit un blindage croissant du  $\text{C}_1$  et un déblindage du  $\text{C}_4$  conformes à l'effet inductif attracteur du centre. Rappelons que dans le cas des germymétaux  $\text{>Ge}^{(-)}\text{Li}^{(+)}^{14}$  l'effet inductif donneur du centre germanié produit l'effet inverse. L'identification du signal  $\delta^{13}\text{C}_1$  est vérifiée dans le cas des mésitylfluorogermanes à partir du couplage  $^{13}\text{C}/\text{F}$ . En RMN du fluor on observe également un déblindage progressif du signal  $\delta_{\text{Ge-F}}$  avec l'accumulation des fluors sur le germanium. En RMN du  $^{13}\text{C}$  le signal  $\delta\text{C}_1$  est principalement affecté par la présence des fluors sur le germanium.

TABLEAU

Produits	F°C Eb°C	$\delta^1\text{H}$ RMN ( $\text{CDCl}_3$ ) ou* ppm					$\delta^{13}\text{C}$ RMN ( $\text{CDCl}_3$ ) ou*					$\delta^{19}\text{F}$ RMN	Rdt Ref. %		
		$\text{C}_6\text{H}_2$	$\text{CH}_3\text{O}$	$\text{CH}_3\text{P}$	$\text{CH}_3$	Ge-H	$\text{C}_1$	$\text{C}_2$	$\text{C}_3$	$\text{C}_4$	$\text{CH}_3\text{O}$			$\text{CH}_3\text{P}$	$\text{CH}_3$
$\text{Mes}_3\text{GeOMe}$	175-77	6.84	2.32	2.29	3.41	—	136.92	143.61	129.35	136.66	23.59	21.04	52.61	—	97
$\text{Mes}_2\text{Ge(OMe)}_2$	99	6.86	2.47	2.29	3.52	—	130.55	143.94	129.13	139.92	22.92	21.16	51.51	—	62
$\text{MesGe(OMe)}_3$	120/10 <sup>-2</sup>	6.75	2.43	2.13	3.57	—	123.44	144.77	129.12	141.41	22.99	21.03	51.66	—	(15)
$\text{Mes}_3\text{GeSMe}$	182-4	6.81	2.25	2.25	1.78	—	137.22	143.78	129.62	138.62	24.59	21.06	12.62	—	77
$\text{Mes}_2\text{Ge(SMe)}_2$	112	6.84	2.45	2.28	2.03	—	133.25	142.82	129.54	139.43	23.91	21.07	11.60	—	61
$\text{MesGe(SMe)}_3$	136/210 <sup>-2</sup>	6.85	2.38	2.28	2.35	—	129.90	137.56	127.08	140.66	24.30	21.25	11.02	—	73
$\text{Mes}_3\text{GeF}$	210-13	6.83	2.22(d)	2.27	—	—	135.39(d)	143.32	129.35	139.65	23.36(d)	21.15	—	-102	69
$\text{Mes}_2\text{GeF}_2$	178	6.90	2.45(t)	2.30	—	—	129.59(t)	143.44	129.47	141.94	22.73(t)	21.25	—	-70.4	96
			JF = 1.6 Hz				JF = 11 Hz				JF = 4 Hz				
$\text{MesGeF}_3^{**}$ (40°C)	99	7.34	2.87	2.65	—	—	124.62(q)	145.95	131.47	145.59	24.60	22.72	—	-59.20	57
							JF = 8 Hz								
$\text{Mes}_3\text{GeH}$	186	6.75*	2.15	2.23	—	5.83	135.46**	144.07	129.51	138.87	23.70	21.04	—	—	(5)
$\text{Mes}_2\text{GeH}_2$	119-20	6.75*	2.30	2.23	—	5.05	131.90**	144.37	129.46	139.43	24.17	21.46	—	—	(5)
$\text{MesGeH}_3$	50/510 <sup>-2</sup>	6.75*	2.34	2.23	—	4.13	127.31**	144.08	128.74	139.27	24.17	21.12	—	—	(5)

\*  $\text{CCl}_4$ .

\*\* THF d8.



Nous avons pu ainsi observer, dans le cas de  $\text{MesGeF}_3$ , l'existence d'une association intermoléculaire ( $\delta C_1 = 125.14$  (q)  $\delta C_1 = 124.62$  (q) détruite sous effet thermique dès  $40^\circ\text{C}$  ( $\delta C_1 = 124.62$  (q)).

Les rendements et les données physicochimiques de ces dérivés sont rassemblés dans le tableau ci-après.

En conclusion trois familles de composés  $\text{Mes}_n\text{GeY}_{4-n}$  ( $\text{Y}=\text{F}$ ,  $\text{MeO}$ ,  $\text{MeS}$ ) ont été synthétisés. Les composés correspondant à  $n = 2$  et  $3$  stabilisés par l'effet stérique des groupements mésityles sur le germanium présentent une bonne stabilité et une réactivité attendue. Par contre les dérivés monomésitylés comme  $\text{MesGeF}_3$  montrent parfois (cas des réactions avec des nucléophiles) un comportement particulier.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les liaisons germanium-hétéroélément étant sensibles à l'hydrolyse, tous les dérivés germaniés utilisés ont été manipulés sous rampe à vide en atmosphère inerte (argon ou azote). Tous les solvants utilisés sont rigoureusement anhydres.

Les composés décrits dans ce mémoire ont été caractérisés à l'aide des techniques et analyses usuelles: CPV Varian Aerograph 1400 (colonne SE30 référence interne  $\text{Bu}_4\text{Ge}$ ); RMN  $^1\text{H}$  Varian EM 360 A à 60 MHz, Bruker AC 80 et 200 MHz, AM 300 WB (300 MHz), IR Perkin-Elmer 457, RPE Bruker ER 200 équipé d'un gauss-mètre à sonde RMN Bruker et d'un fréquencesmètre EIP. Les spectres de masse ont été enregistrés sur spectromètre Ribermag R10-10H en impact électronique (EI) et parfois ionisation chimique et désorption (DCI). Les points de fusion ont été mesurés à l'aide d'un microscope à platine chauffante Reichert. Les analyses élémentaires ont été réalisées par les services de Microanalyse du CNRS et de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse. Les irradiations UV ont été effectuées dans un appareillage de quartz à l'aide d'un réacteur photochimique Rayonet ( $\lambda$  2537 Å).

### Préparation des Mésitylmétoxygermanes $\text{Mes}_n\text{Ge(OMe)}_{4-n}$ ( $n = 1, 2, 3$ )

**$\text{Mes}_3\text{GeOMe}$ .** Une solution de  $\text{Mes}_3\text{GeCl}$  (2.56 g, 5.5 mmol) dans  $4\text{ cm}^3$  de THF et  $10\text{ cm}^3$  de  $\text{C}_6\text{H}_6$  anhydres, est ajoutée à une solution de  $\text{MeOLi}$  (préparée par action de 5.8 mmol de  $\text{BuLi}$  (1.6 mole/l, hexane) sur  $2\text{ cm}^3$  de méthanol, fraîchement distillé sur  $\text{MeONa}$ ), dans  $6\text{ cm}^3$  de  $\text{C}_6\text{H}_6$  anhydre. Le mélange réactionnel est abandonné 48 h en tube scellé sous agitation à  $35^\circ\text{C}$ . Après élimination du  $\text{LiCl}$  formé par filtration, la solution est concentrée sous pression réduite et 2.47 g d'une poudre blanche identifiée à  $\text{Mes}_3\text{GeOMe}$  brut et pur sont obtenus (Rdt 97%).

F°C:  $175\text{--}177^\circ\text{C}$  (conforme à).<sup>14</sup>

Masse (DCI méthane)  $[\text{M}-1]$  461

Masse: (E.I) =  $\text{M}(-\text{MeOH})$ : 430 et  $[\text{M}(-\text{MesH})$ : 342( $-\text{Me}$ ): 327( $-\text{O}$ ): 311]

**$\text{Mes}_n\text{Ge(OMe)}_{4-n}$  ( $n = 1$  et  $2$ ).** A une solution benzénique ( $25\text{ cm}^3$ ) de  $\text{Mes}_n\text{GeCl}_{4-n}$  ( $n = 1$  ou  $2$ ) (10 mmoles) sont ajoutées  $2(4-n)$  mmoles de  $\text{MeOH}$  et  $2(4-n)$  mmoles de  $\text{Et}_3\text{N}$  (100% en excès).

Après 3 h à  $40^\circ\text{C}$  en tube de Schlenk sous agitation la solution est concentrée à 80% sous pression partielle et le chlorhydrate formé éliminé par filtration. Une concentration totale du filtrat sous  $10^{-2}$  mm Hg conduit quasi-quantitativement à  $\text{Mes}_n\text{Ge(OMe)}_{4-n}$  ( $n = 1$  ou  $2$ ):

$\text{MesGe(OMe)}_3$  a été cependant distillé Eb:  $108/510^{-3}$  mm Hg (Rdt 77%)<sup>15</sup>

Masse (EI):  $\text{M}^+ = 286$ ;  $[\text{M}-\text{MeOH}]$ : 254;  $[\text{M}-\text{MeOH}-\text{MeO}]$ : 223

$[\text{M}-\text{MeOH}-2\text{MeO}]$ : 192

$\text{Mes}_2\text{Ge(OMe)}_2$  a été recristallisé à froid dans  $\text{C}_6\text{H}_6$  F°C:  $99^\circ\text{C}$  (Rdt 62%).

Analyse, Trouvé: C, 64.24 H, 7.69  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{GeO}_2$  Calculé: C, 64.39 H, 7.56%

Masse  $\text{M}^+ = 374$ ;  $(\text{M}-\text{MeOH})$ : 342;  $(\text{M}-2\text{MeOH})$ : 310.

### Préparation des mésitylméthylthiogermanes $\text{Mes}_n\text{Ge(SMe)}_{4-n}$ ( $n = 1, 2, 3$ ).

Une solution d'hydrogermane  $\text{Mes}_n\text{GeH}_{4-n}$  ( $n = 1, 2$  ou  $3$ ) (10 mmoles dans  $25\text{ cm}^3$  de  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) et de  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$ <sup>11</sup> ( $4-n$ ) mmoles) est chauffée en présence de AIBN (quantité catalytique en tube scellé 2 h à  $100^\circ\text{C}$ ). La solution est concentrée sous pression réduite conduisant quasi quantitativement aux  $\text{Mes}_n\text{Ge(SMe)}_{4-n}$  correspondants:  $\text{Mes}_3\text{GeSMe}$  est cristallisé dans un mélange ether-pentane (Rdt 61%) F°C:  $182\text{--}4^\circ\text{C}$ <sup>14</sup>

Masse: (D.C.I., méthane) [M-1] = 477

(E.I): (M—Me): 463 et (M—SMe): 431

Mes<sub>3</sub>Ge(SMe)<sub>2</sub> est cristallisé dans un mélange ether-pentane (Rdt 73%)

F°C: 112°C<sup>13</sup>

Masse (E.I): M<sup>+</sup> = 406; (M—Me): 391 (M—SMe): 359

MesGe(SMe)<sub>3</sub> a été isolé par distillation (Rdt 69%)

Eb: 136-38/0.02 mm Hg (liquide visqueux cristallisant lentement à 20°C)

Analyse, Trouvé: C, 43.12 H, 5.94 C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>S<sub>3</sub>Ge Calculé: C, 43.27 H, 6.05%

Masse (E.I): M<sup>+</sup> = 334; (M—Me): 319 (M—SMe): 287

#### Préparation des mésitylfluorogermanes Mes<sub>n</sub>GeF<sub>4-n</sub> (n = 1,2,3).

Une solution de 10 mmoles de Mes<sub>n</sub>Ge(OMe)<sub>4-n</sub> (n = 2 ou 3) en solution dans 5 cm<sup>3</sup> de THF est traitée sous agitation magnétique à 30°C pendant 30 mn par un excès de HF à 40% (4 cm<sup>3</sup>). Le mélange est extrait au benzène séché par Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (12 h) et concentré sous pression partielle. Le résidu obtenu est redissous dans un minimum de THF, séché à nouveau sur SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub> (2 h) concentré à nouveau sous pression partielle conduisant au Mes<sub>n</sub>GeF<sub>4-n</sub> brut.

Mes<sub>3</sub>GeF est cristallisé dans le pentane (Rdt 93%)

F°C: 210-13°C

Analyse, Trouvé: C, 70.61 H, 7.41 C<sub>27</sub>H<sub>33</sub>GeF Calculé: C, 71.24 H, 7.35%

Masse (E.I) M<sup>+</sup> = 450; (M—F): 431 (M—MesH) = 330

[M(—MesH—F)]: 311

Mes<sub>2</sub>GeF<sub>2</sub> est cristallisé dans un minimum de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (Rdt 96%)

F°C: 178°C

Analyse, Trouvé: C, 62.04 H, 6.36 C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>F<sub>2</sub>Ge C, 61.96 H, 6.36

Masse (E.I): M<sup>+</sup> = 350 (M—Me): 335 [M(—Me—HF): 315

et (M—F): 331 [M(—HF—Me)]: 315

Traité dans les mêmes conditions MesGe(OMe)<sub>3</sub> conduit à un mélange de divers produits d'hydrolyse et de dégradation de MesGeF<sub>3</sub>.

**MesGeF<sub>3</sub>.** MesGe(OMe)<sub>3</sub> (3.5 g 12.2 mmoles) est traité en tube de Schlenk à 18°C et sous agitation par une solution de HF (40%) (6 cm<sup>3</sup>) ajoutée goutte à goutte (10 mn). 5 cm<sup>3</sup> de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> sont alors ajoutés et le mélange conservé sous agitation 15 mn. La phase benzénique est alors prélevée puis séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (15 mn). La solution est ensuite concentrée sous pression partielle jusqu'à saturation. 3 cm<sup>3</sup> de pentane sont alors ajoutés et le mélange conservé à -30°C 12 h laisse précipiter 0.97 g de MesGeF<sub>3</sub> pur isolé par filtration sous argon (Rdt 30%). De successives concentrations puis précipitations au pentane à -30°C permettent d'obtenir d'autres fractions légèrement moins pures de MesGeF<sub>3</sub> (27%). F°C: 99°C stable à l'état cristallisé mais conservé à -30°C.

Analyse, Calculé: C, 43.45 H, 4.45 C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>GeF<sub>3</sub> Trouvé: C, 43.41 H, 4.32%

Masse: M<sup>+</sup> = 250, (M—F): 231, (M—HF): 230.

Un échantillon de MesGeF<sub>3</sub> conservé dans sa solution benzénique d'extraction ou à l'air ambiant montre très rapidement en <sup>1</sup>H RMN les signaux caractéristiques de l'oxyde (MesF<sub>2</sub>Ge)<sub>2</sub>O (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>: δCH<sub>3</sub>O: 3.20 ppm (s) et δCH<sub>3</sub>P: 1.95 ppm (s)). Ces signaux disparaissent après traitement par HF (40%) pour redonner ceux de MesGeF<sub>3</sub>.

MesGeF<sub>3</sub>: <sup>1</sup>H RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>: 6.70 (s) δCH<sub>3</sub>O: 2.35 (s) δCH<sub>3</sub>P: 1.90 (s) ppm.

L'oxyde (MesF<sub>2</sub>Ge)<sub>2</sub>O a pu être caractérisé également par spectrographie de masse M<sup>+</sup> = 476.

**Décomposition thermique.** Conservé dans sa solution benzénique d'extraction ou dans CDCl<sub>3</sub> un échantillon de MesGeF<sub>3</sub> évolue lentement à 20°C. On observe par <sup>1</sup>H RMN l'apparition à côté de ceux de l'oxyde (MesF<sub>2</sub>Ge)<sub>2</sub>O des signaux caractéristiques de Mes<sub>2</sub>GeF<sub>2</sub> (CDCl<sub>3</sub>: δCH<sub>3</sub>O: 2.45 et δCH<sub>3</sub>P: 2.30 (s)). La formation de Mes<sub>2</sub>GeF<sub>2</sub> a pu être confirmée par spectrographie de masse (M<sup>+</sup> = 350); elle apparaît cependant minoritaire.

Un barbotage d'azote sec dans une solution benzénique anhydre de MesGeF<sub>3</sub> décomposé à 80°C en tube scellé permet d'entraîner le dégagement gazeux produit au cours de la réaction qui présente un pH acide. Piégé dans le THF, il a pu être analysé par RMN du <sup>19</sup>F et se montre constitué de HF (δF = -106 ppm (s)) et de GeF<sub>4</sub> (δGeF<sub>4</sub> = -51 ppm (s large)). L'attribution a été faite par comparaison à une référence de HF (40%) extrait au THF et une référence de GeF<sub>4</sub> solvaté obtenu en traitant une solution de Ge(OMe)<sub>4</sub> dans le THF par un excès de HF à 40%. La solution résiduelle est alors analysée par CPV et spectrographie de masse permettant d'identifier dans le mélange complexe obtenu: MesH (M<sup>+</sup>: 120), Mes<sub>2</sub>GeF<sub>2</sub> (M<sup>+</sup>: 350) et le digermacyclobutane VI (c) M<sup>+</sup> = 458 M—Me: 443. La caractérisation de ce dernier semble confirmée en <sup>1</sup>H RMN par l'observation d'un triplet δCH<sub>2</sub> = 2.83 (t) (JCH<sub>2</sub>-Ge-F = 4Hz) et en <sup>19</sup>F RMN par le signal δF = -71.86 ppm (t) JF—Ge—CH<sub>2</sub> = 4Hz. Nous avons observé que pour un taux de décomposition thermique de MesGeF<sub>3</sub> de 40%, un pourcentage relatif de (b) (30%) et de (c) (70%) est observé.

Par contre une solution de  $\text{MesGeF}_3$  pur dans le THF d<sup>8</sup> conservée 24 h à 20°C ne présente aucune décomposition.

*MesGe(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.* Au  $\text{MesGe(OMe)}_3$  (2.5 g, 19.8 mmoles) en solution dans 2 cm<sup>3</sup> d'éther (tube de Schlenk) est ajouté à 0°C le phényllithium (9.8 ml d'une solution à 2 M/l). (éther/benzène). Après 2 h sous agitation magnétique on hydrolyse par HF 10% (5 cm<sup>3</sup>). La phase organique est prélevée et séchée sur  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ . Après concentration sous pression partielle le résidu est repris par 3 cm<sup>3</sup> de pentane et conservé 48 h à -30°C. Il y a cristallisation et 2.31 g de  $\text{MesGePh}_3$  sont isolés par filtration (Rdt 60%). F°C: 155°C

Analyse, Trouvé: C, 76.51 H, 6.22  $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{Ge}$  Calculé: C, 76.64 H, 6.19%

Masse (E.I)  $\text{M}^+$  424 (M—Me): 409 (M—Ph): 347

(M—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>): 346 (M—Mes): 305

<sup>1</sup>H RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta\text{C}_6\text{H}_5$ : 6.78 (s)  $\delta\text{C}_6\text{H}_5$ : 7.15 et 7.67 (m)

$\delta\text{CH}_3\text{P}$ : 2.15 (s)  $\delta\text{CH}_3\text{O}$ : 2.07 (s) ppm

#### Action de $\text{PhMgBr}$ sur $\text{MesGeF}_3$ .

Le  $\text{MesGeF}_3$  (0.52 g 2 mmoles) en solution dans 1 cm<sup>3</sup> de THF anhydre est ajouté à un excès de  $\text{PhMgBr}$  (16.5 mmoles) en solution dans l'éther. Après 30 mn à 0°C le mélange réactionnel est hydrolysé par HF 10% extrait à l'éther puis séché sur  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ . Après concentration du solvant sous pression partielle, le résidu est repris par 3 cm<sup>3</sup> de pentane et maintenu 4 jours à -30°C. Il y a cristallisation et 0.24 g de solide blanc sont isolés par filtration (Rdt 37%).

L'analyse par <sup>1</sup>H RMN et CPV du produit obtenu montre la présence de 5% de  $\text{MesGePh}_3$  et 95% de  $\text{MesPh}_2\text{GeGePh}_2\text{Mes}$ . Ce dernier a pu être purifié par recristallisation dans un minimum de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> par évaporation progressive sous argon 0.16 g (25%).

F°C: 230°C

Masse:  $\text{M}^+$ : 692 (M—MesH): 572

<sup>1</sup>H RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta\text{C}_6\text{H}_5$  6.72 (s),  $\delta\text{C}_6\text{H}_5$ : 7.07 et 7.54 (m),  $\delta\text{CH}_3\text{O}$ : 2.15 (s)  $\delta\text{CH}_3\text{P}$ : 2.10 ppm (s).

*Réduction de  $\text{MesGeF}_3$ .* Un échantillon de  $\text{MesGeF}_3$  fraîchement préparé (0.05 g, 0.2 mmole) a été réduit à 0°C dans l'éther par  $\text{LiAlH}_4$  (0.024 g 0.64 mmole). Après hydrolyse la solution étherée, séchée sur  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ , puis concentrée sous vide a été analysée par CPV et <sup>1</sup>H RMN et apparaît constituée exclusivement de  $\text{MesGeH}_3$  pur 0.032 g (Rdt 82%).<sup>5</sup>

#### Action de $\text{Ph}_3\text{GeLi}$ sur $\text{Mes}_2\text{Ge(OMe)}_2$ .

$\text{Ph}_3\text{GeLi}$  (1.2 mmole dans un mélange THF (2 ml)/éther (2 ml) (1) est ajouté à une solution de  $\text{Mes}_2\text{Ge(OMe)}_2$  (0.37 g 1 mmole) dans 3 ml d'éther à 0°C. Après 12 h à 20°C le mélange est traité par HCl 6 N pour transformer le méthoxydigermane en chlorodigermane plus stable. Ce dernier, séché en solution sur  $\text{CaCl}_2$  est ensuite réduit par  $\text{LiAlH}_4$  (0.03 g) dans l'éther à 0°C. Après hydrolyse à HCl 10% extraction et concentration sous pression partielle l'analyse du résidu obtenu (0.47 g) montre la présence de  $\text{Ph}_3\text{GeH}$  9%, de  $\text{Mes}_2\text{GeH}_2$  50%, de  $\text{Mes}_2\text{HGeGePh}_3$  (19%) et de produits non identifiés (22%) (dosage par <sup>1</sup>H RMN).

#### Synthèse de $\text{Ph}_3\text{Ge—GeHMe}_2$ .

Le digermane  $\text{Ph}_3\text{Ge—GeClMe}_2$ <sup>11</sup> (0.20 g, 0.31 mmole) est réduit par  $\text{LiAlH}_4$  (0.02 g) dans l'éther à 0°C. Après hydrolyse par HCl 10% extraction à l'éther (5 ml), séchage sur  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  et concentration sous pression partielle. Le résidu obtenu 0.21 g est recristallisé dans 2 ml de pentane conduisant à 0.16 g de  $\text{Ph}_3\text{Ge—GeHMe}_2$  pur (84%).

F°C: 165-67°C

IR:  $\nu\text{Ge—H}$ : 2025 cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H RMN : (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta\text{Ge—H}$ : 5.95 ppm (s),  $\delta\text{C}_6\text{H}_5$ : 7.14-7.68 ppm (m)

$\delta\text{C}_6\text{H}_5$ : 6.72 ppm (s),  $\delta\text{CH}_3\text{O}$ : 2.24 ppm (s)  $\delta\text{CH}_3\text{P}$ : 2.08 ppm (s)

Analyse, Calculé: C, 70.21 H, 6.22  $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{Ge}_2$  Trouvé: C, 70.58 H, 6.17%

Masse (E.I):  $\text{M}^+$  = 616 (M—MesH): 496, ( $\text{Ph}_3\text{Ge}$ ): 305 et ( $\text{Mes}_2\text{Ge}$ ): 312

*Piégeage du radical  $\text{Mes}_3\text{Ge}^\bullet$  par  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$ .* Un mélange de  $\text{Mes}_3\text{GeCl}$  (0.25 g, 0.54 mmole) et de  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  (0.1 g excès de 100%) dans 3 ml de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> est chauffé progressivement à 40°C, 80°C, 120°C pendant 4 h sans qu'aucune réaction appréciable ne soit détectée. Le même mélange est alors chauffé en tube scellé en présence d'une oléfine riche en électrons "E.R.O." (0.2 g, 1 mmole) à 50°C pendant 48 h. Le mélange réactionnel obtenu est analysé par CPV et <sup>1</sup>H RMN et contient  $\text{Mes}_3\text{GeCl}$  résiduel (39%)  $\text{Mes}_3\text{GeH}$  (4%) et  $\text{Mes}_3\text{GeSMe}$  (57%) (cf. ci-dessus). Un même mélange irradié 2 h sous UV à 20°C conduit à  $\text{Mes}_3\text{GeH}$  (traces),  $\text{Mes}_3\text{GeCl}$  résiduel (37%),  $\text{Mes}_3\text{GeSMe}$  (63%).

Après 4 h d'irradiation la réaction est quasi totale:  $\text{Mes}_3\text{GeSMe}$  (83%). Rappelons qu'un mélange stoechiométrique de  $\text{Mes}_3\text{GeCl}$  et d'oléfine riche en électron "E.R.O." dans le toluène irradié dans la

cavité d'un spectromètre de RPE permet d'observer le radical  $\text{Mes}_3\text{Ge}$ . ( $g = 2.0084$  a<sup>H</sup>: 0.069 a<sup>73</sup>Ge: 6.84).<sup>7</sup>

*Photolyse de  $\text{Ph}_3\text{Ge}-\text{GeClMes}_2$  en présence de  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$ .*

Une solution de  $\text{Ph}_3\text{Ge}-\text{GeClMes}_2$  (11) (0.130 g, 0.20 mmole) et de  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  (0.025 g, 0.27 mmole) dans 3 cm<sup>3</sup> de  $\text{C}_6\text{H}_6$  est irradiée dans un tube de Schlenk en quartz puis le mélange réactionnel est analysé par CPV et <sup>1</sup>H RMN par comparaison à des échantillons purs de  $\text{Ph}_3\text{GeCl}$  et  $\text{Mes}_2\text{Ge}(\text{SMe})_2$  et dosé par rapport à une référence interne de  $\text{Bu}_4\text{Ge}$  (0.01 g). La décomposition du digermane est quasi totale après 68 h.

$\text{Ph}_3\text{GeCl}$  (74%),  $\text{Mes}_2\text{Ge}(\text{SMe})_2$  (58%),  $\text{Ph}_3\text{GeSMe}$  (13%) et  $\text{Mes}_2\text{ClGeSMe}$  (13%).

Produits de dégradation ~13%.

## BIBLIOGRAPHIE

1. P. Rivière, M. Rivière-Baudet et J. Satgé, Germanium in Comprehensive Organometallic Chemistry Pergamon Press, Oxford 1982., chap. 10.
2. G. Raabe et J. Michl "Multiple bonds to silicon" in the Chemistry of Organic Silicon Compounds. Edited by S. Patai and Z. Rappoport, 1989, John Wiley and Sons, Ltd.
3. J. Satgé "Rev. Silicon, Germanium, Tin and Lead Compounds" VIII, 1985, 291.
4. J. Barrau, J. Escudié et J. Satgé, *Chem. Rev.*, **90**, 283 (1990).
5. P. Rivière, M. Rivière-Baudet et J. Satgé, *Organometal Synthesis*, vol. 4, 1988, 545, R. B. King, J. J. Eisch Ed., Elsevier, N.Y.
6. P. Rivière, et M. Rivière-Baudet, *Organometal. Synthesis*, vol. 4, 1988, 542, R. B. King, J. J. Eisch Ed., Elsevier, N.Y.
7. M. J. S. Gynane, M. F. Lappert, P. I. Riley, P. Rivière et M. Rivière-Baudet, *J. Organometal. Chem.*, **202**, 5 (1980).
8. J. Escudié, C. Couret, J. Satgé, M. Andrianarison, J. D. Andriamizaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3378 (1985).
9. C. Couret, J. Escudié, J. Satgé, et M. Lazraq, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 4411 (1987).
10. R. West, *Science*, **225**, 1109 (1984).
11. P. Rivière, A. Castel, J. Satgé et D. Guyot, *J. Organometal. Chem.*, **315**, 157 (1986).
12. A. Khalaayoun, thèse Toulouse, 1985.
13. P. Rivière, A. Castel, et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, **232**, 123 (1982).
14. P. Rivière, A. Castel, Y. H. Ko et D. Desor, *J. Organometal. Chem.*, **386**, 147 (1990).
15. H. Ranaivonjatovo, J. Escudié, C. Couret, J. Satgé et M. Dräger, *New J. Chem.*, **13**, 389 (1989).
16. E. J. Bulten (thèse) TNO Utrecht, 1969.
17. B. Becker, R. J. P. Corriu, C. Guérin et B. J. L. Henner, *J. Organometal. Chem.*, **369**, 147 (1989).