

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^a; M. Riviere-baudet^a; A. Castel^a; D. Desor^a; C. Abdennadher^a

^a 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 diméthylsulfure réactif spécifique de radicaux centrogermaniés ou de germylenes.

Un certain caractère d'instabilité apparaît dans la série monomesitylée, 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 (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 lithiogermolytic 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 dimethylsulfide, 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 (RMgX) have been observed.

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

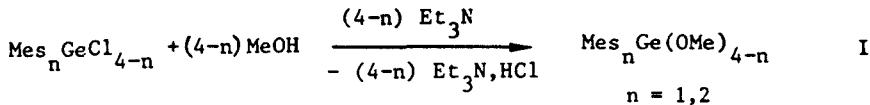
INTRODUCTION

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.^{1–4} Nous nous sommes intéressés pour notre part au groupement mésityle et à la série des mésitylgermanes diversement substitués.^{5,6} Rappelons qu'en série germaniée ce groupement a permis d'obtenir le premier radical centrogermanié stable à température ambiante $\text{Mes}_3\text{Ge}^\bullet$ ⁷ et plus récemment les premiers dérivés à double liaison $\text{Ge}=\text{P}$ — et $\text{Ge}=\text{C}$.^{4,8,9}

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

Mésitylméthoxygermanes

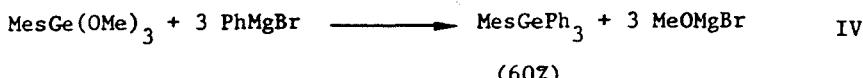
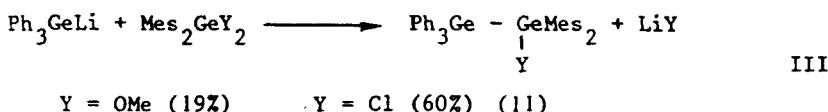
Les mésitylméthoxygermanes $\text{Mes}_n\text{Ge}(\text{OMe})_{4-n}$ ont été synthétisés par réaction de déchlorhydratation entre les chlorogermanes correspondants et le méthanol en présence de triéthylamine ou par lithiométhanolyse de leur liaison $\text{Ge}-\text{Cl}$.



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 Mes_3GeOMe , une liaison $\text{Ge}-\text{O}-$ 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.

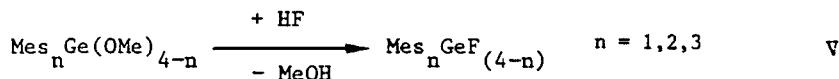
Ceci pourrait s'expliquer par une plus faible stabilité des digermanes méthoxylés comparativement aux halogénés.¹⁶



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).

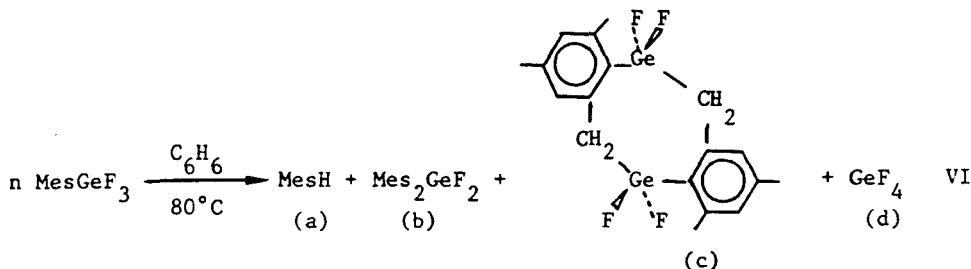
Mésitylfluorogermanes

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:

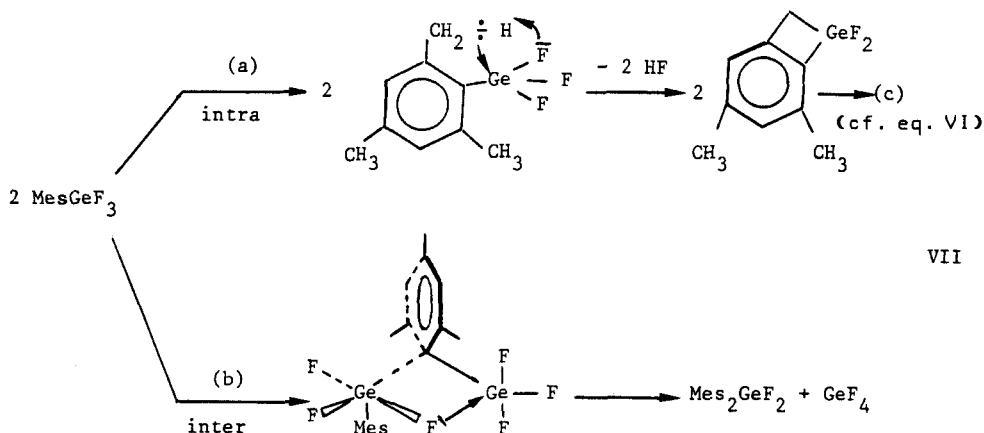


La stabilité de ces dérivés décroît avec l'accumulation des fluors sur le germanium. Corrélativement l'aptitude à la complexation du centre germanié et leur sensibilité à l'hydrolyse (Equation VIII) augmentent dans le même sens. Le mésityltrifluo-

rogermane présente à l'état solide ($F: 99^{\circ}\text{C}$) 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_4) et à un mélange complexe dans lequel il nous a été possible d'identifier par CPV, par spectrographie de masse et par ^1H et ^{19}F RMN: Mes-H, Mes_2GeF_2 et un digermacyclooctane (c) (Equation VI).



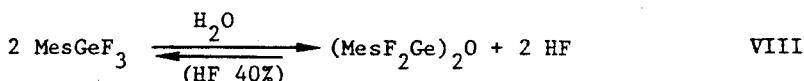
Le mécanisme de cette réaction paraît complexe. Nous avons constaté que dans la réaction VI la formation de Mes_2GeF_2 est favorisée en solvant neutre (C_6H_6) par un contact prolongé avec la solution aqueuse d'acide fluorhydrique. Cette réaction VI est par contre fortement inhibée dans le THF anhydre. L'apport d'ions fluorures (KF) est sans effet, ce qui semble exclure l'initiation de la réaction par l'anion (MesGeF_4^-). 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'electrophilie du centre germanié polyfluoré pouvant initier les processus intramoléculaires VII (a) et intermoléculaires VII (b).¹⁷



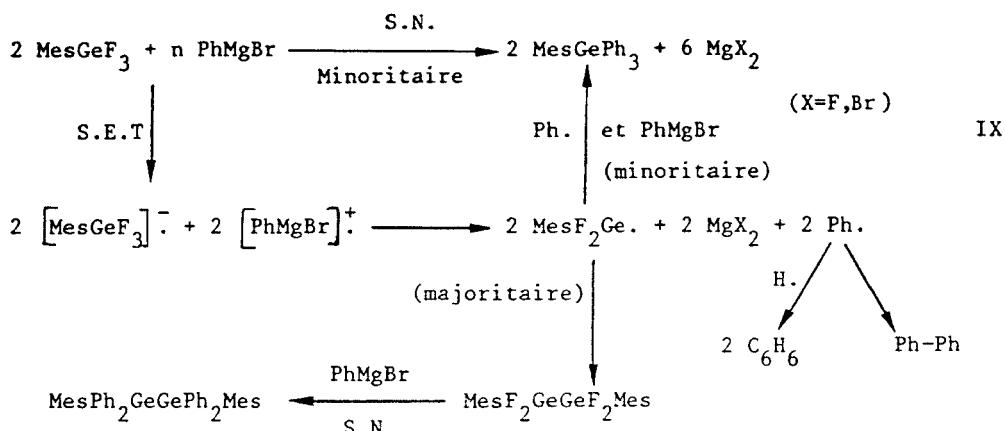
Cette hypothèse qui explique la décomposition majoritaire observée est confortée par le processus de fragmentation de l'ion moléculaire observé par spectrographie de masse et par l'effet de stabilisation produit par le THF qui coordonne le germanium et défavorise ainsi la complexation fluor germanium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

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

fluorogermyl)oxyde caractérisé par ^1H RMN, spectrographie de masse et clivage acide.



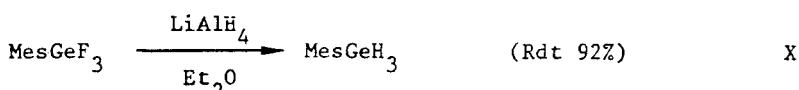
L'action des magnésiens sur le mésityltrifluorogermane conduit bien à la substitution nucléophile attendue mais de façon très minoritaire (~5%). La formation de digermane aryl-substitué est prépondérante (~95%) bien que le rendement global de la réaction soit peu élevé (~37%). Nous pensons que ce résultat 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)

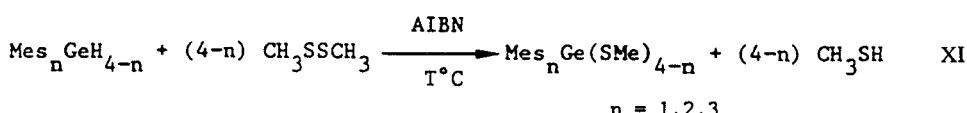
Par contre, la réduction par LiAlH_4 conduit exclusivement à l'hydrogermane correspondant.



Ces dérivés methoxy- et fluoro-germaniés et principalement Mes_2GeF_2 se sont montrés indispensables pour la synthèse d'organofluorogermyl-arylalcanes, -phosphines ou -amines encombrés précurseurs d'espèces à germanium doublement lié.^{8,9,12}

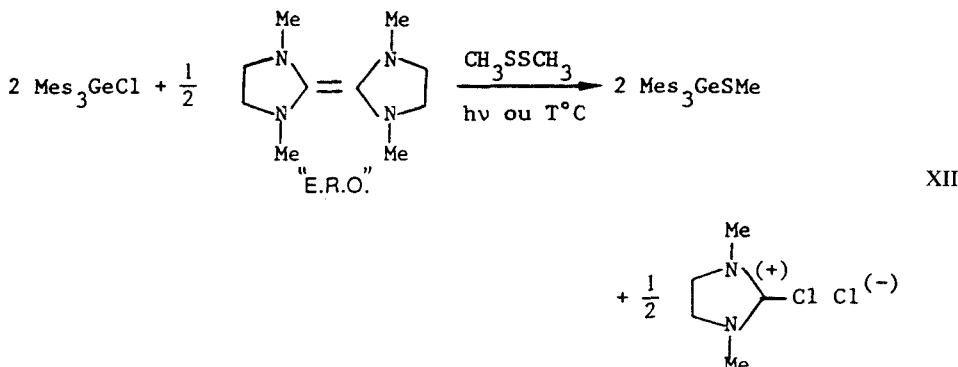
Mésityl(méthylthio)germanes

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



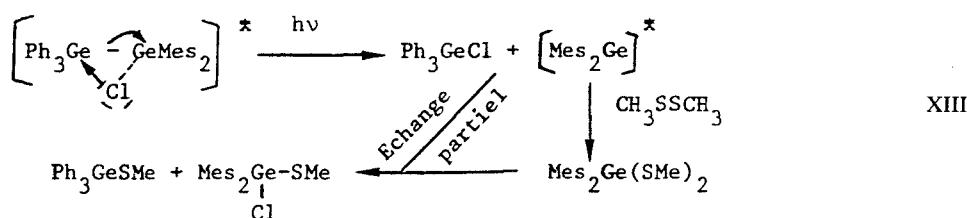
AIBN : Azo-bis(isobutyronitrile)

Ces dérivés parfaitement stables se forment par réaction entre les radicaux centrogermaniés ou les germylènes correspondants et le diméthylsulfure. Ils constituent donc une famille de références caractéristiques de ces intermédiaires germaniés.¹³ Ainsi la photolyse de Mes₃GeCl en présence d'une oléfine riche en électrons génère à 20°C le radical Mes₃Ge•⁷ qui a pu être piégé sur CH₃SSCH₃.



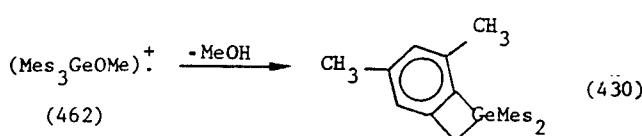
Une réaction similaire thermo-induite a pu être observée.

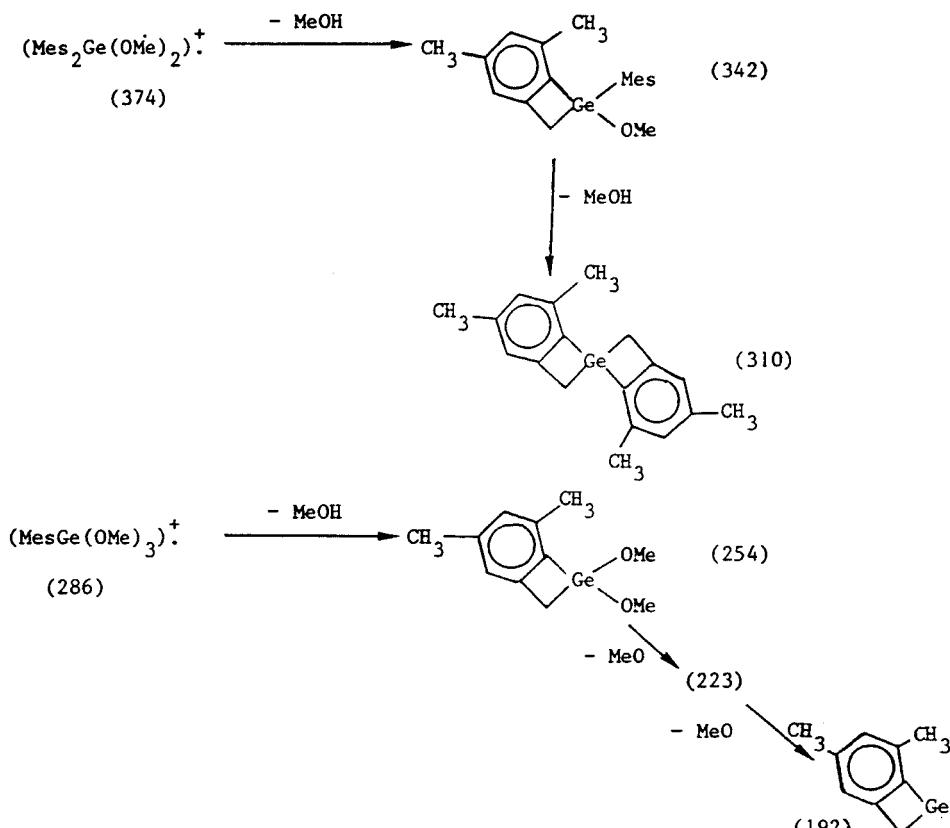
La décomposition par α -élimination photo-induite d'organochlorodigermanes constitue une source de germylènes qui ont pu être piégés in situ sur le diméthylsulfure.



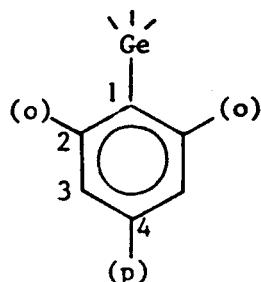
Etude Physicochimique

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 (coupe α) entraînant dans le cas des mésitylméthoxygermanes Mes_nGe(OMe)_{4-n} des réactions d'élimination avec réarrangements majoritaires fonction du nombre de groupements mésitylés et méthoxy portés par le germanium





R.M.N :



En RMN du ¹³C l'accumulation des effets inductifs sur le germanium produit un blindage croissant du C₁ et un déblindage du C₄ conformes à l'effet inductif attracteur du centre. Rappelons que dans le cas des germylemétaux $\text{Ge}^{(-)} \text{Li}^{(+)}{}^{14}$ 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 ¹³C/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 ¹³C le signal δC_1 est principalement affecté par la présence des fluors sur le germanium.

TABLEAU

Produits	F ¹³ C	¹ H RMN (CDCl ₃) ou* ppm						¹ H CRMN (CDCl ₃) ou*						Rdt %		
		C ₆ H ₂	CH ₃ O	CH ₃ P	CH ₃	Ge-H	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	CH ₃ O	CH ₃ P	CH ₃	³¹ F RMN	Ref.	
Mes ₃ 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
Mes ₂ 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
MesGe(OMe) ₃	120/10 ⁻²	6.75	2.43	2.13	3.57	—	123.44	144.77	129.12	141.41	22.99	21.03	51.66	—	(15)	77
Mes ₃ GeSM ₂	182-4	6.81	2.25	2.25	1.78	—	137.22	143.78	129.62	138.62	24.59	21.06	12.62	—	(13)	73
Mes ₂ 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	—	(13)	73
MesGe(SMe) ₃	136/210 ⁻²	6.85	2.38	2.28	2.35	—	129.90	137.56	127.08	140.66	24.30	21.25	11.02	—	(5)	69
Mes ₃ 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	(5)	93
Mes ₂ 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	(5)	96
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	(5)	57
Mes ₃ GeH	186	6.75*	2.15	2.23	—	5.83	135.46**	144.07	129.51	138.87	23.70	21.04	(5)	(5)	(5)	(5)
Mes ₂ 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)	(5)	(5)	(5)
MesGeH ₃	50/510 ⁻²	6.75*	2.34	2.23	—	4.13	127.31**	144.08	128.74	139.27	24.17	21.12	(5)	(5)	(5)	(5)

* CCl₄.

** THF d8.

Nous avons pu ainsi observer, dans le cas de MesGeF₃, l'existence d'une association intermoléculaire ($\delta C_1 = 125.14$ (q) $\delta C_1 = 124.62$ (q) détruite sous effet thermique dès 40°C ($\delta C_1 = 124.62$ (q)).

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

En conclusion trois familles de composés Mes_nGeY_{4-n} (Y=F, MeO, MeS) ont été synthétisés. Les composés correspondant à n = 2 et 3 stabilisés par l'effet stérique des groupements mésitylés sur le germanium présentent une bonne stabilité et une réactivité attendue. Par contre les dérivés monomésitylés comme MesGeF₃ montrent parfois (cas des réactions avec des nucléophiles) un comportement particulier.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les liaisons germanium-hétéroatomé 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 Bu₂Ge); RMN ¹H 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 fréquencemètre 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 (λ 2537 Å).

Préparation des Mésitylmétoxygermanes Mes_nGe(OMe)_{4-n} (n = 1,2,3)

Mes₃GeOMe. Une solution de Mes₃GeCl (2.56 g, 5.5 mmol) dans 4 cm³ de THF et 10 cm³ de C₆H₆ anhydres, est ajoutée à une solution de MeOLi (préparée par action de 5.8 mmol de BuLi (1.6 mole/l, hexane) sur 2 cm³ de méthanol, fraîchement distillé sur MeONa), dans 6 cm³ de C₆H₆ anhydre. Le mélange réactionnel est abandonné 48 h en tube scellé sous agitation à 35°C. Après élimination du LiCl formé par filtration, la solution est concentrée sous pression réduite et 2.47 g d'une poudre blanche identifiée à Mes₃GeOMe brut et pur sont obtenus (Rdt 97%).

F°C: 175–177°C (conforme à).¹⁴

Masse (DCI méthane) [M-1] 461

Masse: (E.I.) = M(—MeOH): 430 et [M(—MesH): 342(—Me): 327(—O): 311]

Mes_nGe(OMe)_{4-n} (n = 1 et 2). À une solution benzénique (25 cm³) de Mes_nGeCl_{4-n} (n = 1 ou 2) (10 mmoles) sont ajoutées 2(4-n) mmoles de MeOH et 2(4-n) mmoles de Et₃N (100% en excès).

Après 3 h à 40°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 Mes_nGe(OMe)_{4-n} (n = 1 ou 2):

MesGe(OMe)₃ a été cependant distillé Eb: 108/510⁻³ mm Hg (Rdt 77%)¹⁵

Masse (EI): M⁺ = 286; [M—MeOH]: 254; [M—MeOH—MeO]: 223

[M—MeOH—2MeO]: 192

Mes₂Ge(OMe)₂ a été recristallisé à froid dans C₆H₆ F°C: 99°C (Rdt 62%).

Analyse, Trouvé: C, 64.24 H, 7.69 C₂₀H₂₈GeO₂ Calculé: C, 64.39 H, 7.56%

Masse M⁺ = 374; (M—MeOH): 342; (M—2MeOH): 310.

Préparation des mésitylméthylthiogermanes Mes_nGe(SMe)_{4-n} (n = 1,2,3).

Une solution d'hydrogermane Mes_nGeH_{4-n} (n = 1,2 ou 3) (10 mmoles dans 25 cm³ de C₆H₆) et de CH₃SSCH₃¹¹ (4-n) mmoles est chauffée en présence de AIBN (quantité catalytique en tube scellé 2 h à 100°C. La solution est concentrée sous pression réduite conduisant quasi quantitativement aux Mes_nGe(SMe)_{4-n} correspondants: Mes₃GeSMe est cristallisé dans un mélange ether-pentane (Rdt 61%) F°C: 182–4°C¹⁴

Masse: (D.C.I., méthane) [M-1] = 477

(E.I): (M-Me): 463 et (M-SMe): 431

$\text{Mes}_2\text{Ge}(\text{SMe})_2$ est cristallisé dans un mélange ether-pentane (Rdt 73%)
F°C: 112°C¹³

Masse (E.I): $\text{M}^+ = 406$; (M-Me): 391 (M-SMe): 359

$\text{MesGe}(\text{SMe})_3$ 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 C₁₂H₂₀S₃Ge Calculé: C, 43.27 H, 6.05%

Masse (E.I): $\text{M}^+ = 334$; (M-Me): 319 (M-SMe): 287

Préparation des mésitylfluorogermanes $\text{Mes}_n\text{GeF}_{4-n}$ ($n = 1, 2, 3$).

Une solution de 10 mmoles de $\text{Mes}_n\text{Ge}(\text{OMe})_{4-n}$ ($n = 2$ ou 3) en solution dans 5 cm³ de THF est traitée sous agitation magnétique à 30°C pendant 30 mn par un excès de HF à 40% (4 cm³). Le mélange est extrait au benzène séché par Na₂SO₄ (12 h) et concentré sous pression partielle. Le résidu obtenu est redissous dans un minimum de THF, séché à nouveau sur SO₄Na₂ (2 h) concentré à nouveau sous pression partielle conduisant au $\text{Mes}_n\text{GeF}_{4-n}$ brut.

Mes_3GeF est cristallisé dans le pentane (Rdt 93%)

F°C: 210-13°C

Analyse, Trouvé: C, 70.61 H, 7.41 C₂₂H₃₃GeF Calculé: C, 71.24 H, 7.35%

Masse (E.I) $\text{M}^+ = 450$; (M-F): 431 (M-MeH) = 330

[M-(MeH)-F]: 311

Mes_2GeF_2 est cristallisé dans un minimum de C₆H₆ (Rdt 96%)

F°C: 178°C

Analyse, Trouvé: C, 62.04 H, 6.36 C₁₈H₂₂F₂Ge C, 61.96 H, 6.36

Masse (E.I): $\text{M}^+ = 350$ (M-Me): 335 [M-(Me-HF): 315

et (M-F): 331 [M-(HF-Me)]: 315

Traité dans les mêmes conditions $\text{MesGe}(\text{OMe})_3$ conduit à un mélange de divers produits d'hydrolyse et de dégradation de MesGeF_3 .

MesGeF_3 , $\text{MesGe}(\text{OMe})_3$ (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 cm³) ajoutée goutte à goutte (10 mn). 5 cm³ de C₆H₆ sont alors ajoutés et le mélange conservé sous agitation 15 mn. La phase benzénique est alors prélevée puis séchée sur Na₂SO₄ (15 mn). La solution est ensuite concentrée sous pression partielle jusqu'à saturation. 3 cm³ de pentane sont alors ajoutés et le mélange conservé à -30°C 12 h laisse précipiter 0.97 g de MesGeF_3 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_3 (27%). F°C: 99°C stable à l'état cristallisé mais conservé à -30°C.

Analyse, Calculé: C, 43.45 H, 4.45 C₉H₁₁GeF₃ Trouvé: C, 43.41 H, 4.32%

Masse: $\text{M}^+ = 250$, (M-F): 231, (M-HF): 230.

Un échantillon de MesGeF_3 conservé dans sa solution benzénique d'extraction ou à l'air ambiant montre très rapidement en ¹H RMN les signaux caractéristiques de l'oxyde $(\text{MesF}_2\text{Ge})_2\text{O}$ (C₆D₆: δCH₃O: 3.20 ppm (s) et δCH₃P: 1.95 ppm (s)). Ces signaux disparaissent après traitement par HF (40%) pour redonner ceux de MesGeF_3 .

MesGeF_3 , ¹H RMN (C₆D₆): δC₆H₂: 6.70 (s) δCH₃O: 2.35 (s) δCH₃P: 1.90 (s) ppm.

L'oxyde $(\text{MesF}_2\text{Ge})_2\text{O}$ a pu être caractérisé également par spectrographie de masse $\text{M}^+ = 476$.

Décomposition thermique. Conservé dans sa solution benzénique d'extraction ou dans CDCl₃ un échantillon de MesGeF_3 évolue lentement à 20°C. On observe par ¹H RMN l'apparition à côté de ceux de l'oxyde $(\text{MesF}_2\text{Ge})_2\text{O}$ des signaux caractéristiques de Mes₂GeF₂ (CDCl₃: δCH₃O: 2.45 et δCH₃P: 2.30 (s)). La formation de Mes₂GeF₂ a pu être confirmée par spectrographie de masse ($\text{M}^+ = 350$); elle apparaît cependant minoritaire.

Un barbotage d'azote sec dans une solution benzénique anhydre de MesGeF_3 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 ¹⁹F et se montre constitué de HF (δF = -106 ppm (s)) et de GeF₄ (δGeF₄ = -51 ppm (s large)). L'attribution a été faite par comparaison à une référence de HF (40%) extrait au THF et une référence de GeF₄ solvaté obtenu en traitant une solution de Ge(OMe)₄ 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^+ : 120), Mes₂GeF₂ (M^+ : 350) et le digermacyclobutane VI (c) $\text{M}^+ = 458$ M-Me: 443. La caractérisation de ce dernier semble confirmée en ¹H RMN par l'observation d'un triplet δCH₂ = 2.83 (t) (JCH₂Ge-F = 4Hz) et en ¹⁹F RMN par le signal δF = -71.86 ppm (t) JF-Ge-CH₂ = 4Hz. Nous avons observé que pour un taux de décomposition thermique de MesGeF_3 de 40%, un pourcentage relatif de (b) (30%) et de (c) (70%) est observé.

Par contre une solution de MesGeF₃ pur dans le THF d^s conservée 24 h à 20°C ne présente aucune décomposition.

MesGe(C₆H₅)₃. Au MesGe(OMe)₃ (2.5 g, 19.8 mmoles) en solution dans 2 cm³ d'éther (tube de Schlenk) est ajouté à 0°C le phényllithium (9.8 ml d'une solution à 2 M/I). (éther/benzène). Après 2 h sous agitation magnétique on hydrolyse par HF 10% (5 cm³). La phase organique est prélevée et séchée sur SO₄Na₂. Après concentration sous pression partielle le résidu est repris par 3 cm³ de pentane et conservé 48 h à -30°C. Il y a cristallisation et 2.31 g de MesGePh₃ sont isolés par filtration (Rdt 60%). F°C: 155°C

Analyse, Trouvé: C, 76.51 H, 6.22 C₂₇H₂₆Ge Calculé: C, 76.64 H, 6.19%

Masse (E.I) M⁺ 424 (M-Me): 409 (M-Ph): 347

(M-C₆H₅): 346 (M-Mes): 305

¹H RMN (C₆D₆) δC₆H₅: 6.78 (s) δC₆H₅: 7.15 et 7.67 (m)

δCH₃P: 2.15 (s) δCH₃O: 2.07 (s) ppm

Action de PhMgBr sur MesGeF₃.

Le MesGeF₃ (0.52 g 2 mmoles) en solution dans 1 cm³ de THF anhydre est ajouté à un excès de 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 SO₄Na₂. Après concentration du solvant sous pression partielle, le résidu est repris par 3 cm³ 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 ¹H RMN et CPV du produit obtenu montre la présence de 5% de MesGePh₃ et 95% de MesPh₂GeGePh₂Mes. Ce dernier a pu être purifié par recristallisation dans un minimum de C₆H₆ par évaporation progressive sous argon 0.16 g (25%).

F°C: 230°C

Masse: M⁺: 692 (M-MesH): 572

¹H RMN (C₆D₆): δC₆H₂ 6.72 (s), δC₆H₅: 7.07 et 7.54 (m), δCH₃O: 2.15 (s) δCH₃P: 2.10 ppm (s).

Réduction de MesGeF₃. Un échantillon de MesGeF₃ fraîchement préparé (0.05 g, 0.2 mmole) a été réduit à 0°C dans l'éther par LiAlH₄ (0.024 g 0.64 mmole). Après hydrolyse la solution éthérrée, séchée sur SO₄Na₂, puis concentrée sous vide a été analysée par CPV et ¹H RMN et apparaît constituée exclusivement de MesGeH₃ pur 0.032 g (Rdt 82%).⁵

Action de Ph₃GeLi sur Mes₂Ge(OMe)₂.

Ph₃GeLi (1.2 mmole dans un mélange THF (2 ml)/éther (2 ml)) (1) est ajouté à une solution de Mes₂Ge (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 CaCl₂ est ensuite réduit par LiAlH₄ (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 Ph₃GeH 9%, de Mes₂GeH₂ 50%, de Mes₂HGeGePh₃ (19%) et de produits non identifiés (22%) (dosage par ¹H RMN).

Synthèse de Ph₃Ge—GeHMes₂.

Le digermane Ph₃Ge—GeClMes₂¹¹ 0.20 g, 0.31 mmole) est réduit par LiAlH₄ (0.02 g) dans l'éther à 0°C. Après hydrolyse par HCl 10% extraction à l'éther (5 ml), séchage sur SO₄Na₂ et concentration sous pression partielle. Le résidu obtenu 0.21 g est recristallisé dans 2 ml de pentane conduisant à 0.16 g de Ph₃Ge—GeHMes₂ pur (84%).

F°C: 165-67°C

IR: νGe—H: 2025 cm⁻¹

¹H RMN : (C₆D₆): δGe—H: 5.95 ppm (s), δC₆H₅: 7.14-7.68 ppm (m)

δC₆H₂: 6.72 ppm (s), δCH₃O: 2.24 ppm (s) δCH₃P: 2.08 ppm (s)

Analyse, Calculé: C, 70.21 H, 6.22 C₃₆H₃₈Ge₂ Trouvé: C, 70.58 H, 6.17%

Masse (E.I): M⁺ = 616 (M-MesH): 496, (Ph₃Ge): 305 et (Mes₂Ge): 312

Piégeage du radical Mes₃Ge^{} par CH₃SSCH₃.* Un mélange de Mes₃GeCl (0.25 g, 0.54 mmole) et de CH₃SSCH₃ (0.1 g excès de 100%) dans 3 ml de C₆H₆ 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 ¹H RMN et contient Mes₃GeCl résiduel (39%) Mes₃GeH (4%) et Mes₃GeSMe (57%) (cf. ci-dessus). Un même mélange irradié 2 h sous UV à 20°C conduit à Mes₃GeH (traces), Mes₃GeCl résiduel (37%), Mes₃GeSMe (63%).

Après 4 h d'irradiation la réaction est quasi totale: Mes₃GeSMe (83%). Rappelons qu'un mélange stoechiométrique de Mes₃GeCl 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 Mes₃Ge. ($g = 2.0084$ a^H: 0.069 a⁷³Ge: 6.84).⁷

Photolyse de Ph₃Ge—GeClMes₂ en présence de CH₃SSCH₃.

Une solution de Ph₃Ge—GeClMes₂ (11) (0.130 g, 0.20 mmole) et de CH₃SSCH₃ (0.025 g, 0.27 mmole) dans 3 cm³ de C₆H₆ est irradiée dans un tube de Schlenk en quartz puis le mélange réactionnel est analysé par CPV et ¹H RMN par comparaison à des échantillons purs de Ph₃GeCl et Mes₂Ge(SMe)₂ et dosé par rapport à une référence interne de Bu₄Ge (0.01 g). La décomposition du digermane est quasi totale après 68 h.

Ph₃GeCl (74%), Mes₂Ge(SMe)₂ (58%), Ph₃GeSMe (13%) et Mes₂ClGeSMe (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).