



HAL
open science

Les germènes : sources d'hétérocycles organo-matalliques

Sakina Ech-Cherif El-Kettani

► **To cite this version:**

Sakina Ech-Cherif El-Kettani. Les germènes : sources d'hétérocycles organo-matalliques. Chimie. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2005. Français. NNT : . tel-00392024

HAL Id: tel-00392024

<https://theses.hal.science/tel-00392024>

Submitted on 18 Jun 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE SIDI MOHAMED BEN ABDELLAH

THESE

Présentée à

LA FACULTE DES SCIENCES DHAR EL MEHREZ DE FES

en vue de l'obtention du

DOCTORAT NATIONAL

Spécialité: Chimie Moléculaire
Option: Chimie Organométallique

Par

SAKINA ECH-CHERIF EL KETTANI

LES GERMENES : SOURCES D'HETEROCYCLES ORGANOMETALLIQUES

Soutenue le 12 mars 2005 devant la commission d'examen:

Président:

Mr. M. SOUFIAOUI

Professeur à la faculté des Sciences de Rabat

Examineurs:

Mr. M. N. DINIA

Professeur à la faculté des Sciences de Rabat

Mr. J. ESCUDIE

Directeur de Recherche au CNRS, Université Paul Sabatier, Toulouse

Mr. A. KELLA BENNANI

Professeur à la faculté des Sciences Dhar El Mehrez de Fès

Mr. A. KERBAL

Professeur à la faculté des Sciences Dhar El Mehrez de Fès

Mr. M. LACHKAR

Professeur à la faculté des Sciences Dhar El Mehrez de Fès

Mr. H. RANAIVONJATOVO

Chargé de Recherche au CNRS, Université Paul Sabatier, Toulouse

Mr. M. LAZRAQ

Professeur à la faculté des Sciences Dhar El Mehrez de Fès

INTRODUCTION GENERALE

Ce travail s'insère dans le cadre général de l'étude des dérivés à bas degré de coordination du germanium.

L'étude de tels dérivés a crû d'une manière exponentielle depuis 1981 avec, entre autres, les synthèses successives et la stabilisation d'espèces insaturées telles que les silènes $>Si=C<$, germènes $>Ge=C<$, et stannènes $>Sn=C<$.

Cet engouement est justifié par l'intérêt que présentent ces dérivés doublement liés tant au plan fondamental qu'appliqué, ils constituent en effet les premiers maillons de nouvelle hétérochimie avec de nombreuses applications potentielles.

Les travaux présentés dans ce mémoire constituent une contribution dans la synthèse des systèmes hétérocycliques (les germa (et germathia) oxétanes (hétérocumulènes), les germaxacyclohexènes (α -dicétones et α -quinones), les germabenzodioxane, les germaazétine, les germaoxacyclohexènes (esters α -éthyléniques, etc...)). Tous ces composés sont connus par leurs activités biologiques; ils sont synthétisés par de nouvelles méthodes non conventionnelles. Les méthodes classiques de leur synthèse nécessitent souvent des conditions drastiques.

La présence du métal dans un squelette d'hétérocycle a pour conséquence une meilleure stabilité thermique, une augmentation de l'activité catalytique et une amélioration des propriétés de conductivité.

Le travail de recherche exposé dans ce mémoire est consacré à la réactivité des dérivés doublement liés du germanium vis-à-vis des imines, nitriles et des cumulène (dérivés bifonctionnels).

Le premier chapitre est une mise au point bibliographique sur l'état actuel des recherches dans ce domaine des espèces organométalliques contenant un élément lourd du groupe 14 tel que le silicium, le germanium ou l'étain et tous les composés stables de cette classe avec quelques exemple de leur réactivité.

Après un bref rappel bibliographique sur la synthèse d'amino acides carboxyliques et phosphoniques α -substitués, le deuxième chapitre sera consacré à la synthèse et à l'étude physico-chimique et structurale du premier amino ester α -germanié cyclique stable, ainsi que son homologue phosphoré.

Le troisième chapitre concerne l'étude de la réactivité du $\text{Mes}_2\text{Ge}=\text{CR}_2$ qui s'est révélé, une brique moléculaire de choix, son comportement versatile vis-à-vis des nitriles illustre son fort potentiel en synthèse organométallique et conduit à la synthèse d'une grande variété d'hétérocycles complexes et variés.

Enfin, dans le quatrième chapitre, nous décrirons la réactivité des germènes sources d'hétérocycles organométalliques grâce à des réactions de cycloadditions [2+2] ou [2+4] entre les dérivés bifonctionnels et $\text{Mes}_2\text{Ge}=\text{CR}_2$. Les mécanismes et les structures de certains de ces dérivés seront également discutés.

CHAPITRE I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE : ALCENES ORGANOMETALLIQUES DU GROUPE 14

L'étude des composés possédant des éléments lourds des groupes 14 et 15 à bas degré de coordination a connu ces dernières années un essor considérable.

L'engouement pour des recherches dans ce domaine vient du fait que de telles molécules, en raison à la fois de leur insaturation et de la présence d'orbitales d de basse énergie facilement accessibles, sont très réactives. De tels dérivés offrent donc la possibilité de types de réaction inédits et permettent d'envisager le développement de nouvelles hétérochimies grâce à leur réactivité très largement supérieure à celle des alcènes.

Dans le domaine du groupe 14, c'est en 1871 que fut écrite pour la première fois la formule $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ ¹ postulée par Ladenberg; quelques années plus tard ce fut l'homologue silicié du formaldéhyde $\text{H}_2\text{Si}=\text{O}$ ^{2, 3}; en fait des travaux ultérieurs infirmèrent toutes ces structures.

¹ A. Ladenberg, *Chem. Ber.*, (1871) **4**, 726.

² A. Stock, C. Somieski, R. Wintgen, *Chem. Ber.*, (1917) **50**, 1764.

³ A. Stock, C. Somieski, *Chem. Ber.*, (1919) **52**, 1851.

Comme la formation d'oligomères était également observée dans les tentatives de synthèse d'espèces doublement liées du silicium, de nombreux auteurs pensèrent qu'il était impossible de former des liaisons $p\pi - p\pi$ stables entre éléments lourds et éditèrent la règle de la double liaison. Ainsi ces considérations ralentirent les recherches dans ce domaine. Ce n'est qu'en 1973 qu'elles connurent un regain d'intérêt avec la synthèse de la première phosphoimine stable $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{PSiMe}_3$ par Niecke et Flick ⁴ et du premier phosphoalcène $\text{PhP}=\text{C}(\text{tBu})\text{OSiMe}_3$ par Becker ⁵.

C'est à partir de 1981, que ce domaine de recherche connut de gros progrès quand Brook et al ⁶ stabilisèrent le premier dérivé à double liaison silicium-carbone, le silène $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{Ad}$ (Ad = adamantyle), et West et al ⁷ un dérivé à double liaison silicium-silicium $\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiMes}_2$.

A partir de ces résultats, les chercheurs ont pu constater que les dérivés à éléments lourds multiplement liés étaient très fortement polymérisables mais pouvaient être obtenus à l'état monomère grâce à un fort encombrement stérique autour de l'insaturation. Depuis, d'autres méthodes de stabilisation ont été décrites, comme par exemple des réactions de complexation inter ou intramoléculaires par des bases ou des métaux de transition.

Dans cette revue bibliographique seront présentées les méthodes de synthèse et la réactivité des dérivés de type $>\text{M}=\text{C}<$ (M : Si, Ge, Sn) synthétisés avant le début de notre travail. Nous parlerons principalement de ceux qui sont stables, éventuellement grâce à la complexation par des métaux de transition, et ont pu être isolés; nous décrirons également l'importance de leur réactivité chimique.

Nous rapportons sous forme de schémas éclatés, les différentes voies d'accès aux métalla-alcènes, et dans des tableaux, l'ensemble des dérivés qui ont pu être isolés, ou au moins caractérisés par voie physico-chimique.

⁴ E. Niecke, W. Flick, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1973) **85**, 586.

⁵ G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, (1976) **423**, 242.

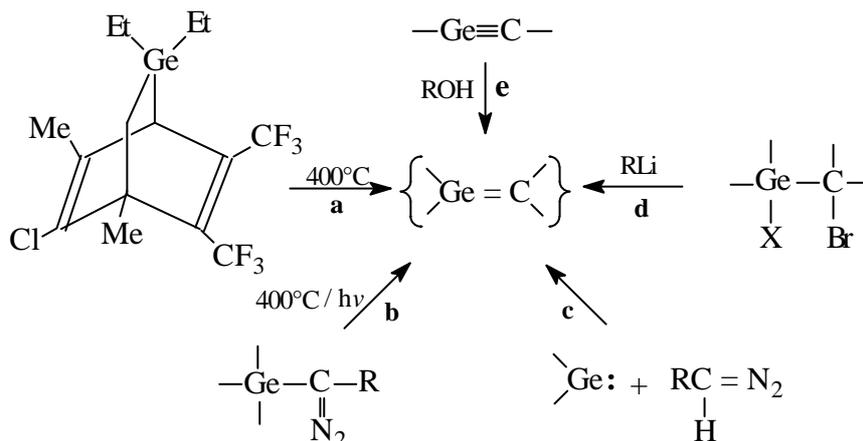
⁶ A. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. F. Kallury, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1981), **191**.

⁷ R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science*, (1981) **214**, 1343.

I- Germènes >Ge=C<

1- Germènes transitoires

Les premières méthodes utilisées pour la synthèse de germènes ont conduit à des dérivés instables. Elles ont cependant permis de montrer que ce type de dérivés pouvait exister puisque la plupart d'entre eux ont pu être caractérisés par piégeage in situ. Ces méthodes sont rapportées sur le schéma suivant:



Voie a :

Le premier intermédiaire à double liaison germanium carbone a été obtenu en 1973 par Barton et al⁸. Il a été caractérisé par piégeage par le diméthylbutadiène et par sa dimérisation.

Voie b :

La photolyse ou la thermolyse d'un digerméne diazométhane⁹ conduit à un germène via un carbène intermédiaire qui se réarrange par suite de la migration d'un méthyle lié à l'un des deux atomes de germanium sur le carbone carbénique.

Voie c :

Un couplage germylène-carbène peut probablement être envisagé^{10, 11} dans cette réaction qui se fait généralement en rajoutant au mélange réactionnel de la poudre de cuivre, réaction classique pour obtenir des carbènes à partir de composés diazoïques.

⁸ T. J. Barton, E. A. Kline, P. M. Garvey, *J. Am. Chem. Soc.*, (1973) **95**, 3078.

⁹ T. J. Barton, *Pure Appl. Chem.*, (1980) **52**, 615.

¹⁰ P. Rivière, A. Castel, J. Satgé, *J. Am. Chem. Soc.*, (1980) **102**, 541.

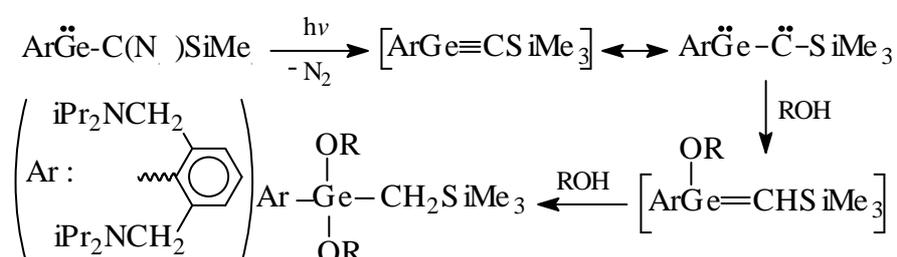
¹¹ V. D. Romanenko, G. Bertrand, *Inorg. Chem.*, (1992) **31**, 3493.

Voie d :

Un germène faiblement encombré a été obtenu par cette voie, précédemment utilisée par les mêmes auteurs Wiberg et Kim ¹² pour synthétiser des silènes. Ce germène se dimérise très rapidement mais a également été caractérisé par piégeage in situ par la benzophénone. L'adduit obtenu est en fait très intéressant car il se redécompose thermiquement en redonnant le germène, et peut donc être considéré à son tour comme un bon précurseur de germène.

Voie e:

La photolyse d'un germylène conduit suite à un départ d'azote au germalcyne intermédiaire conduit au germa-alcène transitoire ^{13 a}.



2- Germènes stables

Les premiers germènes stables n'ont été obtenus qu'en 1987, par une équipe allemande ainsi que par le laboratoire de Toulouse ^{13 b, 14} Plusieurs méthodes permettent actuellement d'accéder à ces dérivés.

Notons cependant que la méthode **a** est celle qui a permis d'obtenir le plus grand nombre de germènes stables, et surtout de germènes dont la réactivité a pu être étudiée le plus facilement :

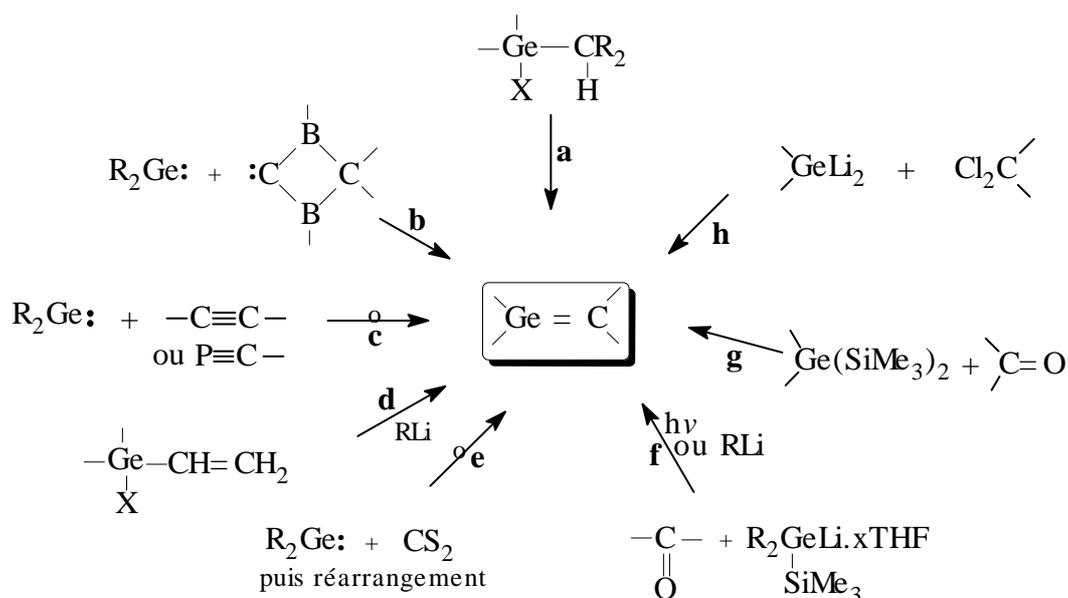
¹² a- N. Wiberg, C. K. Kim, *Chem. Ber.*, (1986) **119**, 2966.

b- N. Wiberg, C. K. Kim, *Chem. Ber.*, (1986) **119**, 2980.

¹³ a- C. Bibal, S. Mazières, H. Gornitzka, C. Couret, *Angew. Chem.*, (2001), **113**, 978; *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2001), **40**, 952.

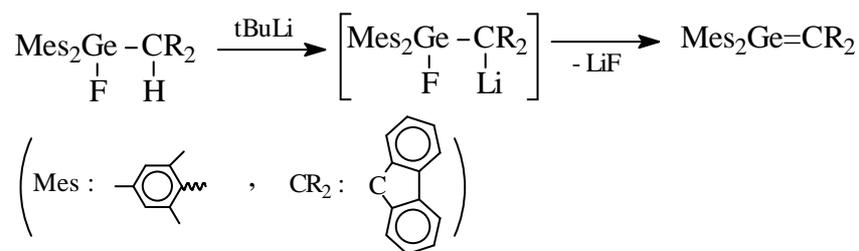
b- C. Couret, J. Escudié, J. Satgé et M. Lazraq, *J. Am. Chem. Soc.*, (1987) **109**, 4411.

¹⁴ M. Lazraq, J. Escudié, C. Couret, J. Satgé, M. Dräger, R. A. Dammel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, (1988) **109**, 4411.



Voie a :

Elle a permis la synthèse du premier germène stable obtenu en 1987 par Lazraq et al.¹³ La stabilisation est due à un fort encombrement stérique mais également à un phénomène de mésomérie entre la double liaison $>\text{Ge}=\text{C}<$ et le groupement fluorénylidène. Une étude aux rayons X montre un raccourcissement de la double liaison $>\text{Ge}=\text{C}<$ par rapport à la liaison simple Ge-C d'environ 0.2 Å, soit un pourcentage de raccourcissement d'environ 10%.



Plusieurs autres germènes^{15a, b} ont été synthétisés dans le laboratoire toulousain par cette même méthode de déshydrohalogénéation (voir tableau 1).

¹³ C. Couret, J. Escudié, J. Satgé, M. Lazraq, *J. Am. Chem. Soc.*, (1987) **109**, 4411.

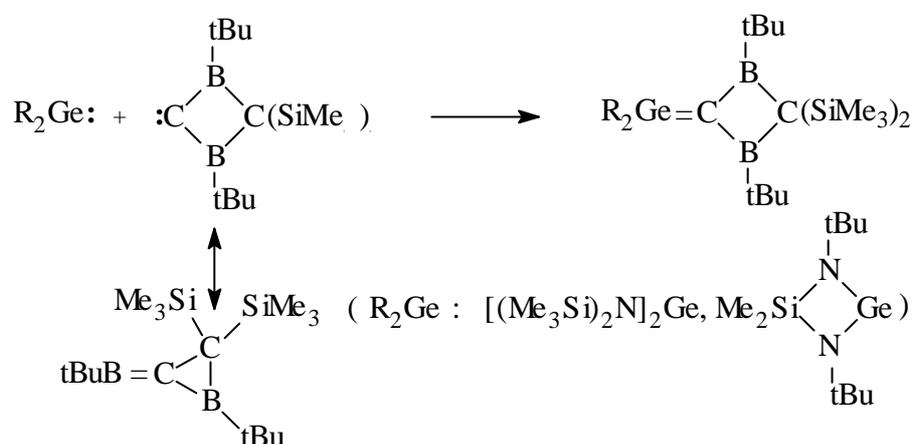
¹⁵ a- M. Lazraq, C. Couret, J. Escudié, J. Satgé, M. Soufiaoui, *Polyhedron*, (1991) **10**, 1153.

b- G. Anselme, J. Escudié, C. Couret, J. Satgé, *J. Organomet. Chem.*, (1991) **403**, 93.

La présence de fluor sur le germanium donne en général les meilleurs résultats en évitant à la fois les réactions d'alkylation du germanium ou de réduction. Cependant des réactions de déshydrochloration ont dû être envisagées dans certains cas où les précurseurs fluorés se sont révélés insolubles.

Voie b :

Deux germènes ont été synthétisés par Berndt et al.¹⁶ en même temps que le dimésitylfluorénylidènegermène¹³, par une réaction de couplage entre un germylène et ce qu'ils appellent un "cryptocarbène", à savoir un dérivé qui peut se comporter suivant les réactifs qui lui sont confrontés, comme un carbène ou comme un dérivé à double liaison bore-carbone:

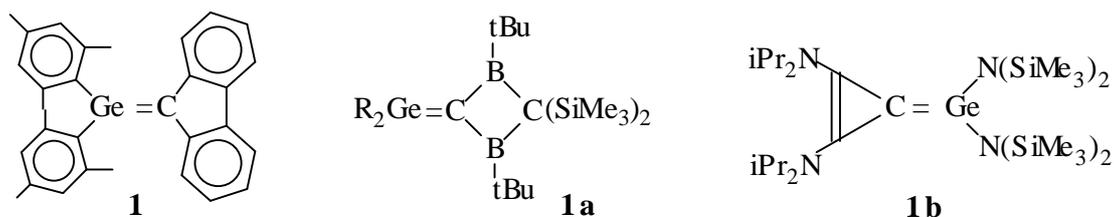


Il s'agit donc d'une réaction de couplage germylène-carbène. Par ce même type de réaction a été obtenu récemment le germène **1b**¹⁷. Notons cependant que les auteurs parlent à juste titre pour ce dérivé plutôt d'un complexe germylène-carbène que de germène. En effet l'étude aux rayons X montre une grande différence entre **1** (ou même **1a**) et **1b**. Ainsi **1** et **1a** possèdent une double liaison >Ge=C< qui mesure entre 1.80 et 1.83 Å, alors que dans **1b** elle est de 2.08 Å : cette valeur est même plus longue que ce qui est observé pour une liaison simple Ge-C. D'autre part alors que dans **1** la géométrie autour de la double liaison >Ge=C< est pratiquement plane, il n'en est pas du tout de même pour **1b** qui possède une structure "coudée".

¹³ C. Couret, J. Escudié, J. Satgé, M. Lazraq, *J. Am. Chem. Soc.*, (1987) **109**, 4411.

¹⁶ H. Meyer, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1987) **26**, 798.

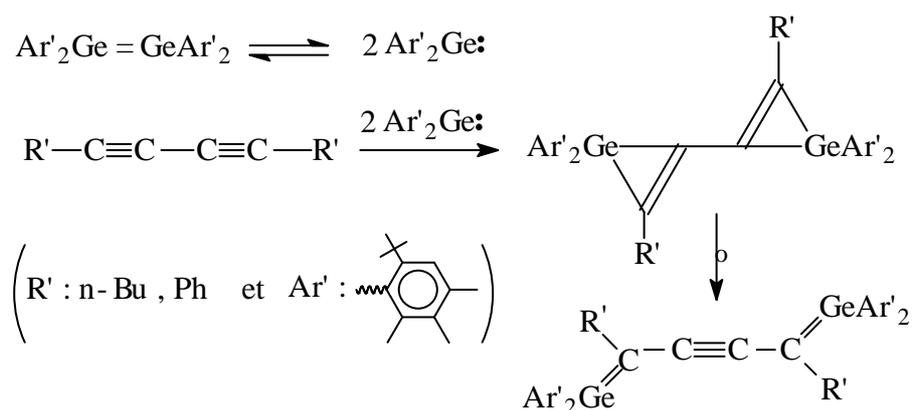
¹⁷ H. Schumann, M. Glanz, F. Girgsdies, F. Ekkehahn, M. Tamm, A. Grzegorzewski, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, (1997) **36**, 2232.



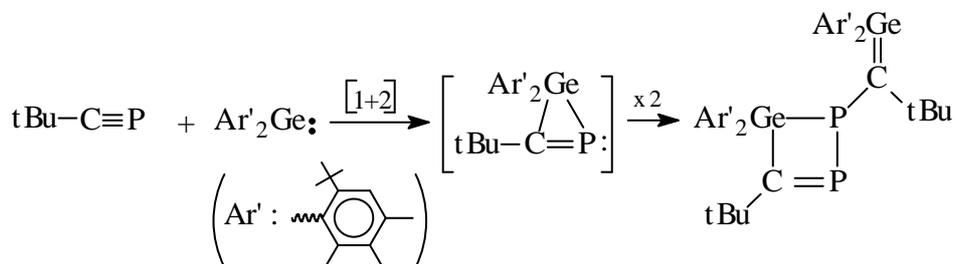
Notons que les germènes **1a** sont stabilisés grâce en partie, en plus de l'encombrement stérique, à une délocalisation de la double liaison germanium carbone dans les orbitales 2p vacantes des atomes de bore.

Voie c :

En solution, le digermène $\text{Ar}'_2\text{Ge}=\text{GeAr}'_2$ (Ar' : 2-tBu-4,5,6-Me₃C₆H₃)¹⁸ se dissocie partiellement en deux germylènes $\text{Ar}'_2\text{Ge}$: la réaction de ces derniers avec les 1,3-diynes ($\text{R}'\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$) conduit après réarrangement à la formation d'un bis-germène :



Un germène α -phosphoré stable avec une structure originale a été tout récemment obtenu par Weidenbruch¹⁹ en mettant tBu-C \equiv P en présence d'un germylène :

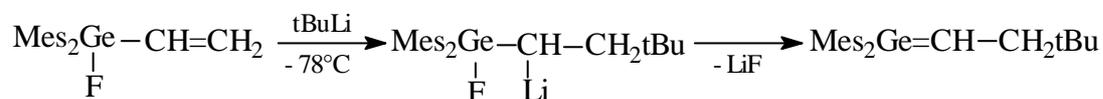


¹⁸ F. Meiners, W. Saak, M. Weidenbruch, *Organometallics*, (2000), **19**, 2835.

¹⁹ M. Weidenbruch, *J. Organometal. Chem.*, (2002), **646**, 39.

Voie d :

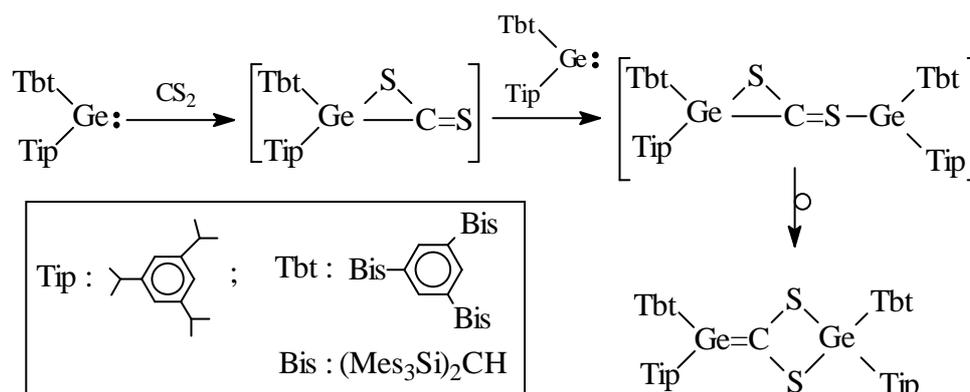
L'addition d'un organolithien à un vinylhalogéngermane suivie de l'élimination de LiF a permis d'isoler un autre germène stable ²⁰.



La caractéristique de ce germène, ayant un carbone prochiral faiblement encombré, est qu'il possède une réactivité originale due notamment à la présence d'un hydrogène allylique qui induit des ène-réactions.

Voie e :

Un groupe japonais ²¹ a obtenu un germène substitué sur le carbone par deux atomes de soufre. Il est obtenu après réarrangement et présente la particularité de posséder la double liaison >Ge=C< la plus courte observée à ce jour.



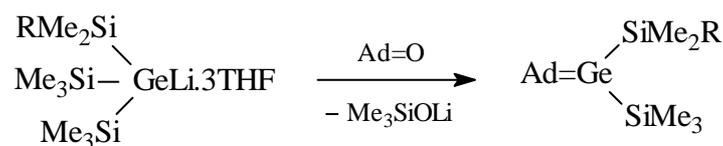
Voie f :

Cette réaction implique la migration d'un groupe Me₃Si du germanium sur l'oxygène du carbonyle ²².

²⁰ C. Couret, J. Escudié, G. Delpon-Lacaze, J. Satgé, *Organometallics*, (1992), **11**, 3176.

²¹ N. Tokitoh, K. Kishikawa, R. Okazaki, *J. Chem. Soc., Chem Commun*, (1995), 1425.

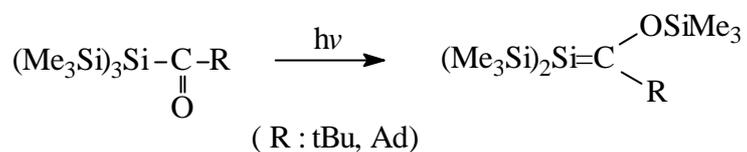
²² Y. Apeloig, M. Bendikov, M. Yusefovich, M. Nakash, D. Bravo Zhivotovskii, D. Bläser, R. Boese, *J. Am. Chem. Soc.*, (1996) **118**, 12228.



R : tBu, Me
Ad : 2-adamantylidène

Voie g :

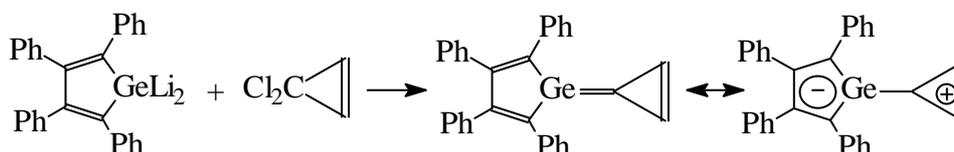
Cette voie consiste en l'addition de la liaison Ge-Si sur le carbonyle, suivie du départ d'hexaméthylidisiloxane²³.



Voie h :

Comme pour le silicium, cette réaction ne se fait qu'à partir de dilithiens de germoles

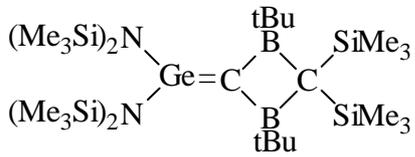
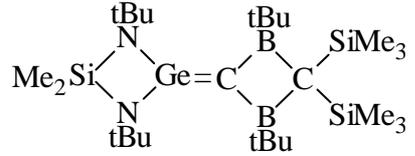
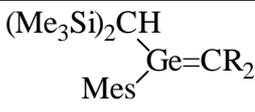
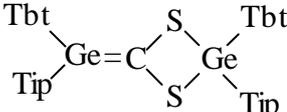
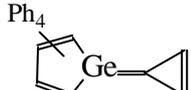
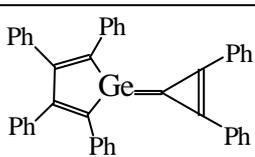
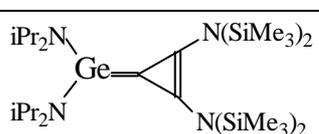
²⁴.

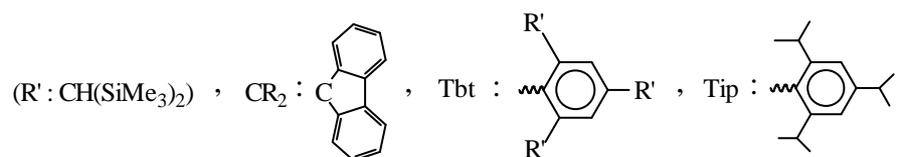


²³ R. West, H. Sohn, J. Merritt, Abstracts de l'*Organogermanium Mini Symposium, London, Canada, (1997) G2.*

²⁴ H. Sohn, J. Merritt, R. West, Abstracts du 30 ème *Organosilicon Symposium, London, Canada, (1997) A 19.*

Tableau 1 : Germènes stables

GERMENES	Méthodes de synthèse	$\delta^{13}\text{C}$ en ppm	d (Ge=C) en Å	Réf.
$\text{Mes}_2\text{Ge}=\text{CR}_2$	a		1.801	13
	b	+115	1.827	16
	b	+93		16
$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{Ge}=\text{CR}_2$	a			15
	a			15
$(\text{R}_2\text{CH})_2\text{Ge}=\text{CR}_2$	a			15
$\text{R}_2\text{CH}(\text{tBu})\text{Ge}=\text{CR}_2$	a	+79.80		15
$\text{Mes}_2\text{Ge}=\text{CHCH}_2\text{tBu}$	c	+124		20
	d		1.771	21
	g			24
$\text{Ad}=\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_2$	e			22
	f			23
	b	+144	2.085	17



Ad : adamantyl

3- Réactivité

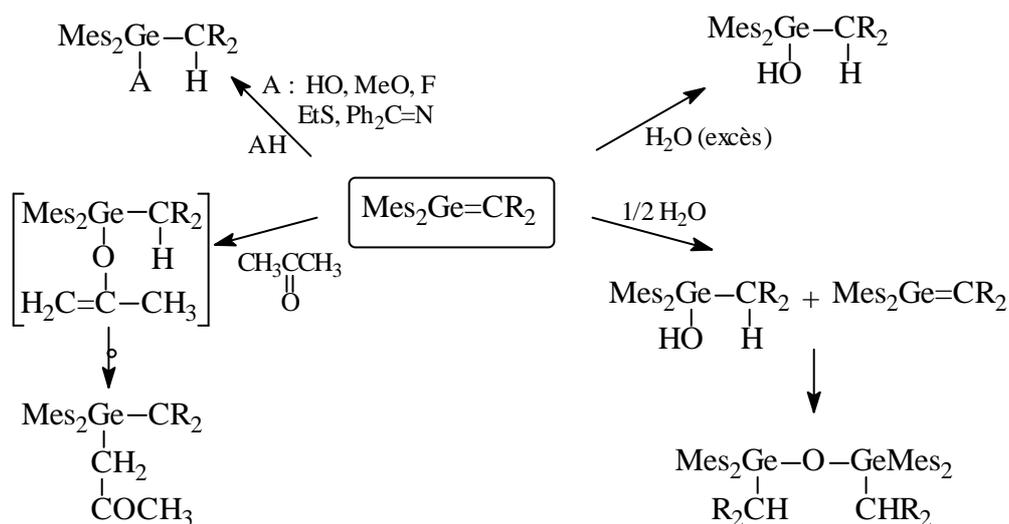
Les dérivés doublement liés du germanium étant extrêmement sensibles à l'oxygène et l'humidité se décomposent instantanément au contact de l'air. En revanche, certains présentent une grande stabilité thermique puisqu'ils peuvent dans quelques cas être chauffés à 120°C sans polymérisation.

Nous présenterons ici quelques aspects de la réactivité des germènes.

a- Réactions d'addition

Le germène $\text{Mes}_2\text{Ge}=\text{CR}_2$ est extrêmement réactif vis-à-vis des réactifs protoniques : alcools, thiols, acide fluorhydrique ¹³.

La diphenylimine $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NH}$ réagit seulement comme réactif protonique et ne donne pas une cycloaddition [2 + 2] sur la double liaison $\text{C}=\text{N}$ ²⁵.



Tous les autres germènes donnent une addition régiospécifique similaire avec l'action du méthanol ^{15 a, b}, et de l'acide chlorhydrique ^{16, 26} sur la double liaison $\text{Ge}=\text{C}$.

¹³ C. Couret, J. Escudié, J. Satgé, M. Lazraq, *J. Am. Chem. Soc.*, (1987) **109**, 4411.

¹⁵ a- M. Lazraq, C. Couret, J. Escudié, J. Satgé, M. Soufiaoui, *Polyhedron*, (1991) **10**, 1153.

b- G. Anselme, J. Escudié, C. Couret, J. Satgé, *J. Organomet. Chem.*, (1991) **403**, 93.

¹⁶ H. Meyer, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, (1987) **26**, 798.

²⁵ M. Lazraq, J. Escudié, C. Couret, J. Satgé, M. Soufiaoui, *Organometallics.*, (1991) **10**, 1140.

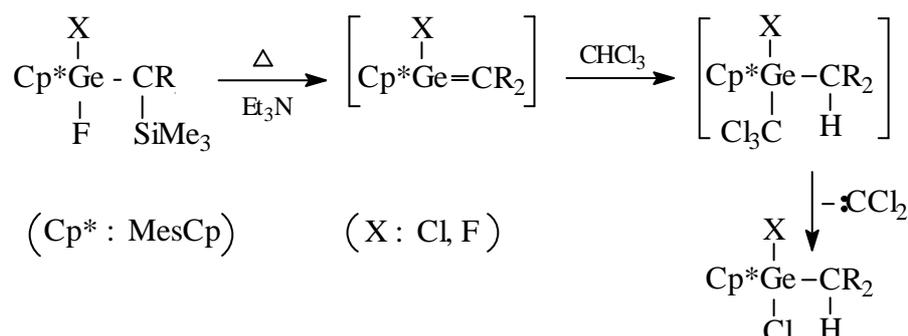
²⁶ A. Berndt, H. Meyer, G. Baum, W. Massa, S. Berger, *Pure Appl. Chem.*, (1987) **59**, 1011.

L'hydrolyse du germène avec un excès d'eau conduit à la formation exclusive de l'alcool germanié; par contre l'addition d'un demi équivalent d'eau conduit uniquement au digermoxane ²⁷ en passant par la formation préliminaire de l'alcool germanié, qui a son tour réagit lentement avec le demi-équivalent restant de germène.

L'acétone réagit notamment avec les germènes comme réactif protonique sous sa forme énolique pour former finalement une cétone par un réarrangement germanotropique ^{28, 29, 30}.

Notons qu'avec le digermène Mes₂Ge=GeMes₂ seule une cycloaddition [2+2] sur le carbonyle de l'acétone a été décrite ^{31, 32}, alors qu'avec le disilène tBu₂Si=Si tBu₂ les deux sont décrites ³³.

Les chloro- et fluorogermènes réagissent avec le chloroforme pour conduire par perte du dichlorocarbène au produit qu'on peut considérer comme celui provenant de l'action de HCl ³⁴ sur la double liaison.



On peut remarquer également que le dimésitylfluorénylidène germène réagit avec des réactifs électrophiles (halogènes ³⁵), nucléophiles (lithiens ³⁵, hydrures ¹³) et radicalaires (disulfures ¹³):

¹³ C. Couret, J. Escudié, J. Satgé, M. Lazraq, *J Am. Chem. Soc.*, (1987) **109**, 4411.

²⁷ M. Lazraq, C. Couret, J. Escudié, J. Satgé, M. Dräger, *Organometallics.*, (1991) **10**, 1771.

²⁸ I. F. Lutsenko, Yu. I. Baukov, I. Yu. Belanin, A. N. Tvorogov, *J. Organomet. Chem.*, (1968) **229**, 14.

²⁹ I. F. Lutsenko, V. L. Foss, N. M. Semenenko, *Zh. Obshch. Khim.*, (1969) **39**, 1174.

³⁰ N. M. Semenenko, V. L. Foss, I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.*, (1971) **41**, 2458.

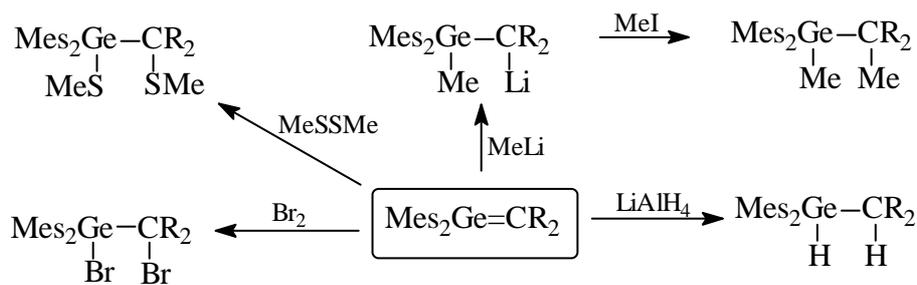
³¹ M. J. Fink, D. J. De Young, R. West, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, (1983) **105**, 1070.

³² S. A. Batcheller, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.*, (1988) **29**, 3383.

³³ A. Schäfer, M. Weidenbruch, S. Pohl, *J. Organomet. Chem.*, (1985) **282**, 305.

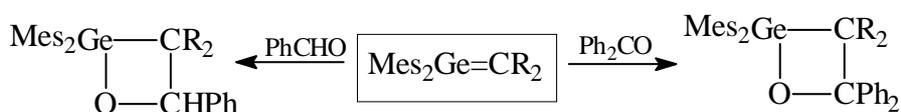
³⁴ M. A. Chaubon, J. Escudié, H. Ranaijovonjatavo, J. Satgé, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1996), 893.

³⁵ M. Lazraq, thèse, Toulouse, 1988.

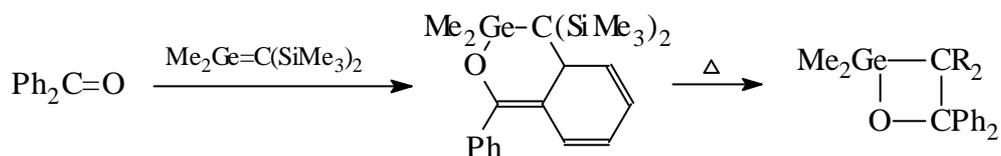


b- Cycloadditions [2+2]

Les réactions effectuées à partir des aldéhydes et des cétones offrent un intérêt tout particulier car elles conduisent à des 2-germaoxétanes²⁷, dérivés habituellement peu stables. Les liaisons dans le cycle obtenu à partir de $\text{Mes}_2\text{Ge}=\text{CR}_2$ sont nettement plus longues que les liaisons standard correspondantes, notamment la liaison Ge-O (1.83Å, valeur standard: 1.73-1.79Å). Les liaisons germanium-carbone (fluorénylidène) sont également allongées dans ces cycles, en raison là aussi, de l'encombrement stérique. On peut noter par ailleurs que la liaison Ge-C (fluorénylidène) du germaoxétane obtenu à partir du benzaldéhyde constitue la plus longue liaison germanium-carbone observée à ce jour (2.07 Å).



Wiberg a pour sa part décrit un autre type de réaction entre la benzophénone et $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ donnant une cycloaddition [2+4] suivie d'une isomérisation thermique qui permet la formation du cycle à 4 chaînons correspondant^{12 a, b} :

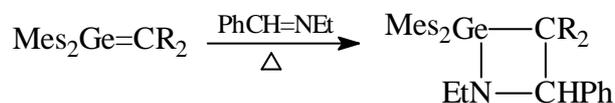


¹² a- N. Wiberg, C. K. Kim, *Chem. Ber.*, (1986) **119**, 2966.

b- N. Wiberg, C. K. Kim, *Chem. Ber.*, (1986) **119**, 2980.

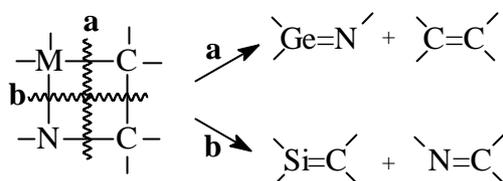
²⁷ M. Lazraq, C. Couret, J. Escudie, J. Satgé, M. Dräger, *Organometallics.*, (1991) **10**, 1771.

La N-éthylphénylimine réagit aussi avec $\text{Mes}_2\text{Ge}=\text{CR}_2$ mais seulement après chauffage à 140°C dans un tube scellé pour conduire par une cycloaddition [2+2] à la 2-germazétidine correspondante ²⁵ :



Un seul isomère, avec probablement les groupes phényle et éthyle en trans a été observé par RMN.

Cet hétérocycle est le premier dérivé cyclique à quatre chaînons de ce type stable thermiquement et photochimiquement; par contre, les germazétidines moins encombrées obtenues par d'autres voies subissent très facilement des réactions de décomposition $[4] \longrightarrow [2+2]$ avec formation des germa-imines et alcènes correspondants (voie **a**) ^{36, 37}; à l'inverse, les sila-azétidines isologues donnent exclusivement la réaction de cycloréversion conduisant aux silènes et imines de départ (voie **b**) ³⁸⁻⁴¹ :



Des cycloadditions [2+2] avec le nitrosobenzène ²⁵ et avec les dérivés diazoïques ⁴² ont été également décrites :

²⁵ M. Lazraq, J. Escudié, C. Couret, J. Satgé, M. Soufiaoui, *Organometallics*, (1991) **10**, 1140.

³⁶ M. Rivière-Baudet, P. Rivière, J. Satgé, *J. Organomet. Chem.*, (1978) **154**, C23.

³⁷ M. Rivière-Baudet, P. Rivière, J. Satgé, G. Lacrampe, *Recl. Trav. Chem. Pays-Bas*, (1979) **98**, 42.

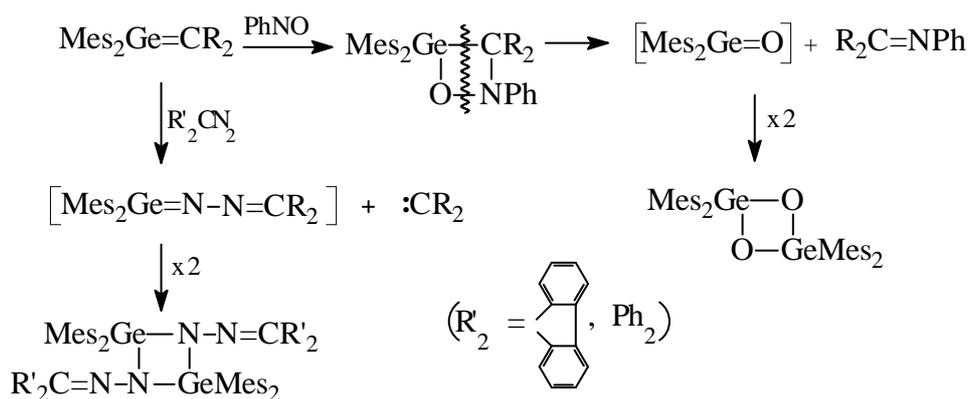
³⁸ N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, *Chem. Ber.*, (1981) **114**, 3518.

³⁹ N. Wiberg, G. Preiner, K. Schwarz, G. Fischer, *Z. Naturforsch.*, (1988) **43b**, 1468.

⁴⁰ N. Wiberg, G. Preiner, G. Wagner, H. Koepf, G. Fischer, *Z. Naturforsch.*, (1987) **42b**, 1055.

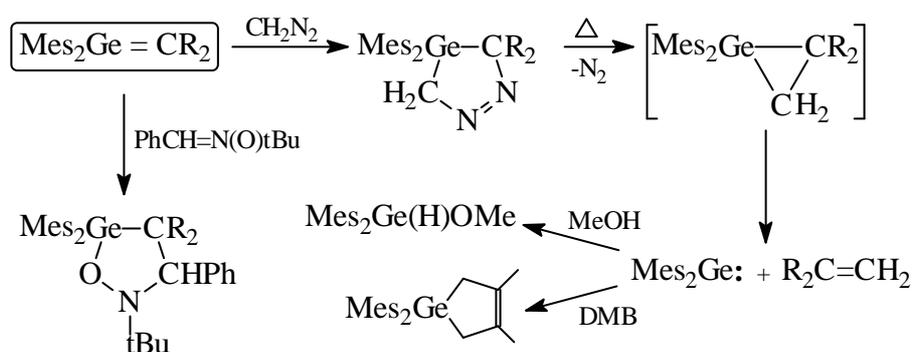
⁴¹ N. Wiberg, H. Koepf, *J. Organomet. Chem.*, (1986) **315**, 9.

⁴² M. Lazraq, C. Couret, J. P. Declercq, A. Dubourg, J. Escudié, M. Rivière-Baudet, *Organometallics*, (1990) **9**, 845.



c)- Cycloadditions [2 +3]

L'action de la N-(tert-butyl) α -phénylnitronne ¹³ et du diazométhane ^{43, 44} sur $\text{Mes}_2\text{Ge}=\text{CR}_2$ conduit aux cycles à cinq chaînons correspondants :



Ces deux réactions sont régiospécifiques, la germapyrazoline obtenue est un bon précurseur de germylène à 60°C : le cycle à 3 chaînons intermédiaire, instable, se décompose en [3] \longrightarrow [2+1] pour donner l'alcène correspondant et le germylène (caractérisé par piégeage avec le méthanol ou le diméthylbutadiène ⁴³).

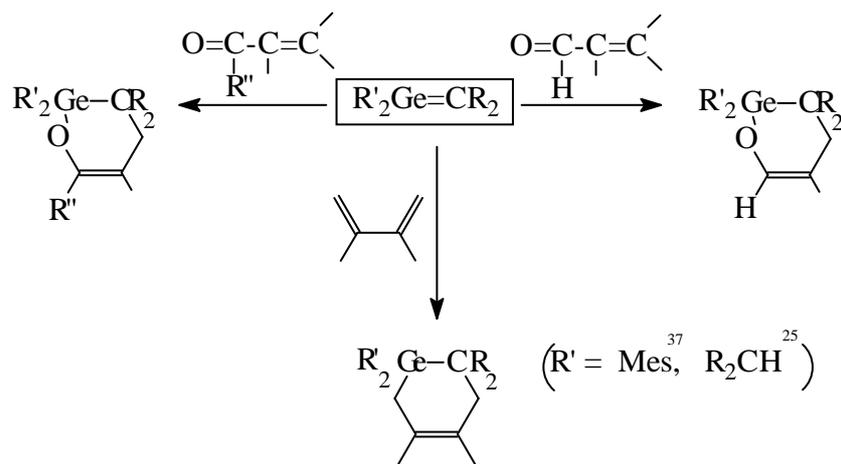
d- Cycloadditions [2+4]

Ces réactions ont généralement lieu avec un très bon rendement; elles montrent que les germènes constituent de véritables alcènes organométalliques avec un fort pouvoir diénophile.

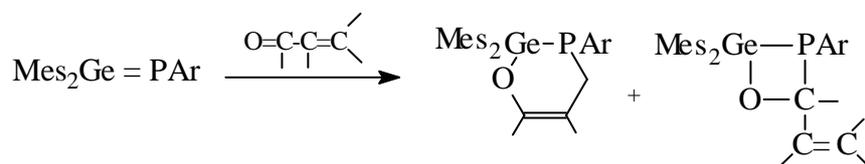
¹³ C. Couret, J. Escudié, J. Satgé, M. Lazraq, *J. Am. Chem. Soc.*, (1987) **109**, 4411.

⁴³ M. Lazraq, J. Escudié, C. Couret, J. Satgé, M. Soufiaoui, *J. Organomet. Chem.*, (1990) **397**, 1.

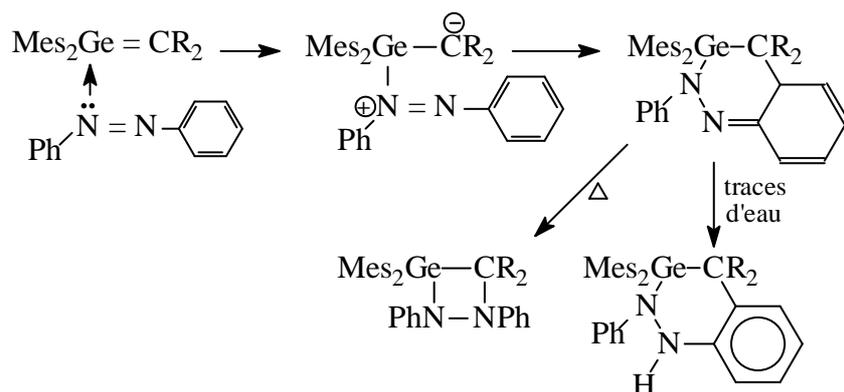
⁴⁴ M. P. Egorov, S. P. Kolesnikov, O. M. Nefedov, A. Krebs, *J. Organomet. Chem.*, (1989) **375**, C5.



Les deux types de cycloaddition [2 +2] et [2 +4] ont été décrites avec d'autres dérivés doublement liés du germanium tels que les germaphosphènes ⁴⁵ :



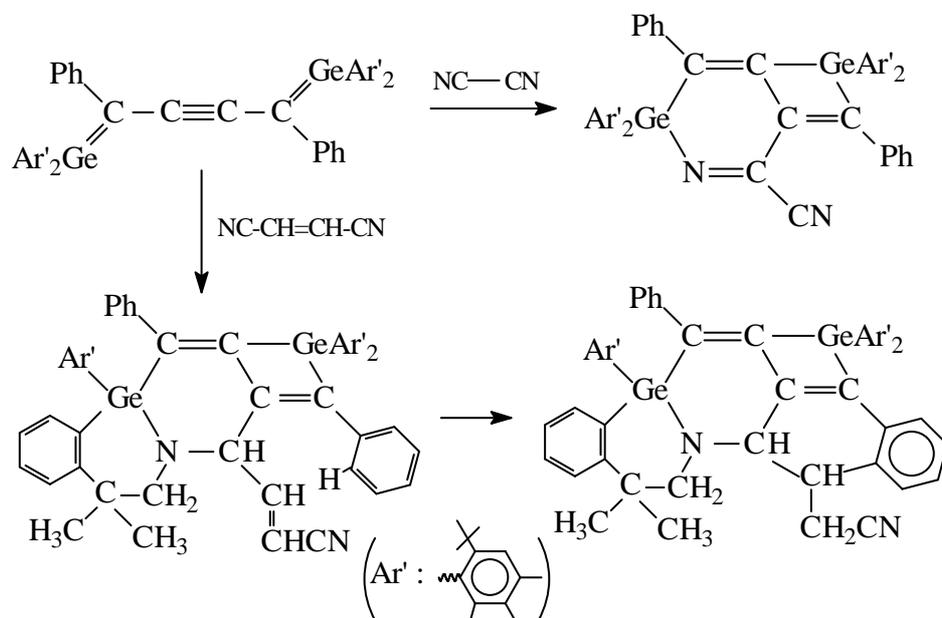
Entre l'azobenzène et $\text{Mes}_2\text{Ge}=\text{CR}_2$, une cycloaddition [2+4] impliquant d'un côté l'atome d'azote et de l'autre côté un carbone du groupement phényle, a eu lieu ²³ : l'isomérisation par des traces d'eau conduit à un cycle à six chaînons plus stable et la thermolyse mène au cycle à quatre chaînons ²³ :



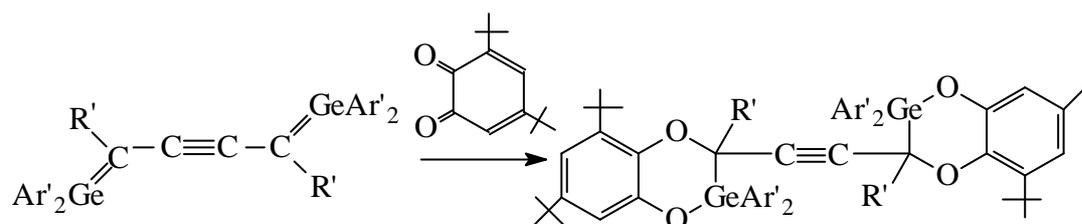
²³ M. Lazraq, J. Escudié, C. Couret, J. Satgé, M. Soufiaoui, *Organometallics*, (1991) **10**, 1140.

⁴⁵ H. Ranaivonjatovo, J. Escudié, C. Couret, J. P. Declercq, A. Dubourg, J. Satgé., *Organometallics*, (1990) **12**, 1674.

La réaction de NC-CN sur ce bis (germène) commence avec une cycloaddition [2+4] entre le groupement CN et le système conjugué Ge=C-C≡C suivie spontanément par une cycloaddition intramoléculaire [2+2] sur la seconde double liaison Ge=C du deuxième germène ⁴⁶. Une réaction similaire est observée avec NC-CH=CH-CN :



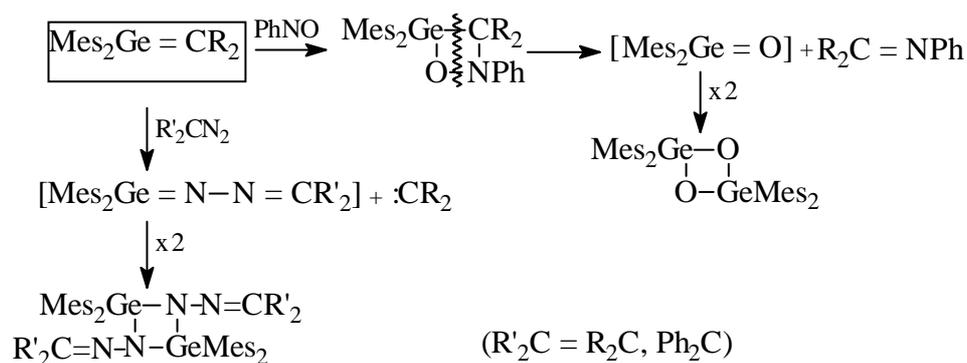
Par ailleurs, Weidenbruch et Coll ⁴⁶ ont étudié la réaction de ce digermène avec deux molécules de la 3,5-di-tert-butyl-1,2-benzoquinone. Deux cycloadditions [4+2] ont eu lieu avec les doubles liaisons Ge=C pour mener au dérivé acétylénique correspondant.



⁴⁶ F. Meiners, D. Haase, R. Koch, W. Saak, M. Weidenbruch, *Organometallics*, (2002), **21**, 3990.

***Remarque : Les germènes excellents précurseurs de nouvelles espèces insaturées**

Des germanones $>\text{Ge}=\text{O}$ ²³ et des germainines $>\text{Ge}=\text{N}$ -^{42a} peuvent être obtenues à partir du germène, du nitrosobenzène, du diphenyldiazométhane ou du diazofluorène et conduisent normalement à leurs dimères respectifs :



4- Germa-allènes :

Tbt(Mes)Ge=C=CR₂ a d'abord été postulé comme intermédiaire dans la réaction entre un excès de germylène Tbt(Mes)Ge: et le 9-dichlorométhylène fluorène conduisant, en présence du tellure, au complexe correspondant^{42b} (voie a).

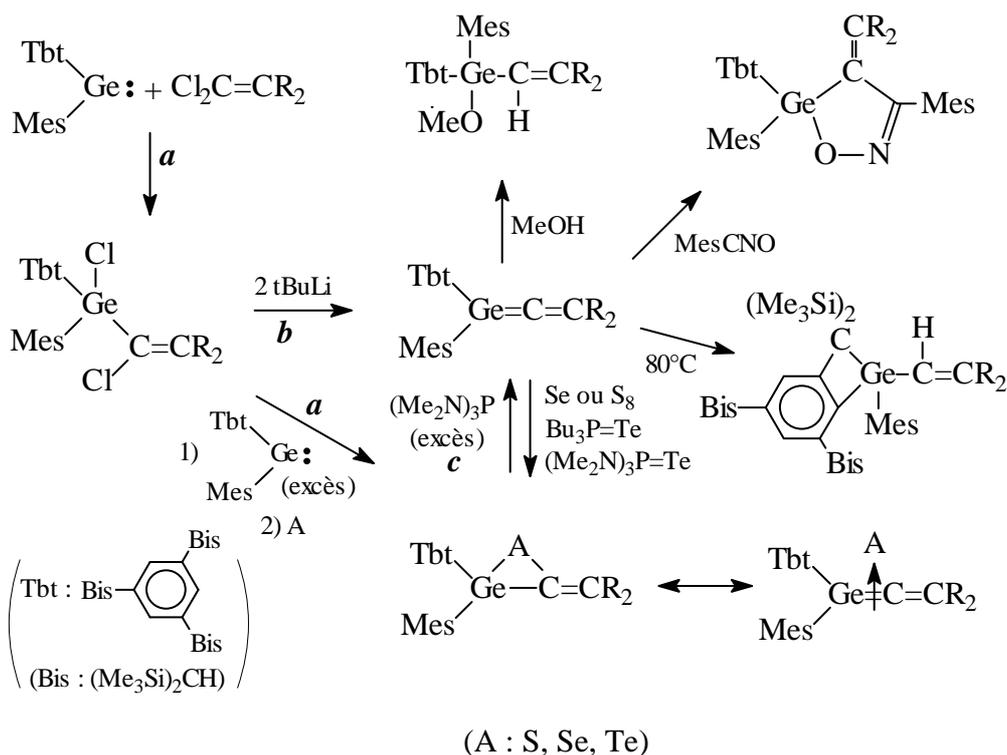
Tbt(Mes)Ge=C=CR₂ a été préparé par dechloration du composé dichloré par tBuLi^{42c} (voie b) ou par action d'un large excès de (Me₂N)₃P sur le germaallène complexé^{42c} (voie c).

²³ M. Lazraq, J. Escudié, C. Couret, J. Satgé, M. Soufiaoui, *Organometallics*, (1991) **10**, 1140.

⁴² a- M. Lazraq, C. Couret, J. P. Declercq, A. Dubourg, J. Escudié, M. Rivière-Baudet, *Organometallics*, (1990) **9**, 845.

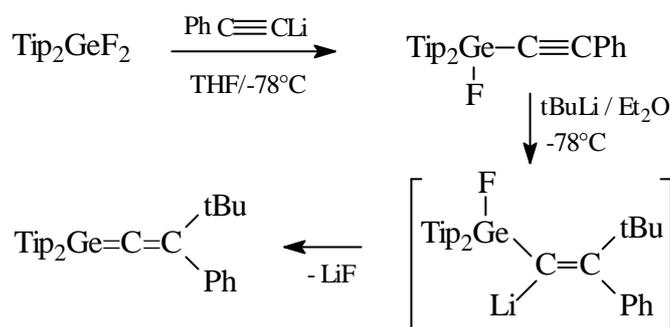
b- K. Kishikawa, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Organometallics*, (1997), **16**, 5127.

c- N. Tokitoh, K. Kishikawa, R. Okazaki, *Chem. Lett.*, (1998), 811.



MeOH s'additionne sur la double liaison Ge=C^{42c}. Des cycloadditions [2+1] et [2+3] ont été observées, respectivement, avec le soufre et le mésitonitrile. Une cycloaddition intramoléculaire a lieu dans le benzène à 80°C^{42c}.

Un autre germaallène a été préparé par action de tBuLi sur un fluorogermane à -78°C^{42d}. Ce fut le premier composé allénique germanié isolé et caractérisé :

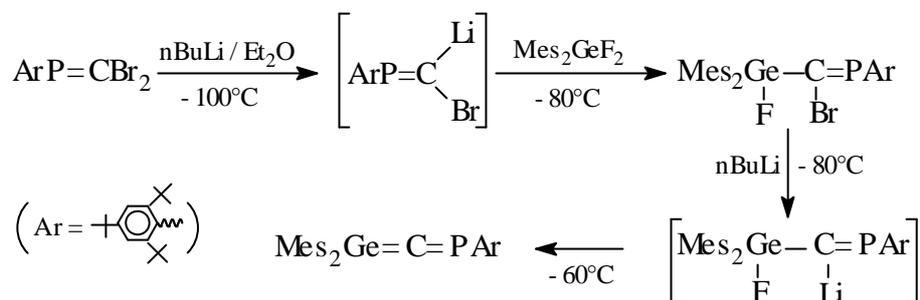


^{42c} N. Tokitoh, K. Kishikawa, R. Okazaki, *Chem. Lett.*, (1998), 811.

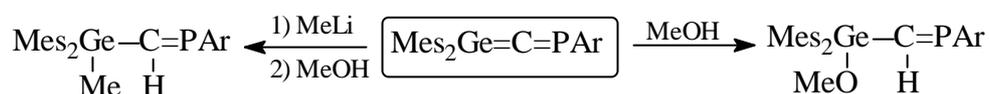
^{42d} B. E. Eichler, D. R. Powell, R. West, *Organometallics*, (1997), **16**, 5127.

5- Germaphosphaallènes :

Le germaphosphaallène $\text{Mes}_2\text{Ge}=\text{C}=\text{PAr}$ a été dernièrement obtenu par Escudié et al^{47a} par réaction de débromofluoruration du fluorogermylphosphaalcène correspondant :



Il est stable seulement entre -60 et -40°C et très réactif à cette température : le méthyllithium et le méthanol s'additionnent aisément sur la double liaison $\text{Ge}=\text{C}$:



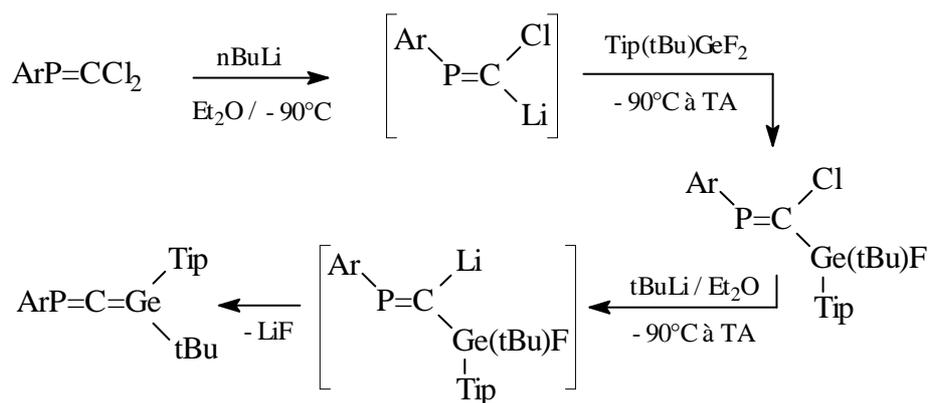
L'addition d'alcool ou de lithiens sur la double liaison $\text{P}=\text{C}$ n'a jamais été observée^{47a}. En l'absence de réactifs de piégeage, le germaphosphaallène donne deux types de dimères : le dimère attendu tête queue (dimérisation entre deux liaisons $\text{Ge}=\text{C}$) et un dimère inattendu (dimérisation entre les liaisons $\text{Ce}=\text{C}$ et $\text{P}=\text{C}$) :



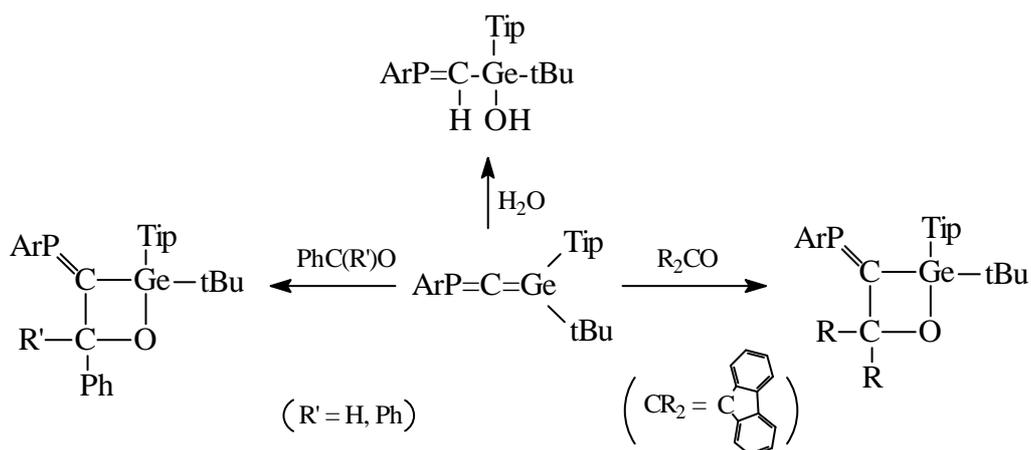
Le premier 3,1-germaphosphaallène stable $\text{Tip}(\text{t-Bu})\text{Ge}=\text{C}=\text{PAr}$ a été récemment obtenu^{47b} par action du tert-butyllithium sur le germaphosphaalcène dihalogéné correspondant à -90°C .

^{47a} a- H. Ramdane, H. Ranaivonjatovo, J. Escudié, S. Mathieu, N. Knouzi, *Organometallics*, (1996) **15**, 3070.

b- Y. El Harouch, H. Gornitzka, H. Ranaivonjatovo, J. Escudié, *J. Organomet. Chem.*, (2002), **643**, 202.



L'action de l'eau sur l'insaturation $\text{Ge}^{\delta+}=\text{C}^{\delta-}$ est une réaction régiospécifique. Les dérivés carbonylés tels que le benzaldéhyde, la benzophénone et la fluorénone donnent une réaction de cycloaddition [2+2] sur la double liaison $\text{Ge}=\text{C}$ ^{47b} :



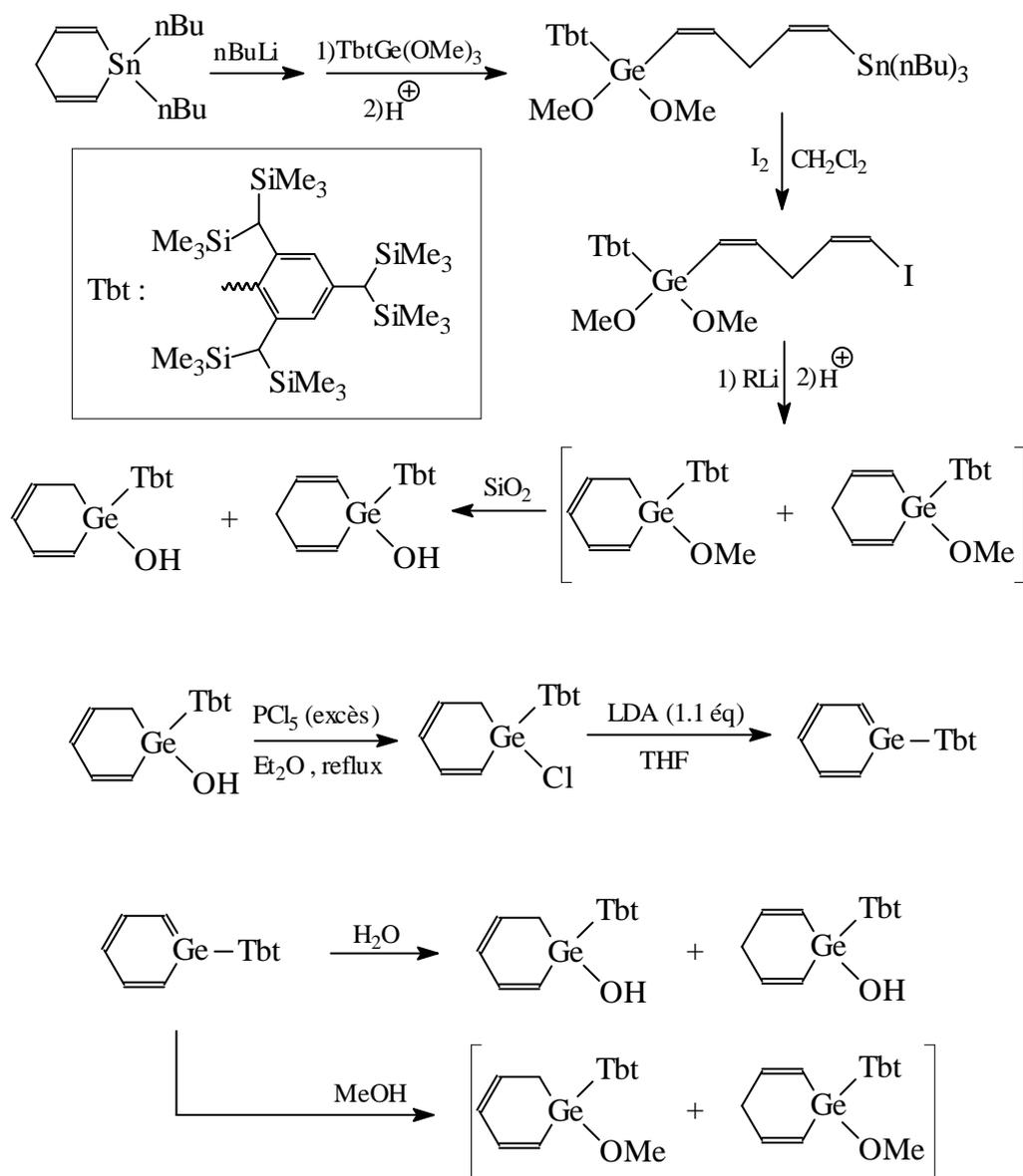
6- Germabenzènes :

Récemment des germabenzènes ont été préparés. Il s'agit d'homologues lourds des benzènes. Ces germabenzènes sont plans et des calculs ont montré une bonne aromaticité.

Nous présentons ci-dessous la synthèse et quelques réactions de ces derniers.

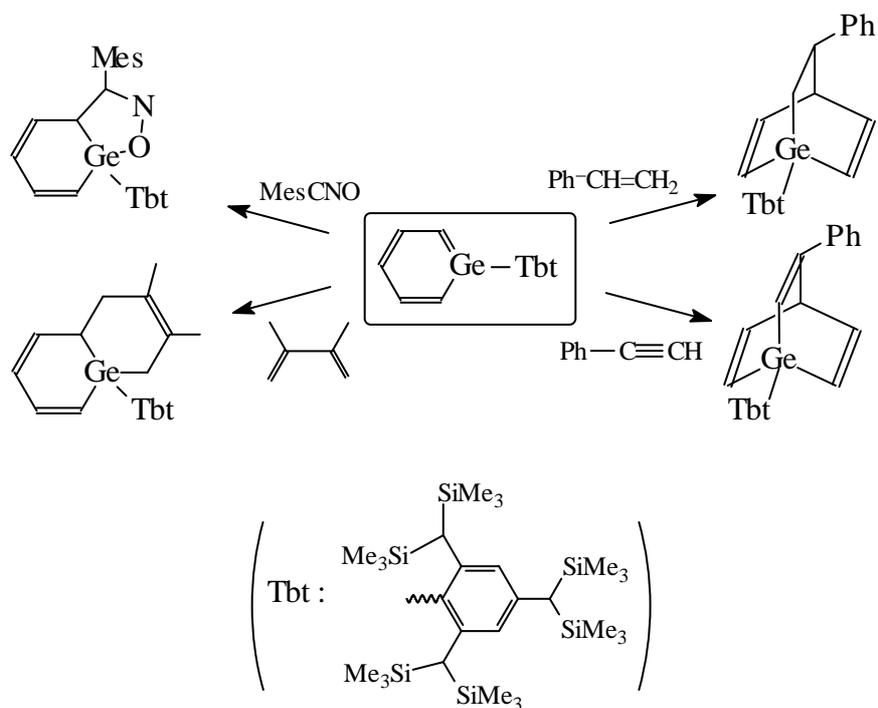
⁴⁷ b-Y. El Harouch, H. Gornitzka, H. Ranaivonjatovo, J. Escudie, *J. Organomet. Chem.*, (2002), **643**, 202.

Un germabenzène a récemment été par action de la diisopropylamine lithium (LDA) sur le chlorogermane correspondant. Cette synthèse a été réalisée par réaction de mono-transmétallation à partir d'un stannacyclohexa-1,3-diène; le germabenzène ^{47c} obtenu a été stabilisé dans ce cas par un groupement très encombrant (2,4,6-tris[bis(triméthylsilyl)méthyl]phényle).



⁴⁷ c- N. Nakata, N. Takeda, N. Tokitoh, J. Am. Chem. Soc.,(2002), **124**, 6914.

Dans la réaction du germabenzène avec l'oxyde de mésitonitrile, une cycloaddition [2+3] a eu lieu ^{47c}. Par action du 2,3-diméthylbuta-1,3-diène les mêmes auteurs ont obtenu le cycloadduit correspondant selon une cycloaddition [2+4]. Avec le phénylacétylène et le styrène deux cycloadditions types Diels-Alder ont eu lieu:

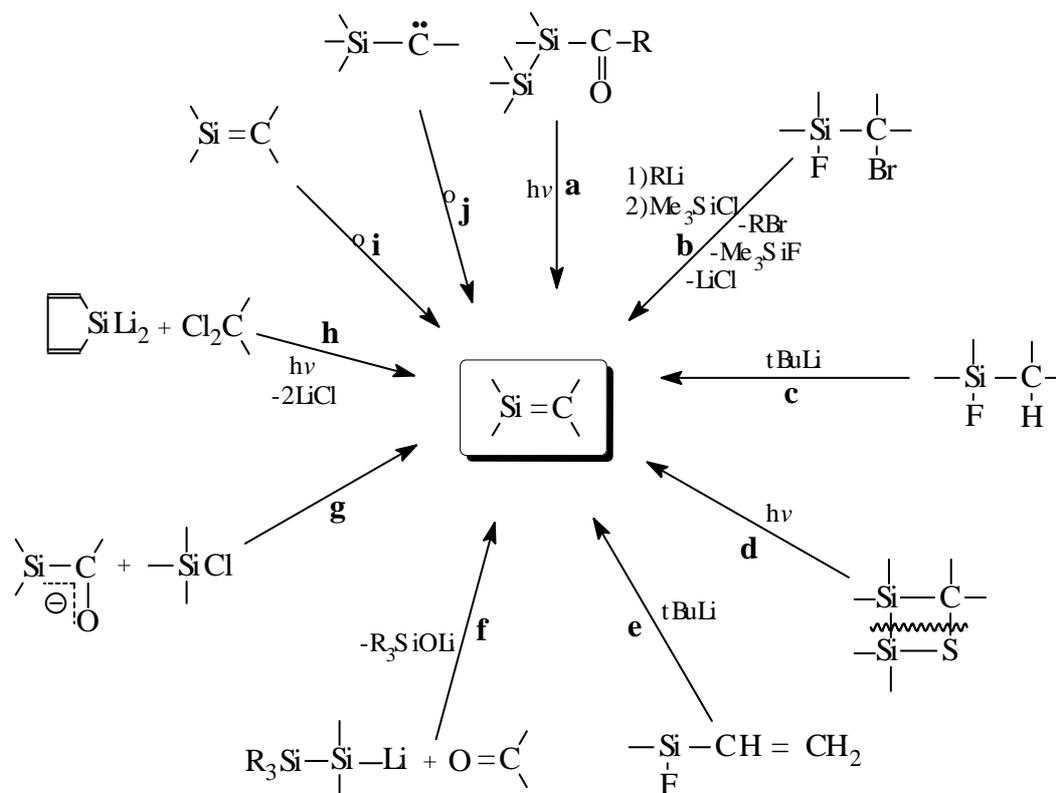


⁴⁷ c- N. Nakata, N. Takeda, N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.*, (2002), **124**, 6914.

II- Silènes >Si=C<

1- Silènes stables

Les voies de synthèse de silènes stables sont décrites ci-dessous :



Voie a :

Le premier silène stable isolé par Brook et al⁶ en 1981 a été obtenu par photolyse d'un acylsilane; cette réaction implique la migration d'un groupe triméthylsilyle du silicium sur l'oxygène. Cet auteur a depuis synthétisé par cette même méthode plusieurs autres silènes stables qui présentent la particularité d'avoir un groupe OSiMe₃ sur le carbone doublement lié⁴⁸⁻⁵², leur conférant une réactivité spéciale.

⁶ A. G. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. Kallury, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 191.

⁴⁸ A. G. Brook, S. C. Nyburg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. Krishna, M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y. M. Chang, W. Wong-Ng, *J Am. Chem. Soc.*, (1988) **104**, 5667.

⁴⁹ A. G. Brook, K. D. Lickiss, K. M. Baines, *J. Am. Chem. Soc.*, (1985) **107**, 4338.

⁵⁰ A.G. Brook H. J. Wessely, *Organometallics*, (1985) **4**, 1487.

⁵¹ a- A. G. Brook, A. Baumegger, A. J. Lough, *Organometallics*, (1992) **11**, 310.

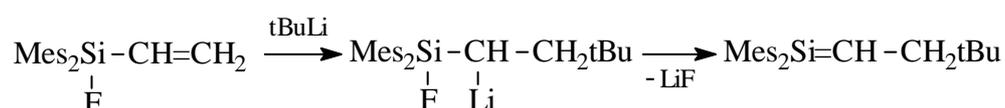
b- P. Lassacher, A. G. Brook, A. J. Lough, *Organometallics*, (1995) **14**, 4359.

⁵² a- A. G. Brook, A. Baumegger, A. J. Lough, *Organometallics*, (1992) **11**, 3088.

b- K. M. Baines, A. G. Brook, R. R. Ford, P. D. Lickiss, A. K. Saxena, W. J. Chatterton, J. F. Sawyer et B. A. Behnam, *Organometallics*, (1989) **8**, 693.

Voie e :

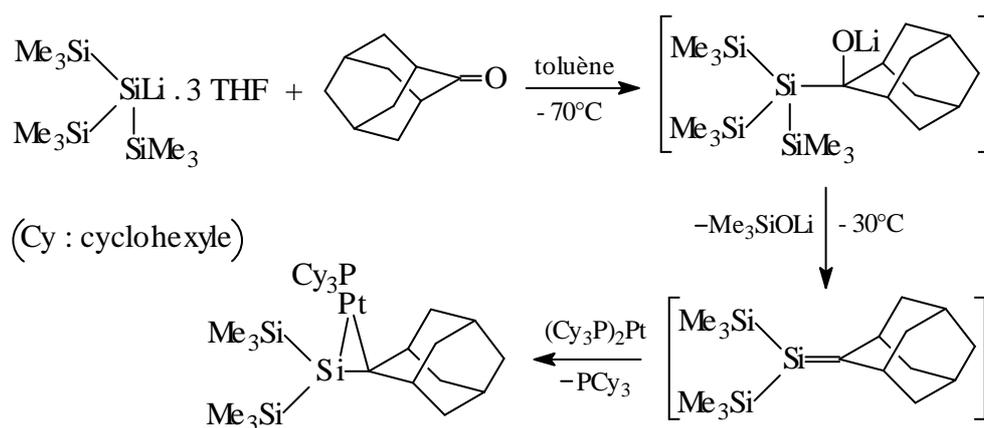
Un silène stable à carbone prochiral a été obtenu en 1994 par addition du tert-butyllithium sur le dimésitylvinyfluorosilane ⁵⁷, cette voie de synthèse est la même que celle largement utilisée par Auner pour l'obtention de silènes transitoires. Dans ce cas la présence de deux groupes mésityles sur le silicium a permis la stabilisation.



Voie f :

Cette voie implique un intermédiaire de type : Si-Si-COLi ²²

La réaction de (Me₃Si)₃SiLi.3THF avec la 2-adamantanone dans le toluène à -70°C a permis la synthèse d'un silène intermédiaire, qui a ensuite été stabilisé par complexation avec Pt(PCy₃)₂ ⁵⁸ :



Ce silène peut à la fois être décrit sous forme d'un complexe-II ou comme un composé σ -lié ressemblant à un cyclopropane :

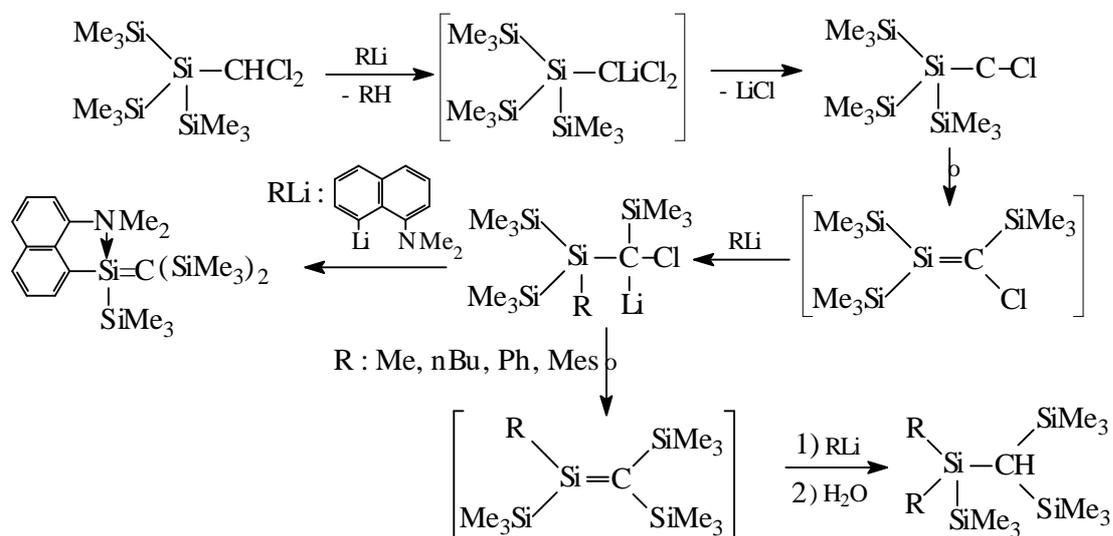
²² Y. Apeloig, M. Bendikov, M. Yusefovich, M. Nakash, D. Bravo Zhivotovskii, D. Bläser, R. Boese, *J. Am. Chem. Soc.*, (1996) **118**, 12228.

⁵⁷ G. Delpon-Lacaze, C. Couret, *J. Organomet. Chem.*, (1994) **480**, C14.

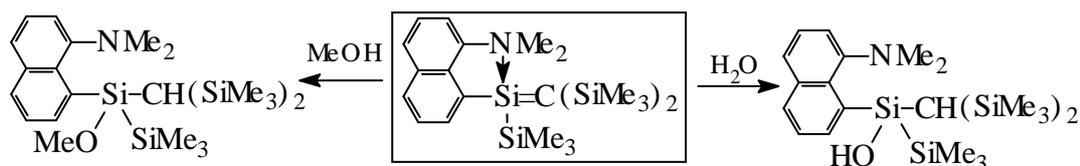
⁵⁸ D. Bravo Zhivotovskii, H. P. Vasserman, M. Kosa, G. Molev, M. Botoshanskii, Y. Apeloig, *Angew. Chem., Int. Ed.*, (2004), **43**, 745.

Voie j:

Récemment Mickoleit et coll⁵⁹ ont mis au point une nouvelle méthode de synthèse de silènes stables par la voie des organolithiens en partant du dichlorométhyl-tris(triméthylsilyl)silane :

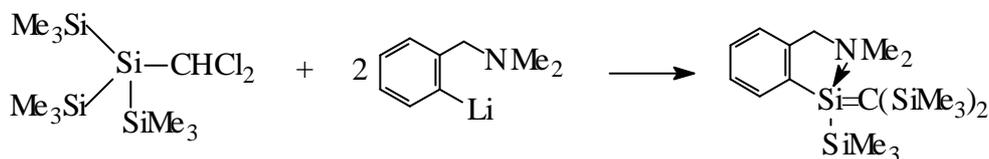


Ces silènes sont thermiquement stables jusqu'à 140°C, mais se transforment immédiatement en silanol ou méthoxysilane respectivement par action de l'eau ou du méthanol⁵⁹.

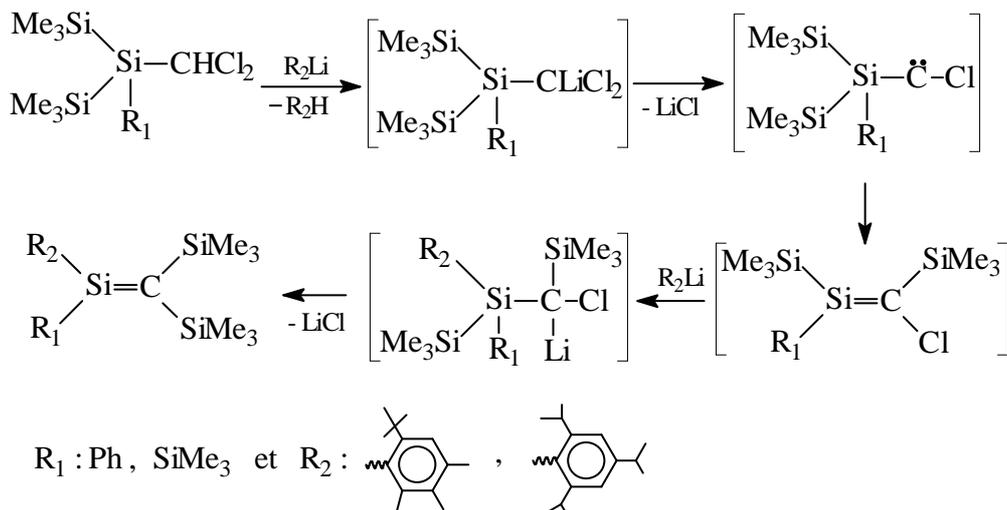


⁵⁹ M. Mickoleit, K. Schmohl, R. Kempe, H. Oehme, *Angew. Chem., Int. Ed.*, (2000), **9**, 39.

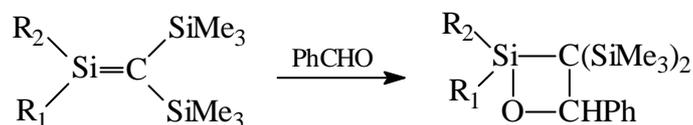
En utilisant un processus expérimental similaire un nouveau silène
(1-[2-diméthylaminométhyl]phényl)-1,2,2-tris(triméthylsilyl)silène)
stabilisé également par un donneur intramoléculaire a été décrit ⁶⁰ :



La réaction du dichlorométhylsilane avec le 2,4,6-triisopropylphényllithium ou avec le 2-tertiobutyl-4,5,6-triméthylphényllithium a conduit récemment à la synthèse de nouveaux silènes stables ⁶¹ :



Ces silènes ont été caractérisés par leur réaction avec le benzaldéhyde :



⁶⁰ M. Mickoleit, R. Kempe, H. Oehme, *Chem. Eur. J.*, (2001), 7, 987.

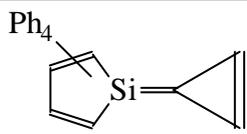
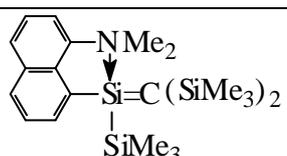
⁶¹ K. Schmohl, H. Reinke, H. Oehme, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2001), 481.

Dans le tableau 2 ci-près sont rapportés les silènes stables, avec leurs méthodes de synthèse, leur déplacement en RMN ^{29}Si et la longueur de la liaison $>\text{Si}=\text{C}<$ déterminée par RX. On voit que les silènes présentent en RMN ^{29}Si des déplacements chimiques à champ très faible (de +37 à +144 ppm) caractéristiques d'un silicium hybridé sp^2 . Le déplacement est cependant très différent en fonction de la nature des groupements liés au silicium.

Les études de rayons X ont montré un raccourcissement net (de 8 à 10%) de la double liaison $>\text{Si}=\text{C}<$ par rapport à une liaison simple correspondante, avec une planéité autour du squelette. On peut donc affirmer qu'il s'agit bien de véritables doubles liaisons tout à fait comparables à celles des alcènes pour lesquelles le raccourcissement par rapport aux alcanes est d'environ 13%.

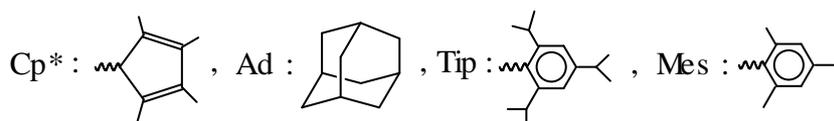
Tableau 2 : Silènes stables

SILENES	Méthodes de synthèse	$\delta^{29}\text{Si}$ en ppm	d (Si=C) en Å	Réf.
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OSiMe}_3 \\ \diagdown \text{Ad} \end{array}$	a	+41.80		59
			1.764	48
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OSiMe}_3 \\ \diagdown \text{CEt}_3 \end{array}$	a	+54.30		48
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OSiMe}_3 \\ \diagdown \text{tBu} \end{array}$	a	+41.44		59
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OSiMe}_3 \\ \diagdown \text{Mes} \end{array}$	a	+37.70		50, 51
$\begin{array}{l} \text{Me}_3\text{Si} \\ \diagdown \\ \text{tBu} \end{array} \text{Si}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OSiMe}_3 \\ \diagdown \text{Ad} \end{array}$	a	+73.70		49, 51
$\begin{array}{l} \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{Me}_3\text{SiO} \end{array} \text{Si}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{Si(tBu)Me}_2 \\ \diagdown \text{Ad} \end{array}$	i	+126.5		49, 51
$\text{Me}_2\text{Si}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{SiMe}_3 \\ \diagdown \text{Si(Me)tBu}_2 \end{array}$	c	+144.2		53
			1.702	55
$\begin{array}{l} \text{Me}_2\text{Si}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{SiMe}_3 \\ \diagdown \text{Si(Me)tBu}_2 \end{array} \\ \uparrow \\ \text{THF (ou Me}_3\text{N, pyridine)} \end{array}$	c		1.747	55
$\begin{array}{l} \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_2 \\ \uparrow \\ \text{EtNMe}_2 \end{array}$	b		1.761	56
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OSiEt}_3 \\ \diagdown \text{Mes} \end{array}$	g	+34.4		54
$\begin{array}{l} \text{Me}_2\text{Si} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{C} \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ \text{RuCp}^* \\ \diagdown \\ \text{PCX}_3 \end{array}$	j			62c
$\begin{array}{l} \text{Ph}_2\text{Si} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{C} \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ \text{RuCp}^* \\ \diagdown \\ \text{PiPr}_3 \end{array}$	j	+6.14	1.78(2)	62c

$\begin{array}{c} \text{Ph}_2\text{Si} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{C} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{RuCp}^* \\ \diagdown \\ \text{PC}_{x3} \end{array}$	j			62c
$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{C} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{RuCp}^* \\ \diagdown \\ \text{PiPr}_3 \end{array}$	j			62c
$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \\ \diagdown \\ \text{Si} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{Ph} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{OSiMe}_3 \\ \diagdown \\ \text{CEt}_3 \end{array}$	a	+61.60		50a, 51b
$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \\ \diagdown \\ \text{Si} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{Mes} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{Ad} \\ \diagdown \\ \text{OSiMe}_3 \end{array}$	a	+41.84		50a, 51b
$\begin{array}{c} \text{Mes} \\ \diagdown \\ \text{Si} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{Ad} \\ \diagdown \\ \text{OSiMe}_3 \end{array}$	a	+44.05		51b
$\begin{array}{c} \text{OSiMe}_3 \\ \diagup \\ (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si} = \text{C} \\ \diagdown \\ \text{Bco} \end{array}$	a	+42.40		56a
$\text{Mes}_2\text{Si} = \text{CPh}_2$	d	+76.68		56a
$\text{Mes}_2\text{Si} = \text{CHCH}_2\text{tBu}$	e	+77.60		57
$\text{Me}_3\text{Si}(\text{Tip})\text{Si} = \text{C}(\text{Ad})\text{OSiMe}_3$ (Z)	a	+43.31		50b
$\text{Me}_3\text{Si}(\text{Tip})\text{Si} = \text{C}(\text{Ad})\text{OSiMe}_3$ (E)	a	+40.33		50b
R(R')Si = CAd a: R=R': Me ₃ Si b: R: tBuMe ₂ Si; R': Me ₃ Si bc: R=R': tBuMe ₂ Si	f		1.741	22
	h			24
$\begin{array}{c} \text{Tip} \\ \diagdown \\ \text{Si} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{Me} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{Ad} \\ \diagdown \\ \text{Si}(\text{Me})_2\text{OSiMe}_3 \end{array}$	i	+108.08		50b
$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{C} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{PMe}_3 \\ \\ \text{IrCp}^* \end{array}$	j			62b
	f			59

	f			61
	f			60
	f			22b
	j	+6.14	1.782	62a
	j	-20.77	1.810(6)	62b
	j	-15.77	1.800(8)	63b

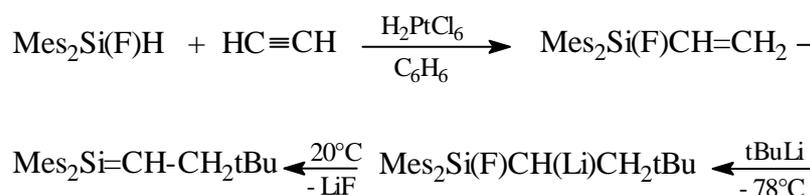
- ⁶ A. G. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. Kallury, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1981) 191.
- ^{22a} Y. Apeloig, M. Bendikov, M. Yusefovich, M. Nakash, D. Bravo zhivotovskii, D. Bläser, R. Boese, *J. Am. Chem. Soc.*, (1996) **118**, 12228.
- b- D. Bravo-Zhivotovskii, H. P. Vasserman, M. Kosa, G. Molev, M. Botoshanskii, Y. Apeloig, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2004), **43**, 745.
- ²⁴ H. Schumann, M. Glanz, F. Girgsdies, F. Ekkehardt, M. Tamm, A. Grzegorzewski, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1997) **36**, 2232.
- ⁴⁸ A. G. Brook, S. C. Nyburg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. Krishna, M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y. M. Chang, W. Wong-Ng, *J. Am. Chem. Soc.*, (1988) **104**, 5667.
- ⁴⁹ A. G. Brook, K. D. Lickiss, K. M. Baines, *J. Am. Chem. Soc.*, (1985) **107**, 4338.
- ⁵⁰ A.G. Brook, H. J. Wessly, *Organometallics*, (1985) **4**, 1487.
- ⁵¹ a- A. G. Brook, A. Baumegger, A. J. Lough, *Organometallics*, (1992) **11**, 310.
b- P. Lassacher, A. G. Brook, A. J. Lough, *Organometallics*, (1995) **14**, 4359.
- ⁵² K. M. Baines, A. G. Brook, R.R. Ford, J. F. Sawyer, B. A. Behnam, *Organometallics*, (1989) **8**, 693.
- ⁵³ N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1985) **24**, 229.
- ⁵⁴ N. Wiberg, G. Wagner, J. Riede, G. Müller, *Organometallics*, (1987) **6**, 32.
- ⁵⁵ N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller, J. Riede, *Organometallics*, (1984) **271**, 381.
- ⁵⁶ a- K. Kabeta, D.R. Powell, J. Hanson, R. West, *Organometallics*, (1991) **10**, 827.
b- N. Wiberg, K. S. Joo, K. Polborn, *Chem. Ber.*, (1993) **126**, 67.
- ⁵⁷ G. Delpon-Lacaze, C. Couret, *J. Organomet. Chem.*, (1994) **480**, C14.
- ⁵⁹ K. Schmohl, H. Reinke, H. Oehme, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2001), 481.
- ⁶⁰ a- B. K. Campion, P. H. Heyn, T. Don Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, (1988) **110**, 7558.
b- B. K. Campion, P. H. Heyn, T. Don Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, (1990) **112**, 4079.
c- B. K. Campion, P. H. Heyn, T. Don Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, (1993) **115**, 5527.
- ⁶¹ T. S. Koloski, P. J. Carroll, D. H. Berry, *J. Am. Chem. Soc.*, (1990) **112**, 6405.
- ⁶² a- B. K. Campion, P. H. Heyn, T. Don Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, (1988) **110**, 7558.
b- B. K. Campion, P. H. Heyn, T. Don Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, (1990) **112**, 4079.
c- B. K. Campion, P. H. Heyn, T. Don Tilley, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, (1993) **115**, 5527.
- ⁶³ a- K. Schmohl, H. Reinke, H. Oehme, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2001), 481.
b- T. S. Koloski, P. J. Carroll, D. H. Berry, *J. Am. Chem. Soc.*, (1990) **112**, 6405.



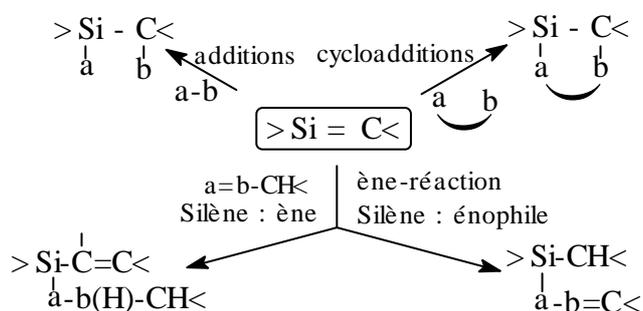
Boc : (2,2,2)bicyclooctyle, Cx : Cyclohexyle

2- Réactivité

Nous décrivons ici à titre d'exemple, la réactivité d'un silène stable obtenu par Couret et al⁵⁷ par addition du *tert*-butyllithium sur le dimésitylvinyldifluorosilane :

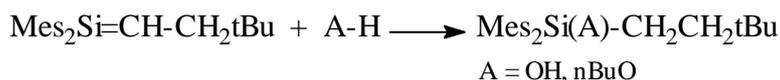


Ce silène présente une grande réactivité. Nous notons des réactions d'addition et de cycloaddition, avec l'originalité de se comporter comme ène ou énoophile⁶⁶ :



a- Addition :

Le silène $\text{Mes}_2\text{Si}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{tBu}$ réagit avec le butanol et l'eau pour donner les silanes correspondants⁶⁴ :



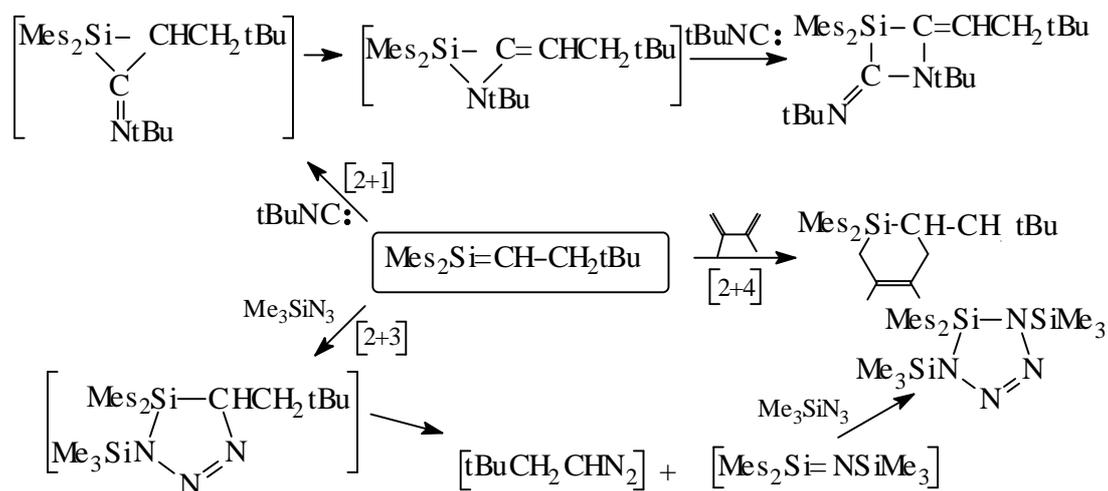
Les additions sont régiospécifiques, avec l'hydrogène sur le carbone en accord avec la polarité $\text{Si}^{\delta+}-\text{C}^{\delta-}$ de la double liaison.

⁵⁷ G. Delpon-Lacaze, C. Couret, *J. Organomet. Chem.*, (1994) **480**, C14.

⁶⁴ G. Delpon-Lacaze, C de Battisti, C. Couret, *J. Organomet. Chem.*, (1996), **514**, 59.

b- cycloaddition :

En 1986, l'équipe de Couret ⁶⁴ a étudié la réaction d'un nouveau silène et a remarqué divers types de réactions de cycloaddition avec les isonitriles [2+1], les azotures [2+3] et les diènes [2+4] :



Dans le cas du *tert*-butylisonitrile, ils n'ont obtenu que le cycle à 4 chaînons avec la formation initiale du silirane intermédiaire, suivie par un réarrangement de la silaaziridine et par l'insertion d'un second isonitrile dans la liaison Si-N.

Avec l'azoture de triméthylsilyle, la formation du silatétrazole a été expliquée par une décomposition [5] → [3+2] de la 4-silatriazoline; la silaimine ainsi formée réagit ensuite avec un second équivalent d'azoture de triméthylsilyle ⁶⁴.

De façon similaire Wiberg et al. ont préparé les sila-ou gerमतétrazoles ⁶⁵ à partir des silènes ou germènes instables.

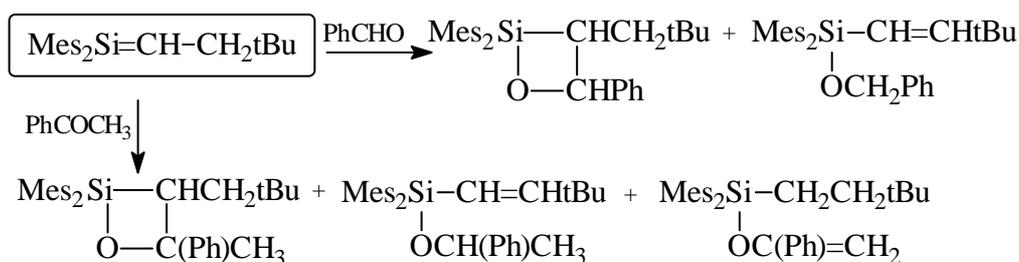
Une réaction de Diels Alder presque quantitative a été observée entre le silène et le 2,3-diméthylbuta-1,3-diène, conduisant à un composé à six chaînons ⁶⁴.

Avec les aldéhydes et les cétones, des cycloadditions [2+2] sont obtenues ⁶⁴. Ces réactions sont plutôt complexes et donnent aussi des ène-réactions.

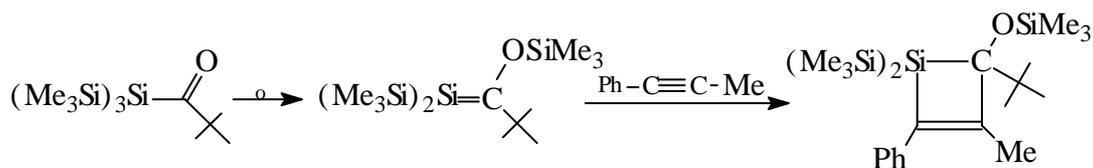
⁶⁴ G. Delpon-Lacaze, C de Battisti, C. Couret, *J. Organomet. Chem.*, (1996), **514**, 59.

⁶⁵ N. Wiberg, P. Karampatses, C. K. Kim, *Chem. Ber.*, (1987) **120**, 1203.

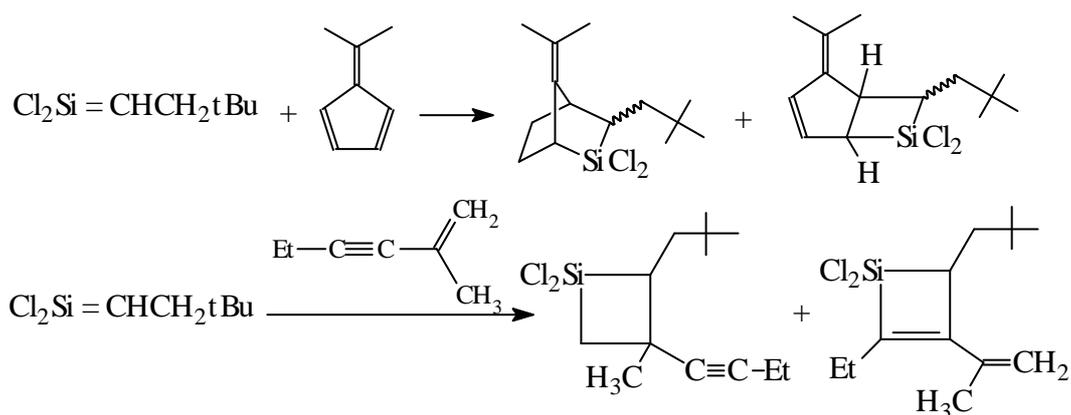
Avec le benzaldéhyde, le composé cyclique est majoritaire (75%)⁶⁴; avec l'acétophénone, deux types de ène-composés ont été observés : le premier analogue à celui obtenu avec le benzaldéhyde (silène se comportant comme ène-réactif) et le second correspondant à une réaction⁶⁴ du silène comme énoophile.



Auner et al⁶⁷ ont préparé des silahétérocycles à quatre et à six chaînons via des cycloadditions [2+2]:



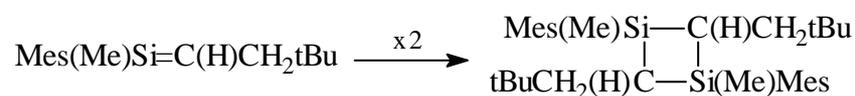
Dans le cas du 2-méthyl hex-1-én-2-yne, une cycloaddition [2+2] a eu lieu aussi bien sur la double liaison C=C que sur la triple liaison C≡C :



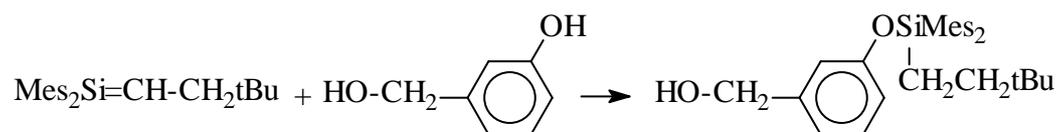
⁶⁴ G. Delpon-Lacaze, C de Battisti, C. Couret, *J. Organomet. Chem.*, (1996), **514**, 59.

⁶⁷ N. Auner, C-R. Heikenwädler, *Z. Naturforsch.*, (1997), **52b**, 500.

La stabilisation des silènes dépend énormément de la nature des substituants (encombrement stérique) autour de la double liaison Si=C: par exemple, le silène Mes(Me)Si=CH-CH₂tBu se dimérise immédiatement même à basse température (-50°C) pour conduire au 1,3-disilacyclobutane⁶⁸ :



La synthèse et l'étude chimique des silènes stables prouvent leur grand intérêt comme alcènes organométalliques : relativement faciles à préparer et présentant une grande stabilité cinétique. Leur importance réside dans le fait qu'on peut les utiliser comme agents de protection des fonctions acides en synthèse organique. En outre, les premières expériences⁶⁴ ont montré une sélectivité très intéressante dans la protection des fonctions acides : un équivalent de silène réagit préférentiellement avec la seule fonction phénol sans affecter la fonction alcool :



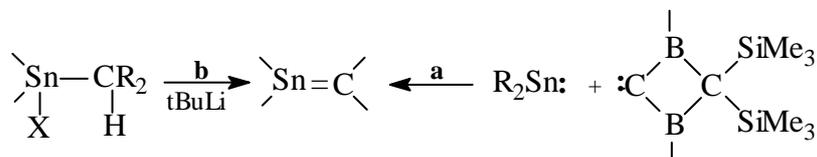
⁶⁴ G. Delpon-Lacase, C de Battisti, C. Couret, *J. Organomet. Chem.*, (1996) **514**, 59.

⁶⁸ G. Delpon-Lacase, C. Couret, M. Veith, V. Huch, *Main Group Metal Chem.*, (1995) **18**, 587.

III/ Stannènes >Sn=C<

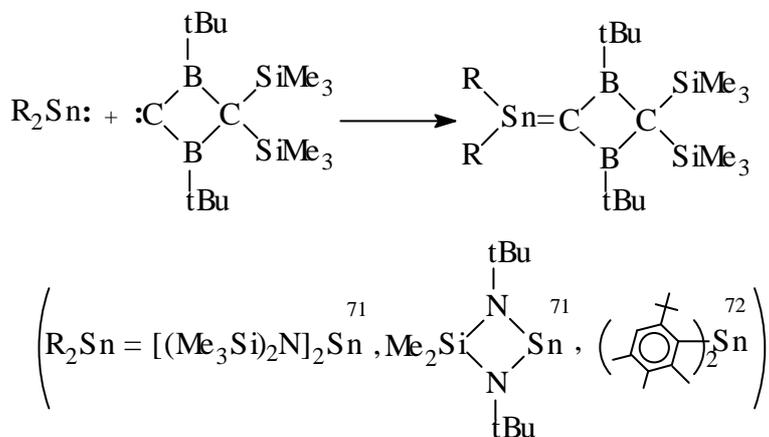
1- Stannènes stables :

Le schéma suivant résume deux voies d'accès à des stannènes stables :

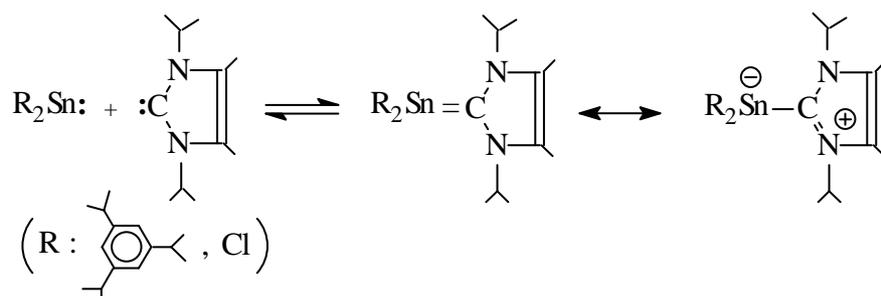


Voie a :

En 1987, Berndt ^{16, 26} a isolé, par une méthode analogue à celle qui a permis d'obtenir des germènes, les premiers stannènes stables. Cette voie, qui est un couplage stannylène-carbène, a été utilisée par Weidenbruch et al. ⁶⁹ avec ce même type de carbène :



Un couplage a également été réalisé avec un carbène de type imidazole ⁷⁰. D'autres auteurs ont fait une réaction similaire à partir de SnCl₂ ⁷¹.



¹⁶ H Meyer, G. Baum, W. Massa, S. Berger, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1987) **26**, 798.

²⁶ A. Berndt, H. Meyer, G. Baum, W. Massa, S. Berger, *Pure Appl. Chem.*, (1987), **59**, 1011

⁶⁹ M. Weidenbruch, H. Kilian, M. Stürmann, S. Pohl, W. Saak, H. Marsmann, D. Steiner, A. Berndt, *J. Organomet. Chem.*, (1997), **530**, 255.

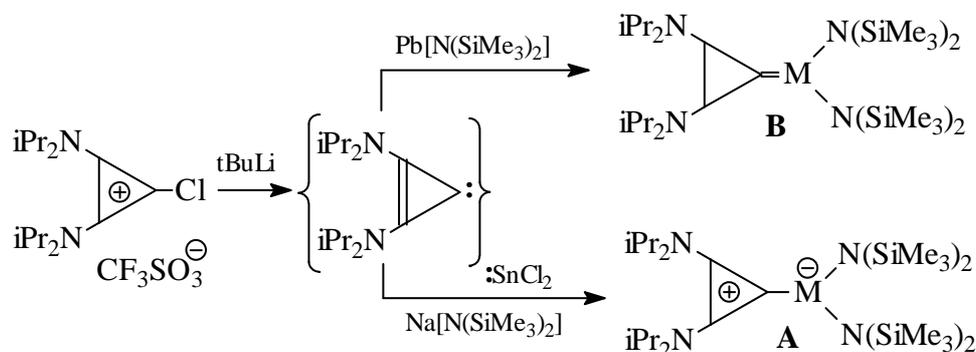
⁷⁰ A Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1995) 1157.

⁷¹ N. Kuhn, T. Kratz, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.*, (1995) **128**, 245.

⁷² G. Anselme, H. Ranaivonjatovo, J. Escudicé, C. Couret, J. Satgé, *Organometallics*, (1992) **11**, 2748.

L'étude RX du dérivé avec deux Tip sur l'étain révèle une longue double liaison Sn=C (2.379 Å) avec un squelette non plan.

Comme nous l'avons signalé pour les germènes, Schumann et al ¹⁷ ont en 1997 fait une réaction entre un carbène transitoire et un stannylène ou un plombylène :

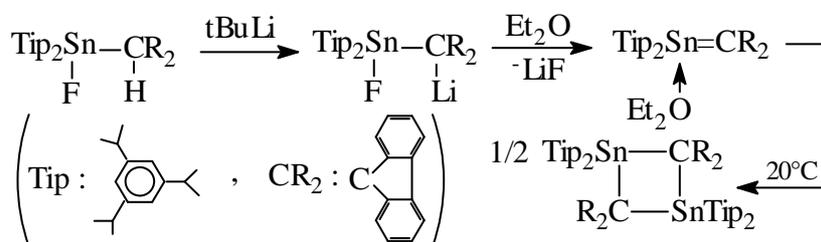


En fait, comme le signalent les auteurs, la structure est probablement intermédiaire entre les deux formes **A** et **B**, c'est-à-dire entre la forme complexe stannylène-carbène et la forme doublement liée. En effet la molécule stannique n'est pas plane, et la distance Sn-C est de 2.30 Å, alors qu'elle est normalement beaucoup plus courte pour une double liaison >Sn=C< classique (voir Tableau 3).

La difficulté dans ce type de réactions est de trouver des carbènes stables qui sont encore rares.

Voie b :

L'action d'un organolithien sur un fluorostannane conduit à un nouveau stannène parfaitement stable à basse température ⁷² mais qui se dimérise à 20 °C:



¹⁷ H. Schumann, M. Glanz, F. Girgsdies, F. Ekkehardt, M. Tamm, A. Grzegorzewski, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, (1997) **36**, 2232.

⁷² G. Anselme, H. Ranaivonjatovo, J. Escudié, C. Couret, J. Satgé, *Organometallics*, (1992) **11**, 2748.

Cette synthèse a été suivie par RMN de l'étain 119 entre -80°C et la température ambiante. Le lithien intermédiaire **C** a donc pu être caractérisé ($\delta^{119}\text{Sn}$: 9.8 ppm, d, $^1J_{\text{SnF}}$: 1999 Hz) ainsi que la température d'élimination intramoléculaire de LiF qui est de -3°C. La solution rouge sang devient à ce moment là violet intense, qui est la couleur du stannène entre 0°C et la température ambiante à laquelle ce dernier se dimérise lentement.

Cette étude de RMN montre par ailleurs que le dimère n'est pas formé par élimination intermoléculaire de LiF entre deux molécules du lithien mais bien par passage préalable par l'entité doublement liée. En effet, la RMN ^{119}Sn de la solution violette donne un déplacement chimique de +288 ppm comme attendu à champ faible. Notons cependant que les déplacements chimiques pour des dérivés de type $\text{Sn}=\text{X}$ sont généralement plus déblindés, de l'ordre de +400 à +800 ppm. Dans ce cas le blindage de l'étain sp^2 est donc expliqué par la complexation du stannène par une molécule de solvant Et_2O .

Cette complexation est probablement relativement faible car elle ne gêne en rien la réactivité de la double liaison $>\text{Sn}=\text{C}<$.

Une telle complexation a été observée précédemment dans le cas de silènes^{73, 53, 56} et de germènes¹³ ainsi que dans certaines silaimines $>\text{Si}=\text{N}-$ ^{67, 74} ou germainines $>\text{Ge}=\text{N}-$ ^{75, 76} qui possèdent, comme les stannènes, une double liaison nettement polarisée et un métal électrophile. Cette complexation est bien sûr favorisée dans le cas des stannènes en raison de la grande taille de l'étain.

¹³ C. Couret, J. Escudie, J. Satgé, M. Lazraq, *J. Am. Chem. Soc.*, (1987) **109**, 4411.

⁵³ N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1985) **24**, 229.

⁵⁶ K. Kabeta, D.R. Powell, J. Hanson, R. West, *Organometallics*, (1991) **10**, 827.

⁶⁷ N. Wiberg, K. Schurz, G. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1985) **24**, 1053.

⁷³ N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, *Chem. Ber.*, (1981) **114**, 2087.

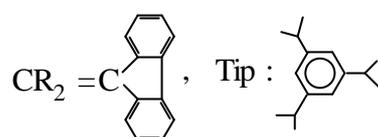
⁷⁴ N. Wiberg, G. Preiner, P. Karampatses, C. K. Kim, K. Schurz, *Chem. Ber.*, (1987) **120**, 1357.

⁷⁵ M. Rivière-Baudet, J. Satgé, A. Morère, *J. Organomet. Chem.*, (1990), **386**, C7.

⁷⁶ T. Tsumuraya, W. Ando, *Chem. Lett.*, (1989), 104

Tableau 3 : Stannènes stables

STANNENES	Méthodes de synthèse	δ Sn en ppm	d (Sn=C) en Å	Réf.
	a	+835	2.025	16, 26
	a	+647		16, 26
$\text{Tip}_2\text{Sn}=\text{CR}_2$	b	+288		72
	a		2.303	17
	a	+374	2.032	70
	a	+710	2.379	71a
	a	-59.4	2.290(5)	71b



¹⁷ H. Schumann, M. Glanz, F. Girgsdies, F. Ekkehardt, M. Tamm, A. Grsegorzewski, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1997) **36**, 2232.

¹⁶ H Meyer, G. Baum, W. Massa, S. Berger, A. Berndt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, (1987) **26**, 798.

²⁶ A. Berndt, H. Meyer, G. Baum, W. Massa, S. Berger, *Pure Appl. Chem.*, (1987) **59**, 1011

⁷⁰ M. Weidenbruch, H. Kilian, M. Stürmann, S. Pohl, W. Saak, H. Marsmann, D. Steiner, A. Berndt, *J. Organomet. Chem.*, (1997) **530**, 255.

⁷¹ a- A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1995) 1157.

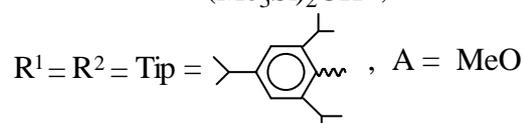
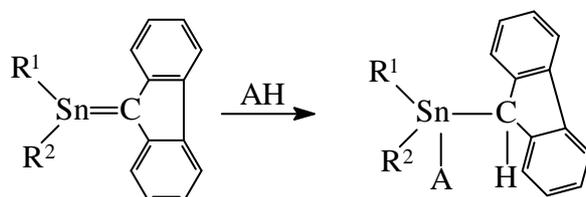
b- N. Kuhn, T. Kratz, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.*, (1995) **128**, 245 .

⁷² G. Anselme, H. Ranaivonjatovo J. Escudié, C. Couret, J. Satgé, *Organometallics*, (1992) **11**, 2748.

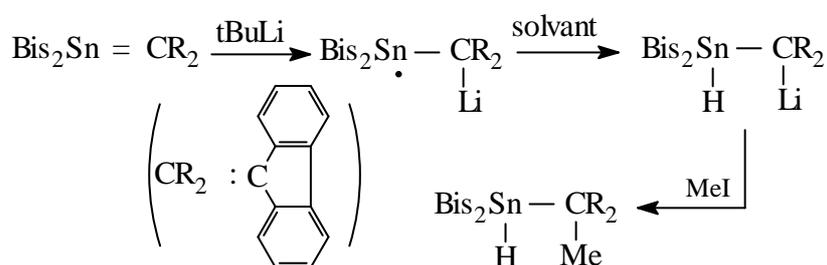
2- Réactivité

a- Addition :

La partie nucléophile (OH, OMe) du réactif se lie à l'atome d'étain et le proton s'additionne sur le carbone ^{72, 77} :

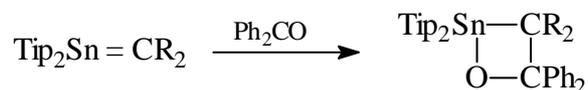


En général, les organolithiens et les réactifs de Grignard s'additionnent instantanément sur les composés à double liaison Sn=C ^{77, 78}. Le *tert*-butyllithium donne par contre avec Bis₂Sn=CR₂ une réaction impliquant le passage par un radical stannyle qui arrache un hydrogène au solvant ⁷⁷.



b- Addition des cétones :

La benzophénone réagit avec un stannène pour mener selon une cycloaddition [2+2] au stannaoxetane ⁷⁹ stable correspondant :



⁷² G. Anselme, H. Ranaivonjatovo, J. Escudié, C. Couret, J. Satgé, *Organometallics*, (1992) **11**, 2748.

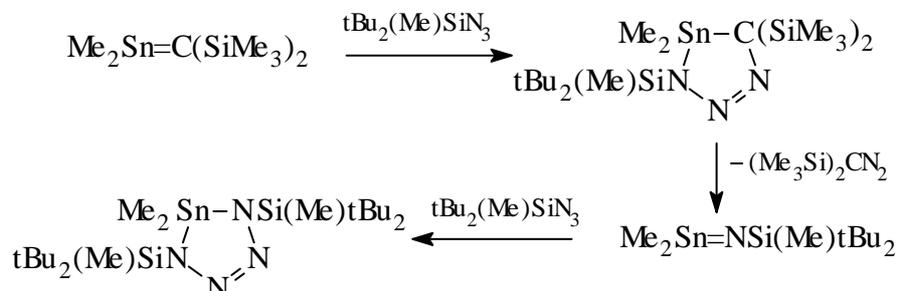
⁷⁷ G. Anselme, C. Couret, J. Escudié, S. Richelme, J. Satgé, *J. Organomet. Chem.*, (1991) **418**, 321.

⁷⁸ N. Wiberg, S. K. Vasisht, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, (1991) **30**, 93.

⁷⁹ A. Kandri Rodi, G. Anselme, H. Ranaivonjatovo, J. Escudié, *Chem. Heterocyclic Compounds*, (1999), 1098.

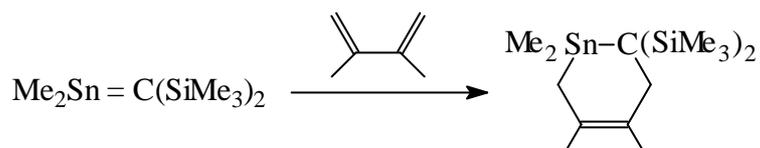
c- Addition des azotures et des nitrile-oxydes :

Une réaction de cycloaddition [2+3] a été décrite entre un stannène et l'azoture du di-*tert*-butylméthylsilane. La cycloréversion [2+3] à température élevée conduit à la stannaimine⁸² par perte du bis(triméthylsilyl)diazométhane, en présence d'un excès de $t\text{Bu}_2(\text{Me})\text{SiN}_3$:



d- Addition des diènes :

Le stanna-alcène $\text{Me}_2\text{Sn}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ réagit avec le 2,3-diméthylbutadiène selon une cycloaddition [2+4]⁸² :



En conclusion, nous constatons qu'il n'existe encore que très peu d'exemples de stannènes stables, en raison notamment de la différence de taille entre l'étain et le carbone et de la longueur importante de la double liaison $>\text{Sn}=\text{C}<$ ce qui défavorise les recouvrements orbitaux et rend la stabilisation difficile. Aussi de très nombreuses équipes ont échoué dans la synthèse de stannènes à l'état monomère. D'autre part la très grande sensibilité à l'hydrolyse et l'oxydation de la double liaison $\text{Sn}=\text{C}$ les rend très difficiles à isoler. Un autre facteur qui a rebuté beaucoup de chercheurs à préparer des stannènes est la difficulté à étudier leur réactivité en raison de la fragilité de la liaison simple $\text{Sn}-\text{C}$. En fait ce phénomène devrait plutôt être considéré comme un "plus" car cela permettrait l'élimination facile de la partie stannique et donc l'utilisation de ces espèces en synthèse purement organique.

⁸² N. Wiberg, S. K. Vasisht, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, (1991) **30**, 93.

CONCLUSION

Ce chapitre est une mise au point bibliographique consacrée principalement aux germènes, silènes et stannènes, stabilisés par effet stérique ou électronique des substituants ou complexation par métaux de transition.

Il est bien évident que l'intérêt de ces métallaalcènes réside dans leur grande réactivité, permettant leur utilisation à la fois en synthèse organique (après élimination de la partie siliciée, germaniée ou stannique) et en synthèse organométallique; il ne faut donc pas que l'encombrement soit tel que la réactivité soit trop fortement diminuée. Un compromis doit donc être systématiquement recherché entre stabilité et réactivité. Le dimésitylfluorénylidène germène en est la parfaite illustration puisqu'il peut être obtenu vers -78°C et qu'il présente une grande réactivité montrant sa puissante richesse en synthèse organométallique.

Les études sur les métallaalcènes, qui ont surtout été jusqu'à ce jour du domaine de la recherche fondamentale, devraient donc très vite s'orienter vers la chimie appliquée en raison des énormes potentialités de ces espèces.

L'ensemble de ces résultats bibliographiques montre que les métallaalcènes $>\text{M}=\text{C}<$ sont très réactifs : en effet de nombreuses réactions d'additions ou de cycloadditions sur la double liaison $\text{M}=\text{C}$ ont été décrites.

Il nous a cependant semblé que beaucoup restait encore à faire notamment sur les germènes, pour exploiter tout leur potentiel synthétique.

Cette thèse est donc consacrée à l'étude de leur réactivité.

Chapitre II

Des germènes aux esters α -germaniés d' α -aminoacides et d' α -aminoacides phosphoniques

Les aminoacides présentent une importance capitale par leur utilisation dans différents secteurs comme en témoigne le nombre important des travaux consacrés à ce domaine ¹. En effet, le développement des techniques d'analyse et de détection a permis la découverte, dans les règnes animal et végétal, de plus de 800 aminoacides autres que les vingt protéiniques ².

La chimie des aminoacides carboxyliques a connu un grand essor et son application se fait actuellement dans des domaines très variés: biochimie, enzymologie ³ (surtout par leur action inhibitrice d'enzymes permettant l'étude des mécanismes de leur action), médecine (antibiotiques, antiépileptiques ⁴, neuroexcitateurs ⁵), en industrie des cosmétiques, des détergents et comme additifs alimentaires..., en plus de leur importante utilité comme auxiliaires chiraux en synthèse asymétrique ⁶.

¹ A. Haemers, L. Mishra, I. Vanassche, W. Bolleart, Asymmetric synthesis of aminoacids by enantio and diastereo differentiating reactions, *Die Pharmazie*, (1989) **31**, 7144.

² I. Wagner, H. Musso, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1975) **22**, 816 .

³ R. H. Abeles, *Pure and Appl. Chem.*, (1980) **53**, 149 .

⁴ A. Kupfer, P. Desmond, S. Schenker, R. A. Branch, *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, (1982) **221**, 590 .

⁵ W. Maragos, J. Grunamyre, J. Penney, A. Young, Glutamate disfonction in Alzeheimer's Disease. *An hypothesis, Tins* (1987) **10**, 65.

⁶ G. Coppola, H. Schuster, "Asymetric Synthesis : Construction of chiral molecules using aminoacids", *Wiley-Interscience, NewYork* (1987).

Les aminoacides phosphoniques, analogues structuraux des aminoacides carboxyliques où le groupe phosphonate remplace le groupe carboxylate, présentent également des propriétés intéressantes certaines, puisque les études effectuées ⁷ ces dernières décennies ont montré qu'ils peuvent être utilisés comme inhibiteur d'enzymes ⁸, neuroexcitateurs ⁹, antibiotiques ¹⁰ et herbicides ¹¹.

Vu l'importance de ces deux types d'aminoacides, nous axerons nos recherches sur la mise au point de nouvelles voies de leur synthèse. Notre objectif essentiel est la synthèse d'aminoacides carboxyliques et phosphoniques α -substitués par un métal du groupe IV (Si, Ge, Sn).

A l'amorce de nos travaux aucun aminoacide α -métallé n'avait pu être synthétisé; nous avons pour notre part tenté d'introduire un métal tel que le germanium pour une modification de l'activité biologique de l'aminoacide. Par exemple, l'introduction d'une entité organométallique telle que des groupes triorganosilyl (ou germyl) connus pour leur propriété non polaire, hydrophobe, leur volume important (par rapport aux groupes hydrocarbonés correspondants) est en effet d'un grand intérêt. Ainsi, il n'existe que quelques aminoacides β -silylés ¹²

⁷ P. Kafarski, B. Lejczak, *Phosphorus Sulfur and Silicon*, (1991) **63**, 193.

⁸ B. Lejczak, H. Starzemska, P. Mastalerz, *Experientia*, (1981) **37**, 461.

⁹ A. Clements, T. May, *J. Exp. Biol.*, (1974) **61**, 421.

¹⁰ E. Bayer, K. Gugel, M. Hagele, H. Hagenmaier, S. Jessipov, W. König, H. Zahner, *Helv. Chim. Acta*, (1972) **55**, 224.

¹¹ A. Suzuki, T. Tsuruoka, K. Mizutani, S. Inouye, *Sci. Reports of Meiji Seika Kaisha*, (1981) **20**, 33.

¹² a- D. Walkop, D.C. Cole, B.R. Whittlesey, *J. Org. Chem.*, (1995) **60**, 2630.

b- R. J. Smith, S. Bratovanov, S. Beinz, *Tetrahedron*, (1997) **53**, 13695.

c- M. P. Sibi, B. J. Harris, J. J. Shay, S. Hajra, *Tetrahedron* (1998) **54**, 7221.

d- B. Vivet, F. Cavelier, J. Martinez, *Eur. J. Org. Chem.*, (2000) 807.

e- R. Tacke, M. Merget, R. Bertermann, M. Bernd, T. Beckers et T. Reissmann, *Organometallics*, (2000) **19**, 3486.

f- V. I. Handmann, M. Mergeret, R. Tacke, *Z. Naturforsch, B*, (2000) **55**, 133.

g- M. Mergeret, K. Günther, M. Bernd, E. Günther, R. Tacke, *J. Organomet. Chem.*, (2001) **628**, 183.

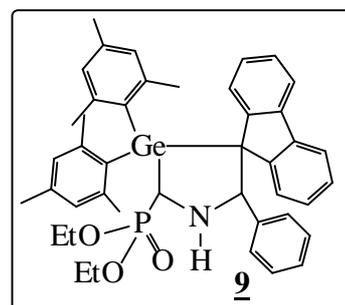
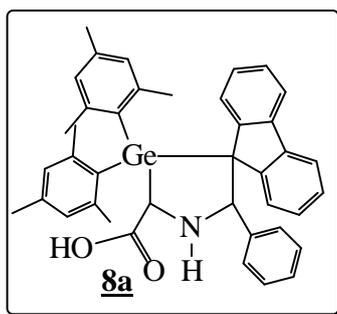
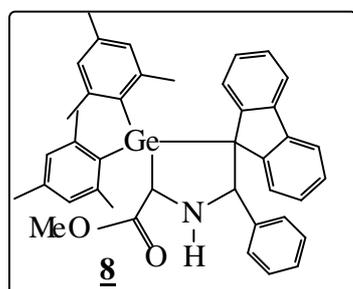
h- R. Tacke, V. I. Handmann, *Organometallics*, (2002) **21**, 2619.

(ou germylés) qui ont été synthétisés; très récemment le seul aminoacide α -silylé ¹³ **I** (M = Si) a été mis en évidence par l'équipe de Bolm; par contre aucun aminoacide α -germanié n'a été décrit dans la littérature à ce jour.

Il faut signaler toutefois la synthèse récente de quelques esters α -silylés **II** (M = Si) ¹⁴ mais leurs analogues α -germaniés sont jusqu'à maintenant inconnus.



Nous présenterons dans ce chapitre, la synthèse du premier aminoester α -germanié cyclique stable **8**; de plus, il nous a semblé intéressant d'étudier sa réaction d'hydrolyse dans le but d'évaluer les propriétés de l'acide correspondant **8a**. La préparation du premier ester aminophosphonique α -germanié **9** sera également décrite.



¹³ C. Bolm, A. Kazian, K. Drauz, K. Günther et G. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2000) **39**, 2288-2290.

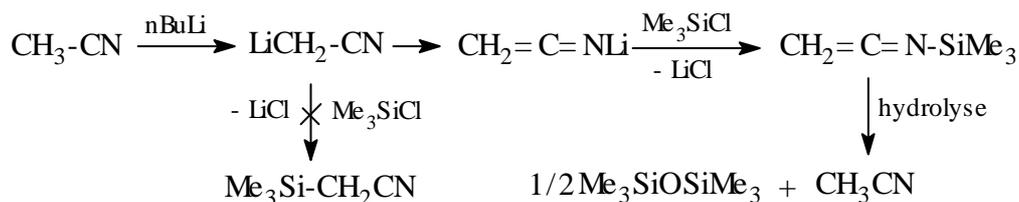
¹⁴ S. McN. Sieburth, J. J. Somers, H. K. O'Hare, *Tetrahedron* (1996) **52**, 5669.

Cette étude a été faite avec l'utilisation de plusieurs bases (nBuLi, tBuLi, EtONa, NaH, Et₃N...) et de différents halogénures de métaux.

En fait, ces tentatives de synthèse des esters α -métallés ont échoué; on ne peut cependant exclure leur formation, mais aucun produit pur n'a pu être extrait du mélange réactionnel contenant de nombreux dérivés. La RMN du proton a montré la présence de l'imine de départ plutôt que celle du produit de C-métallation.

La raison du déplacement de l'équilibre de la C-métallation vers la O-métallation est probablement la grande différence d'énergie de liaison entre le carbone et le silicium C-Si ($E_1 = 73$ kcal/mol) et entre l'oxygène et le silicium O-Si ($E_1 = 111$ kcal/mol). La moindre trace d'eau hydrolyse la liaison Si-O pour redonner l'imine de départ.

Dans le même sens, nous avons essayé d'obtenir Me₃Si-CH₂-CN par simple silylation de l'acétonitrile néanmoins nous avons observé que la métallation s'effectuait préférentiellement sur l'hétéroatome.



Toutes les tentatives de purification de CH₂=C=N-SiMe₃ se sont soldées par un échec car, en présence de la moindre trace d'eau, l'acétonitrile de départ est obtenu avec l'hexaméthylsiloxane.

Après l'insuccès de ces essais, nous nous sommes donc penchés sur la voie b, à savoir l'action de PhCH=NCH₂CO₂Me 2 sur le germène Mes₂Ge=CR₂ 1.

II- Préparation du germène Mes₂Ge=CR₂ 1

Le premier germène isolé à l'état monomère a été stabilisé par effet stérique et par mésomérie entre la double liaison Ge=C et le groupe fluorénylidène. Nous présentons ci-dessous la préparation de 1 selon la méthode décrite dans la littérature¹⁶.

1- Synthèse de Mes₂GeF₂

Nous avons tout d'abord préparé le dimésityldichlorogermane par action de deux équivalents de bromure de mésitylmagnésium sur le tétrachlorogermane.



Le dimésityldifluorogermane est ensuite obtenu par action de l'acide fluorhydrique (solution aqueuse à 40%) sur le dimésityldiméthoxygermane obtenu par méthanolyse du dichlorure correspondant en présence de triéthylamine^{17a}.

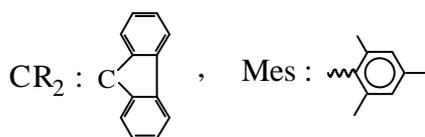
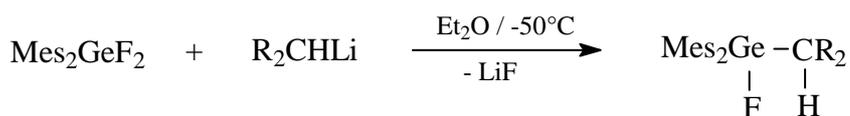


¹⁶ C. Couret, J. Escudié, J. Satgé, M. Lazraq, *J. Am. Chem. Soc.* (1987) **109**, 4411.

¹⁷ a- J. Escudié, C. Couret, J. Satgé, M. Andrianarison, J. D. Andriamizaka, *J. Am. Chem. Soc.* (1985) **107**, 3378.

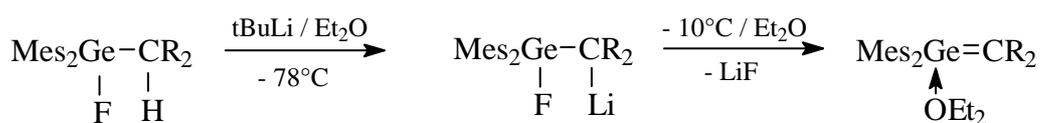
2- Synthèse de $Mes_2Ge(F)C(H)R_2$

Le fluorenylfluorogermane est ensuite obtenu par addition du fluorényllithium (préparé par action du n-butyllithium (1,6 M dans l'hexane) sur le fluorène) au dimésityldifluorogermane ^{17b}.



3- Synthèse du germène complexé

Lorsqu'un équivalent de tBuLi est ajouté à l'organofluorogermane dans une solution d'éther portée à $-78^\circ C$ sous atmosphère d'argon, une coloration jaune-orangée due à la formation du lithio-organofluorogermane apparaît dès l'addition du tertibutylolithium. L'élimination intramoléculaire de LiF se produit vers $-10^\circ C$ et conduit de façon quasi quantitative au germène ¹⁷.

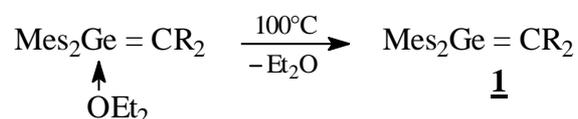


Après élimination de LiF par centrifugation et évaporation des solvants sous pression réduite, le germène complexé par une molécule d'éther peut être isolé par recristallisation.

¹⁷ b- C. Couret, J. Escudié, J. Satgé, M. Lazraq, *J. Am. Chem. Soc.* (1987) **109**, 4411.

4- Synthèse du germène libre Mes₂Ge=CR₂ 1

Le germène libre 1 a pu être préparé quantitativement par thermolyse^{18, 19} du complexé à 100°C.

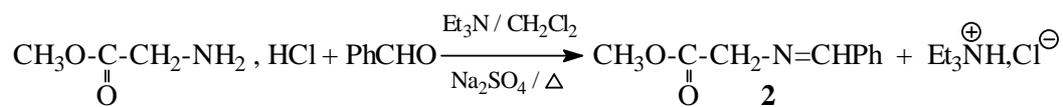


Le germène 1 présente une très grande stabilité thermique et est trouvé inchangé après un chauffage à 100°C pendant 24h. Par contre, si les cristaux peuvent être manipulés à l'air pendant quelques secondes, les solutions de 1 sont extrêmement sensibles à toute trace d'oxygène ou d'humidité.

Notons que toute la réactivité du germène 1 sera étudiée sur le germène complexé en solution dans l'éther¹⁹.

II - Préparation de PhCH=N-CH₂CO₂Me 2

Comme nous voulions faire la métallation sur le carbone en α du CO₂Me, il était nécessaire de protéger l'amine. Nous avons donc fait l'action du benzaldéhyde qui réagit avec le chlorhydrate de l'aminooester méthylique de la glycine en présence de la triéthylamine²⁰ au reflux du dichlorométhane.



La formation de l'imine 2 est confirmée par ses données de RMN¹H avec un singulet à 8.1 ppm correspondant à CH=N.

¹⁸ M. Lazraq, C. Couret, J. Escudié, J. Satgé, *Organometallics* (1991) **10**, 1771.

¹⁹ M. Lazraq, J. Escudié, C. Couret, J. Satgé, M. Dräger, R. Dammel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1988) **27**, 828.

²⁰ ShiI. Hwi. Wu, *J. Chem. Soc. Perkin I Trans* (1998) 1.

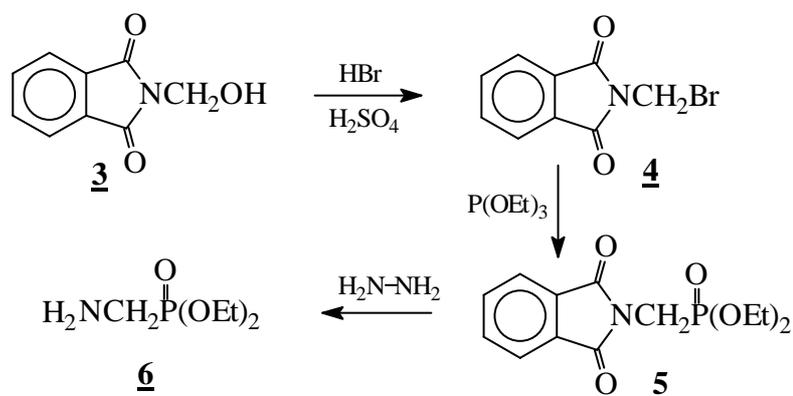
III - Préparation de $\text{PhCH=N-CH}_2\text{P(O)(OEt)}_2$ **7**

La synthèse de **7** nécessite la préparation de l'aminométhylphosphonate de diéthyle **6** à partir du phtalimidométhylphosphonate de diéthyle **5**.

1- Synthèse de $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-P(O)(OEt)}_2$ **6**

Nous avons tout d'abord préparé le N-bromophtalimide **4** par action de l'acide bromhydrique sur l'hydroxyméthylphtalimide **3** (produit commercial) selon la méthode de YAMOUCHI²¹.

Le phtalimidométhylphosphonate de diéthyle **5** est ensuite préparé selon la réaction d'ARBUZOV²² par action du triéthylphosphite sur le N-bromométhylphtalimide **4**. L'aminométhylphosphonate de diéthyle **6** est obtenu par action de l'hydrazine sur **5** dans l'éthanol²³.



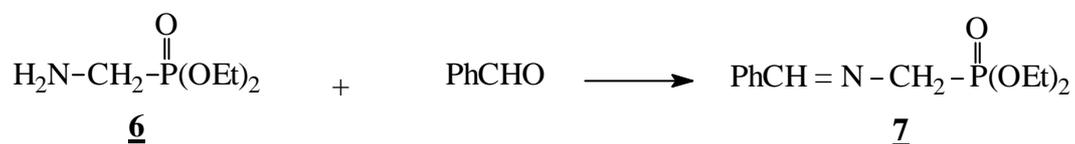
²¹ K. Yamouchi, M. Kinoshita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (1972) **45**, 2531.

²² H. Ralph, *J. Am. Chem. Soc.* (1997), **119**, 8177.

²³ K. Yamouchi, Y. Mitsuda, M. Kinoshita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (1975) **48**, 3285.

2- Synthèse de 7

La formation de 7, identifiée par ses données de la littérature ²⁴, est due à la réaction entre l'aminométhylphosphonate de diéthyle 6 et le benzaldéhyde.



Le dérivé 7 a été caractérisé par ses données de RMN ¹H qui montre en particulier un doublet (⁴J_{HP} = 5 Hz) à 8.1 ppm correspondant au CH=N et par la RMN ¹³C.

IV – Synthèse de la 2-méthanoate de méthyl-3-germapyrolidine 8

1- synthèse du premier aminoester α -germanié 8

Dans l'action de 8 sur la double liaison Ge=C du germène 1 plusieurs types de réactions sont possibles:

- une cycloaddition [2+2] sur le carbonyle de l'ester conduisant à un cycle à 4 chaînons ²⁵ (voie **a**)
- Une réaction du CH en position α de la fonction CO₂Me, donnant la réaction classique des réactifs protoniques, déjà vu précédemment ¹⁷ (voie **b**)
- Une cycloaddition [2+2] sur la fonction imine avec formation d'un cycle à 4 chaînons ²⁶ (voie **c**)
- Une cycloaddition [3+2] ²⁷ (voie **d**)

¹⁷ C. Couret, J. Escudié, J. Satgé, M. Lazraq; *J. Am. Chem. Soc.* (1987) **109**, 4411.

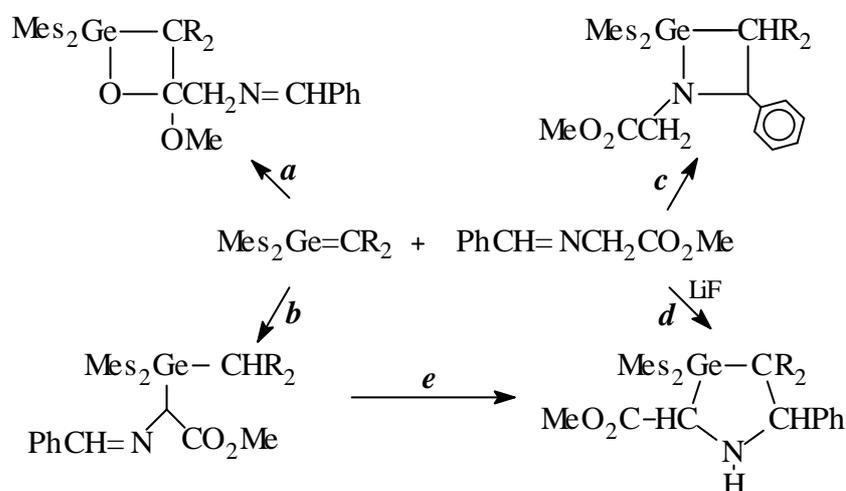
²⁴ A. Dehnel, G. Lavielle, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1978) **II**, 95.

²⁵ M. Lazraq, C. Couret, J. Escudié, J. Satgé, *Organometallics* (1991) **10**, 1771.

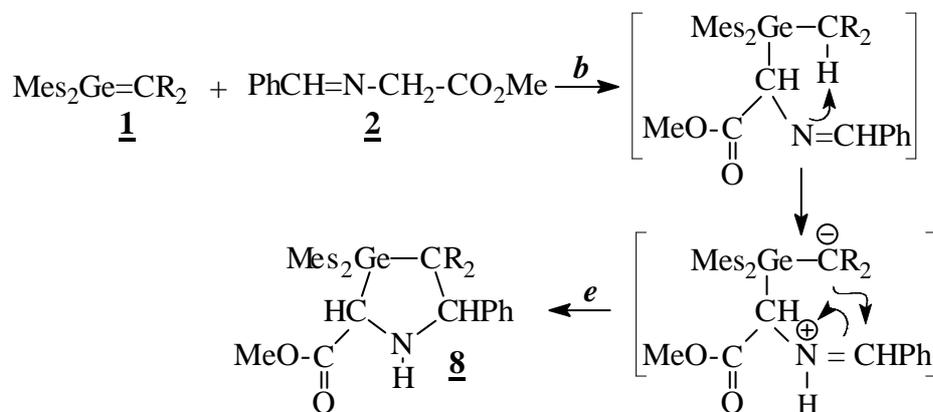
²⁶ M. Lazraq, J. Escudié, C. Couret, J. Satgé, M. Soufiaoui, *Organometallics* (1991) **10**, 1140.

²⁷ G. Galley, J. Liebscher, M. Pätzelt, *J. Org. Chem.*, (1995) **60**, 5005.

Dans notre cas, il nous a semblé que les voies **b** et **d** mentionnées ci-dessous étaient à priori les plus probables:



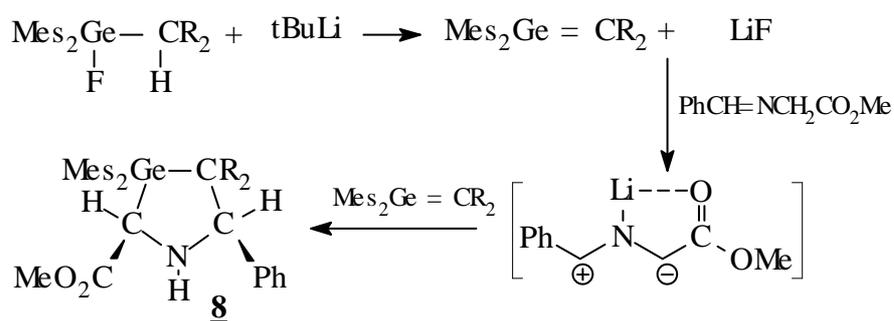
En fait seul le dérivé **8** se forme et de façon quasiment quantitative; le premier mécanisme que nous avons considéré pour sa formation implique les voies **b** et **c**, en raison du caractère acide du H de CHR₂, on peut envisager son addition sur le C=N avec cyclisation.



Toutefois ce mécanisme n'explique pas l'une des caractéristiques essentielles de cette réaction, à savoir sa complète diastéréosélectivité conduisant à un seul isomère avec les groupes Ph et CO₂Me en position pseudo équatoriale,

Nous proposons de ce fait, un autre mécanisme qui serait beaucoup plus probable. (Un tel mécanisme a été envisagé par Galley²⁷ et Kanemasa²⁸, dans l'action de PhCH=N-CH₂CO₂Me ou PhCH=N-CH₂P(O)(OEt)₂ sur des alcènes fonctionnalisés).

Il s'agirait d'une cycloaddition [2+3] entre le germène et l'ylure d'azomethine ci-dessous, qui est un dipôle 1-3. Ce dernier pourrait se former à partir de PhCH=N-CH₂CO₂Me par un réarrangement pototropique catalysé par le germène, en effet la réactivité de **1** avec les H acides est bien connue.



La diastéréosélectivité, conduisant à l'isomère cis avec les groupements phényle et CO₂Me en position équatoriale, peut être expliquée par la présence d'un équivalent de LiF; des réactions diastéréosélectives similaires ont été décrites dans la littérature²⁹ à partir d'iminoester RC(H)=N-CH(R')CO₂R".

Le cycloadduit **2** s'est révélé particulièrement stable. Ainsi, il a pu être purifié par recristallisation dans l'éther éthylique sans prendre de précautions particulières vis-à-vis de l'hydrolyse.

L'examen du spectre de RMN¹H est relativement complexe et appelle quelques commentaires; il montre la présence de six signaux pour les groupements méthyles entre 0,96 et 2,97 ppm; ces résultats montrent que les groupements mésityles sont inéquivalents; ce phénomène est dû aux carbones asymétriques et à la structure bloquée en raison du très important

²⁷ G. Galley, J. Liebscher, M. Pätzelt, J. Org. Chem., (1995) **60**, 5005.

²⁸ S. Kanemasa, H. Yamamoto, E. Wada, T. Sakurai et K. Urushido, Bull. Chem. Soc. Jpn., (1990) **63**, 2857.

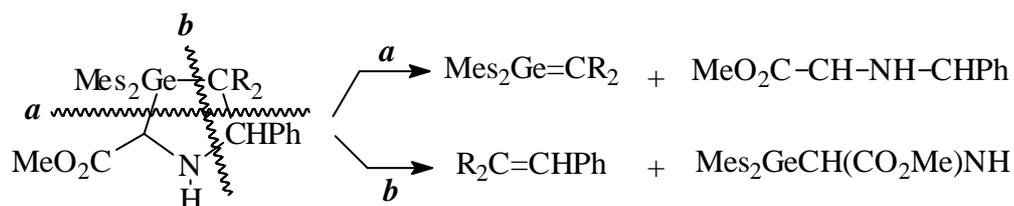
²⁹ V. Gothelf et K. A. Jørgensen, Chem. Rev., (1998) **98**, 863.

encombrement stérique. Les méthyles ortho deviennent comme attendu inéquivalents et présentent des signaux larges

. Le groupement fluorénylidène donne 4 doublets de doublets (C₁H, C₄H, C₅H et C₈H) et 4 pseudo triplets (C₂H, C₃H, C₆H, et C₇H) en raison de la présence du carbone asymétrique en α.

De façon tout à fait surprenante, un doublet de doublets de ce même groupement est anormalement déblindé (C₂₂H) à 8,8 ppm; ce phénomène rarement observé, est probablement lié à un effet d'anisotropie dû à la présence du groupe mésityle (voir structure RX). Ce déplacement à champ faible est en bon accord avec les calculs effectués à partir des tables d'effets de Johnson et Bovey³⁰.

L'étude par spectroscopie de masse s'est avérée particulièrement intéressante car en plus du pic moléculaire (M⁺ = 653, 25%) elle a permis d'observer deux types de coupures [5] → [2+3].

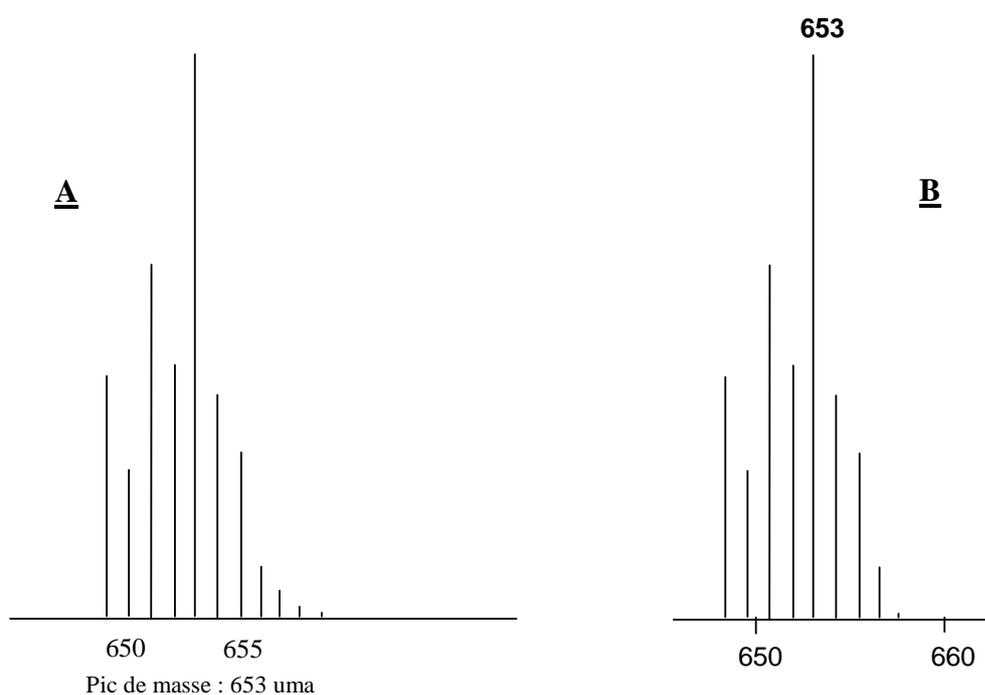


476 (Mes₂Ge=CR₂⁺, 42%); 399 (Mes₂GeCH(CO₂Me)NH, 96%); 254 (R₂C=CHPh⁺, 93%); 177 (PhCH=NCH₂CO₂Me⁺, 20%).

La coupure **a** conduisant aux dérivés de départ (m/z = 476 et 177) est importante mais la coupure **b** avec formation de l'alcène est prépondérante (m/z = 254)

³⁰ C. E. Johnson et F. A. Bovey, *J. Chem. Phys.*, (1958) **29**, 1012-1014.

Pic moléculaire: m/z de 649 à 659



Spectre de masse théorique (A) et expérimental (B) de 8

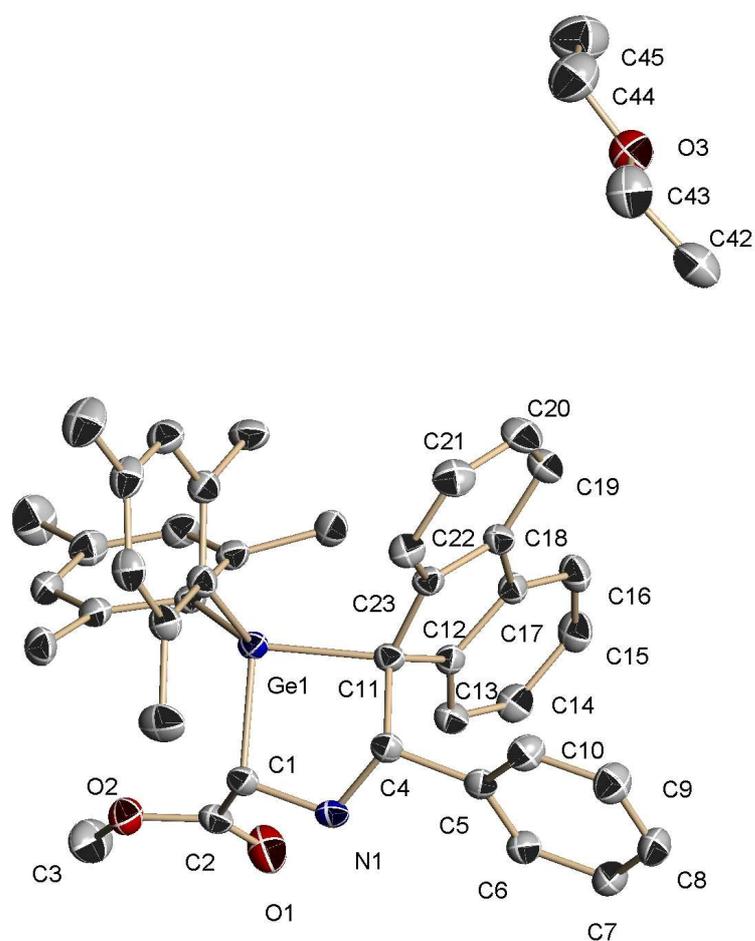
Spectre calculé à partir des répartitions isotopiques suivantes:

^{12}C : 98.89%; ^{13}C : 1.11%

^{70}Ge : 20.52%; ^{72}Ge : 27.43%; ^{73}Ge : 7.76%; ^{74}Ge : 36.54%; ^{76}Ge : 7.76%.

V- Etude cristallographique et détermination de la structure de **8** :

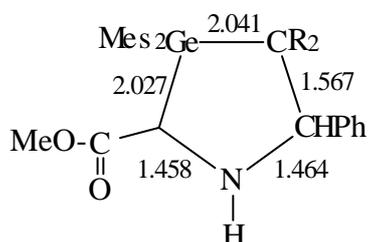
La structure de **8** a pu être identifiée par une étude structurale aux rayons X qui a montré que le cycle à cinq chaînons est légèrement plié.



Vue ORTEP de 8

Tableau 1 : Longueurs de liaisons (Å)

Ge-C(11) : 2.041 (1)	C(4)-C(11) : 1.567 (2)
C(4)-N : 1.464 (2)	C(1)-N : 1.459 (2)
Ge-C(1) : 2.027 (1)	Ge-C(24) : 1.980 (1)
Ge-C(33) : 1.984 (2)	C(11)-C(12) : 1.513 (2)
C(11)-C(23) : 1.509 (2)	



8 présente des liaisons Ge-C(1) et Ge-C(11) plus longues que les liaisons standards (Ge-C : 1.90 – 1.98 Å). Les liaisons C(1)-N et C(4)-N sont plus courtes que les liaisons standards (C-N: 1.47 Å); par contre la liaison C(4)-C(11) est plus allongée qu'une liaison normale (C-C: 1.54 Å).

Tableau 2 : Angles de liaisons (degré)

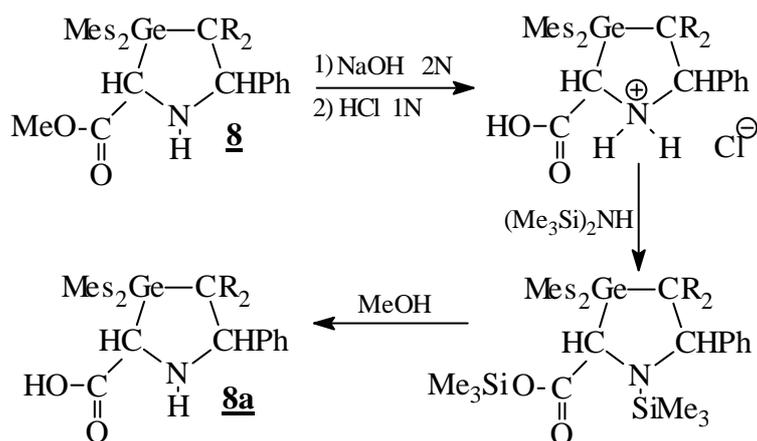
C(1)-Ge-C(11) : 89.16 (6)
C(24)-Ge-C(33) : 107.39 (6)
Ge-C(11)-C(4) : 97.63 (9)

2- Essai de synthèse du premier aminoacide α - germanié 8a

La chimie des aminoacides a marqué ces dernières années un véritable exploit dans des domaines très explorés: biochimie, enzymologie ³¹, médecine ^{32,33}, en industrie des cosmétiques, des détergents et comme additifs alimentaires, Ainsi, il nous a semblé intéressant d'étudier la réaction d'hydrolyse de 8 qui favorise la formation de l'acide correspondant.

Un essai de transformation de la fonction ester en acide carboxylique a été réalisé par le biais d'une solution de NaOH / 2N suivie de l'action de HCl/1N. L'hexaméthylidisilazane (HMDS) permet ensuite la réaction de neutralisation.

L'acide récupéré est en cours de recristallisation dans un mélange EtOH/Et₂O.



Le spectre de RMN¹H du chlorhydrate obtenu 8a comporte outre les signaux des méthyles, du phényle et du fluorène.

-Un signal à 5.84 ppm attribué au CH-CO₂H plus déblindé que celui de CH-CO₂Me qui résonne à 5.32 ppm

- La disparition du signal à 3.30 ppm correspondant au groupe méthoxy confirme la transformation de l'ester.

³¹ R. H. Abeles, *Pure and Appl. Chem*, (1980) **53**, 149.

³² A. Kupfer, P. Desmond, S. Schenker, R. A. Branch, *J. Pharmacol, Exp. Ther.* (1982) **221**, 590.

³³ W. Maragos, J. Grunamyre, J. Penney, A. Young. Glutamate disfonction in Alzheimer's Disease. *An. Hypothesis, Tins* (1987) **10**, 65.

Le cycloadduit **9** a été caractérisé par ses données physico-chimiques notamment en RMN ^{31}P avec un signal à 28.6 ppm dans la zone attendue pour un groupe phosphonate lié à un cycle à 5 chaînons.

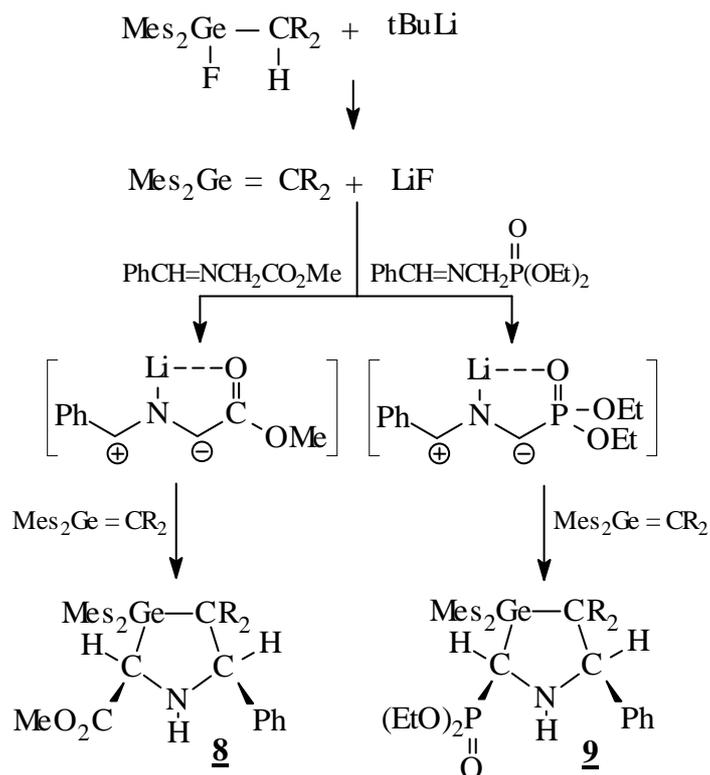
En RMN ^{13}C on observe un doublet à 69.5 ppm ($^1J_{\text{CP}} = 17$ Hz) correspondant au CH-P(OEt)₂.

9 a été également caractérisé par RMN ^1H où les groupes mésityles inéquivalents présentent 6 signaux, 4 ortho et 2 para-méthyles; comme nous l'avons dit précédemment, les deux mésityles ne tournent pas en raison du blocage lié à l'encombrement stérique.

Il faut noter que le GeCH qui est couplé à la fois avec le phosphore et le NH, résonne sous forme d'un doublet de doublet: l'addition de D₂O transforme immédiatement ce signal en un simple doublet ($^2J_{\text{HP}} = 10.2$ Hz).

Conclusion

Ce chapitre concerne l'étude de la réactivité du germène $\text{Mes}_2\text{Ge}=\text{C}$ vis-à-vis d'un iminoester et d'un iminoester phosphonique. La formation quantitative en une étape des esters α -aminés et α -aminophosphoniques illustre le riche potentiel synthétique de **1**. Cette méthode constitue une voie d'accès originale à des esters substitués par des entités hydrophobes.



Les produits obtenus constituent des précurseurs de choix de différentes fonctions organométalliques présentant un grand intérêt biologique (les acides aminés sont bien connus pour leurs applications) : acide aminé germanié (à partir de **8**), acide aminé phosphonique germanié (à partir de **9**).

Tous ces dérivés apparaissent d'une grande richesse potentielle et il n'est pas douteux que leur étude, qui est seulement amorcée, soit appelée à un important développement et ouvre une chimie originale.

GENERALITES ET TECHNIQUES

Procédures générales

Les dérivés doublement liés du germanium étant extrêmement sensibles à l'oxygène et à l'humidité, toutes les manipulations ont été menées sous atmosphère rigoureusement inerte (azote R ou argon) à l'aide d'une rampe à vide. Nous avons utilisé des solvants fraîchement distillés sur sodium ou hydrure (LiAlH_4) et dégazés avant utilisation.

Les pourcentages relatifs des divers constituants d'un mélange ont été déterminés à partir des intégrations des signaux de résonance magnétique nucléaire.

Appareillage

Les composés décrits dans ce mémoire ont été caractérisés à l'aide des techniques et méthodes usuelles.

Résonance Magnétique Nucléaire :

Les spectres de RMN¹H ont été enregistrés sur des spectromètres BRUKER AC 200, AC 250, AC 300 respectivement à 200,13; 250,13 et 300 MHz.

Les spectres de RMN¹³C ont été enregistrés sur des spectromètres BRUKER AC 200, AC250, AC 300 respectivement à 50,23 et 62,89 et 75.48 MHz (référence TMS).

Les spectres de RMN¹⁹F ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER AC 200 respectivement à 188,298 MHz (référence externe CF_3COOH).

Les spectres de RMN³¹P ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER AC 200 à 81,01 MHz (référence externe H_3PO_4 à 85%).

Les analyses RMN 2D ont été effectués sur un DRX 400 à 400,13 MHz pour le proton et 100,61 MHz pour le carbone.

Sauf indication contraire, toutes les analyses ont été effectuées à température ambiante.

Les couplages nJ sont en hertz.

Les lettres s, d, t, q et m désignent respectivement les signaux singulet, doublet, triplet, quadruplet et massif.

La numérotation des formules porte sur l'ensemble du mémoire. Par contre, chaque chapitre à sa propre numérotation des tableaux et des références bibliographiques.

Spectrométrie de masse

Les spectres de masse ont été réalisés sur un spectromètre Hewlett Packard 5989m par impact électronique à 70 eV ou par ionisation chimique : (le gaz réactif est l'ammoniac).

Infrarouge (IR)

Les spectres de liquides sont enregistrés en film sur pastilles de chlorure de sodium, sur un spectromètre à transformée de Fourier Perkin Elmer 1600, les positions des bandes d'absorption sont indiquées en cm^{-1} . Les spectres des solides ont été réalisés sous forme de pastille KBr sur ce même appareil.

Points de fusion

Les points de fusion ont été mesurés à l'aide d'un microscope à platine chauffante LEITZ 350.

Les analyses élémentaires (C, H) ont été effectuées au laboratoire de Microanalyse du CNRS à Vernaison et à l'école Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse.

Synthèse de MesMgBr:

Dans un ballon de 2 litres muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on met 45.00 g (1.875 atome-gramme) de magnésium séché sous vide poussé. On ajoute ensuite 500 ml de THF anhydre. Le MesBr (200.00 g, 1.005 moles) en solution dans un litre de THF est ajouté goutte à goutte. La réaction est très exothermique et le

reflux est maintenu pendant l'addition. La solution noire de MesMgBr obtenue est laissée revenir à la température ambiante.

Préparation de Mes₂GeCl₂

Dans un réacteur de 6 litres purgé et muni d'un réfrigérant, on met GeCl₄ (100.00 g, 0.466 mole) en solution dans 400 ml d'éther éthylique anhydre.

Le MesMgBr déjà préparé en solution dans le THF est lentement ajouté par canulation à 0°C sous agitation mécanique ¹⁶.

La suspension blanchâtre obtenue à la fin de l'addition est laissée sous agitation à la température ambiante pendant 12 heures. La réaction est suivie par CPV. On utilise une solution de HCl à 10% (500 ml) pour neutraliser le milieu réactionnel; on extrait la phase aqueuse avec 500 ml d'éther et la phase organique est séchée sur CaCl₂ pendant 6 heures. Après élimination des solvants sous vide, on reprend par de l'éther puis on filtre. On obtient 92.2 g de cristaux blancs de Mes₂GeCl₂ ¹⁶.

¹⁶ J. Escudié, C. Couret, J. Satgé, M. Andrianarison, J. D. Andriamizaka, *J. Am. Chem. Soc* (1985) **107**, 3378-3379.

Synthèse de Mes₂Ge (OMe)₂

A une solution de Mes₂GeCl₂ (87.00 g, 228 mmol) dans 500 ml de toluène, sont ajoutés 17.55 g (0.55 mole) de méthanol. 55.25 g (0.55 mole) de triéthylamine sont ensuite introduits goutte à goutte; un abondant précipité blanc de chlorhydrate apparaît. On porte alors la solution au reflux du toluène pendant 1 heure et après filtration; le solvant est évaporé sous pression réduite. 71.35 g de cristaux blancs de Mes₂Ge (OMe)₂ sont obtenus ¹⁶ (Rdt. 84%).

Synthèse de Mes₂GeF₂

A 63.82 g (172 mmol) de Mes₂Ge (OMe)₂ en solution dans 400 ml de toluène sont ajoutés progressivement 13.7 g (0.68 mol) d'acide fluorhydrique à 40% dans l'eau. La réaction est faiblement exothermique, le mélange est ensuite chauffé au reflux du toluène pendant 2h, 500 ml d'éther sont ensuite ajoutés puis la phase organique est séparée et séchée sur sulfate de sodium. Après évaporation des solvants sous pression réduite, le solide restant est mis en suspension avec 300 ml de pentane et après filtration, on récupère 51.12 g de cristaux blancs de Mes₂GeF₂ ¹⁶ (Rdt. 85%); P.F: 167-168°C.

Synthèse de Mes₂Ge(F)-C(H)R₂

A 9.96 g (60.0 mmol) de fluorène R₂CH₂ dans 100 d'éther, sont ajoutés goutte à goutte à la température ambiante 37.5 ml d'une solution 1.6 M de n-butyllithium (60.0 mmol) dans l'hexane. La solution de fluorényllithium de couleur rouge foncé ainsi formée est ajoutée progressivement à -50°C à 21 g (20.0 mmoles) de Mes₂GeF₂ en suspension dans 100 ml d'éther. Après 15 heures sous agitation, le milieu réactionnel s'est décoloré et le fluorure de lithium formé est éliminé sur colonne de silice.

¹⁶ J. Escudié, C. Couret, J. Satgé, M. Andrianarison, J. D. Andriamizaka, J. Am. Chem. Soc (1985) **107**, 3378-3379.

Après évaporation sous pression réduite des solvants, une recristallisation dans le pentane permet d'obtenir 23.73 g de cristaux blancs de $\text{Mes}_2\text{Ge}(\text{F})\text{-C}(\text{H})\text{R}_2$ (Rdt. 80%)¹⁷.

P.F: 64°C

RMN ¹H (C_6D_6): δ 2.03 (s, 6H, p-Me (Mes)); 2.15 (d, $^5J_{\text{HF}}$: 1.0 Hz, 12H, o-Me (Mes)); 4.86 (d, $^3J_{\text{HF}}$: 4.4 Hz, 1H, CH-GeF); 6.80-7.86 (m, 8H, CR_2).

RMN ¹³C (CDCl_3): 44 (d, $^2J_{\text{CF}}$: 15 Hz, CHGeF).

RMN ¹⁹F (C_6D_6): 99 ppm.

Synthèse du dimesitylfluorénylidène germène

A une solution de fluorogermane $\text{Mes}_2\text{Ge}(\text{F})\text{C}(\text{H})\text{R}_2$ (2.00 g, 4.03 mmol) dans 15 ml d'éther sont ajoutés à -78°C, 2.38 ml d'une solution 1.7M de tert- butyllithium (4.03 mmol) dans le pentane. Le mélange se colore immédiatement en rouge orangé indiquant la formation du lithien correspondant $\text{Mes}_2\text{Ge}(\text{F})\text{C}(\text{Li})\text{R}_2$. Vers -10°C apparaît un précipité de fluorure de lithium. Après élimination de LiF par centrifugation et des solvants par pression réduite, une recristallisation du résidu dans 10 ml de pentane conduit à 2.17 g (Rdt. 98%)¹⁷. Le germène ainsi isolé est complexé avec Et_2O .

P.F: 85°C

RMN ¹H (C_6D_6): δ 0.70-1.26 (m, 6H, OCH_2CH_3); 1.80 (s, 6H, p-Me); 2.3 (s, 12H, o-Me); 2.76-3.43 (m, 6H, OCH_2CH_3); 6.63 (s, 4H, $\text{CH}_{\text{ar.}}\text{Mes}$); 6.76-7.90 (m, 8H, CR_2).

SM (IE, m/z, %): 476 (M - Et_2O , 20); 312 (Mes_2Ge , 100).

¹⁷ C. Couret, J. Escudie, J. Satgé, M. Lazraq, *J. Am. Chem. Soc.* (1987) **109**, 4411.

Synthèse du germène " libre " Mes₂Ge=CR₂ 1

Le germène "libre" Mes₂Ge=CR₂ **1** a pu être préparé presque quantitativement par thermolyse du germène complexé par l'éther à 100°C.

RMN¹H (C₆D₆): δ 2.06 (s, 6H, p-Me (Mes)); 2.20 (s, 12H, o-Me (Mes)); 6.63 (s, 4H, CH_{ar}Mes); 6.80-7.96 (m, 8H, CR₂).

Synthèse du N-bromométhylphthalimide 4

15 ml d'acide sulfurique pur sont ajoutés, goutte à goutte, à un mélange de 10 g d'hydroxyméthylphthalimide et 40 ml d'acide bromhydrique, refroidi dans un bain de glace. Après addition, la solution est chauffée à 60-70°C pendant 5 heures, puis laissée reposer pendant une nuit.

Après filtration, on lave le solide trois fois avec 20 ml d'eau froide, puis deux fois avec une solution froide d'hydroxyde d'ammonium à 10%, et enfin trois fois avec 20 ml d'eau froide (l'eau du lavage doit devenir neutre). Le solide est recristallisé dans l'acétone, et séché au dessiccateur sous vide (Rdt. 88%)²¹.

P.F.: 152°C

RMN¹H (CDCl₃): δ 5.46 (s, 2H, CH₂); 7.6-8.1 (m, 4H, Ph)

Synthèse du phthalimidométhyl phosphonate de diéthyle 5

Un mélange de 18.25 g (0.075 mole) de N-bromométhylphthalimide et 15.4 g (0.09 mole) de triéthylphosphite est chauffé progressivement pendant 15 minutes à 90°C. Quand le solide se dissout complètement, on constate un reflux très important.

²¹ K. Yamouchi, M. Kinoshita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (1972) **45**, 2531.

A la fin de la réaction exothermique, on substitue le réfrigérant par un système de distillation, et on distille le bromoéthane sur une période de quatre heures.

Après réaction, on laisse refroidir à température ambiante, puis à 0°C, le produit précipite; on filtre et on rince avec de l'éther de pétrole, on sèche et on recristallise dans l'éther (Rdt. 94%)²².

P.F: 94°C

RMN ¹H (CDCl₃): δ 1.3 (t, 6H, ³J_{HH} : 7 Hz, CH₃); 4.0 (d, 2H, ²J_{HP} : 12 Hz, CH₂-P); 4.2 (q, 4H, ³J_{HH} : 7 Hz, CH₂O); 7.6-8.1 (m, 4H, Ph).

Synthèse de l'aminométhylphosphonate de diéthyle 6

5.00 g (17 mmoles) de phtalimidométhylphosphonate de diéthyle et 0.93 g (21 mmoles) d'hydrazine dans 75 ml de méthanol anhydre, sont agités à température ambiante pendant 96 heures (la réaction est suivie par CCM), puis portés à reflux pendant 4 heures. Le méthanol est éliminé sous vide et le résidu est traité avec le dichlorométhane, le phtalhydrazine précipité est filtré, et l'opération répétée jusqu'à son élimination complète (Rdt. 85%)²³.

Synthèse du diethyl-N-benzylideneaminométhylphosphonate 7

Une suspension formée 1.67 g (0.01 mole) de diéthyl aminométhylphosphonate et 1.0 ml (0.01 mole) de benzaldéhyde fraîchement distillé 2 g de sulfate de sodium et de 40 ml de dichlorométhane est portée à 0°C. A cette suspension sont ajoutés lentement 1.42 ml de triéthylamine. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à la température ambiante pendant une nuit.

²² H. Ralph, *J. Am. Chem. Soc.* (1997), **119**, 8177.

²³ K. Yamouchi, Y. Mitsuda, M. Kinoshita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (1975) **48**, 3285.

Après addition de 30 ml d'éther le mélange réactionnel est filtré et le filtrat est séché sur sulfate de sodium, l'élimination des solvants permet l'obtention de 2.4 g de $\text{PhCH=NCH}_2\text{PO(OEt)}_2$ (Rdt. 98%)²⁴.

RMN ¹H (CDCl_3): δ 1.3 (t, $^3J_{\text{HH}}$: 7 Hz, 6H, CH_3); 4.03-4.28 (m, 6H, CH_2P et OCH_2); 7.2 (m, 3H, CH_{ar} Ph); 7.5 (m, 2H, CH_{ar} Ph); 8.1 (d, $^4J_{\text{HP}}$: 5 Hz, 1H, CH=N).

IR (*NaCl film*): $\nu(\text{C=N}) = 1640 \text{ cm}^{-1}$

Synthèse de PhCH=N-CH₂-CO₂Me 2

Dans un bicol de 500 ml muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome on met 10.00 g (80 mmol) de Chlorhydrate de glycine méthylester, 9.87 g de sulfate de sodium, 80 ml de dichlorométhane anhydre et 4.48g (80mmol) de benzaldéhyde. A cette suspension on verse goutte à goutte 11.4 ml de triéthylamine. Le mélange réactionnel est laissé pendant une nuit sous agitation à la température ambiante puis porté au reflux de CH_2Cl_2 pendant une heure .Après addition de 150 ml d'éther, on filtre et le filtrat est pris successivement avec de l'eau et de l'eau salée. La phase organique est séchée pendant 4 heures sur Na_2SO_4 . L'élimination des solvants permet d'obtenir 12.3 g de l'imine désirée (Rdt. 96%)²⁰.

RMN ¹H (CDCl_3): δ 3.30 (s, 3H, OMe); 3.6 (s, 2H, NCH_2); 7.1-7.3 et 7.5-7.7 (m, 3H et 2H, Ph) et 8.1 (s, 1H, CH=N).

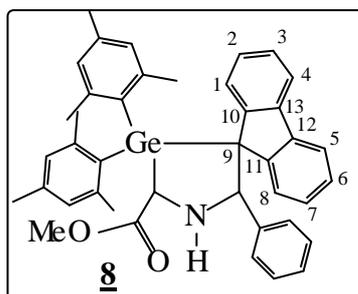
IR (*NaCl film*): $\nu(\text{C=N}) = 1645 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu(\text{C=O}) = 1740 \text{ cm}^{-1}$.

²⁰ SHI. Hwi. WU, *J. Chem. Soc. Perkin I Trans* (1998) 1.

²⁴ A. Dehnel, G. Lavielle, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1978) **II**, 95.

Synthèse de la 2-méthanoate de méthyl-3-germapyrrolidine 8

A une solution orangée du dimésityl fluorénylidène germène (0,50 g ; 10^{-3} mole) dans 20 ml d'éther est ajoutée progressivement 0,18 g (10^{-3} mole) de PhCH=NCH₂CO₂Me à la température ambiante. Une coloration jaune apparaît. Après 8 heures d'agitation, les sels sont éliminés par filtration et les solvants sous pression réduite. La recristallisation du résidu dans l'éther éthylique permet d'obtenir 0,60 g de cristaux blancs de **8** (Rdt. 93 %).



P.F.: 198°C

RMN ¹H (CDCl₃): δ 0.96 et 1.12 (2s larges, 2 x 3H, o-Me (Mes)); 1.21 (t, 6H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, O-CH₂CH₃); 2.11 (s, 3H, p-Me (Mes)); 2.17 (s, 3H, o-Me (Mes)); 2.31 (s, 3H, p-Me (Mes)); 2.97 (s large, 3H, o-Me (Mes)); 3.30 (s, 3H, CH₃O); 3.48 (q, 4H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, O-CH₂-CH₃); 5.12 (d, 1H, ³J_{HH} = 8.8 Hz, CH-CO₂Me); 5.34 (d, 1H, ³J_{HH} = 7.2 Hz, CH-Ph); 6.37 (d large, 1H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, H (CR₂)); 6.50, 6.56 et 6.62 (3s larges, 3 x 1H, m-H (Mes)); 6.74-6.78 (m, 5H, Ph); 6.81 (td, 1H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, H (CR₂)); 7.04 (s large, 1H, m-H (Mes)); 7.11 et 7.23 (2td, 2 x 1H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, H (CR₂)); 7.35 (td, 1H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, H (CR₂)); 7.54 (2d large, 2H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, H (CR₂)); 8.80 (1d large, 1H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, H (CR₂)).

RMN ¹³C (CDCl₃): 15.36 (CH₃ (Et₂O)); 20.82 et 21.04 (p-Me (Mes)); 23.02, 23.31, 24.26 et 26.62 (o-Me (Mes)); 51.41 et 55.65 (CH-CO₂Me);

60.11 ($\underline{\text{C}}\text{R}_2$), 65.92 (OCH_2 (Et_2O)); 71.02 ($\underline{\text{C}}\text{H-Ph}$); 119.24 et 119.35 (C_4 et C_5 (CR_2)); 124.45, 125.31, 125.74 et 126.02 ($\underline{\text{C}}\text{H=C}$ (CR_2)); 126.64, 126.73, 126.93, 127.21, 127.91 ($\underline{\text{C}}\text{H=C}$ (Ph et CR_2)); 128.41, 128.61, 130.03, 130.40 (m-CH (Mes)); 134.70, 135.41, 137.13, 138.40, 139.00, 140.90 et 141.92, 144.40, 144.80, 146.20 (C=C (Ph , Mes et CR_2)).

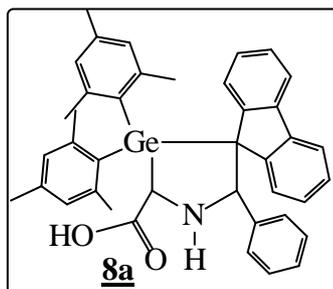
IR (KBr): $\nu(\text{NH})$: 3323 cm^{-1} ; $\nu(\text{C=O})$: 1706 cm^{-1}

SM (IE, m/z, %): 653 (M, 25); 533 (M - Mes - 1, 20); 476 ($\text{Mes}_2\text{Ge}=\text{CR}_2$, 42);
399 ($\text{Mes}_2\text{GeC}(\text{H})(\text{CO}_2\text{Me})\text{NH}$, 96);
311 ($\text{Mes}_2\text{Ge} - \text{H}$, 100); 254 (R_2CCHPh , 93);
177 ($\text{MeOC}=\text{O}(\text{CHNHCHPh})$, 20).

Essai de synthèse de l'acide δa

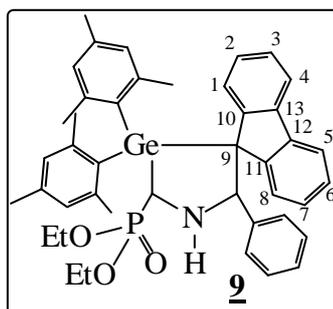
A une solution d'acide δ (0.50 g; 0.76 mmol) dans 5 ml d'un mélange dioxane/eau (9/1) on ajoute 2.68 mmol de NaOH 2N et on laisse sous agitation à température ambiante jusqu'à disparition du produit de départ (suivi par CCM). Le dioxane est ensuite évaporé et la phase aqueuse restante est acidifiée jusqu'à pH = 2 - 2.5 par addition de HCl 1N.

L'eau est ensuite évaporée sous pression réduite et le précipité formé est dissous dans le méthanol anhydre. Après filtration (pour éliminer NaCl formé) et neutralisation avec $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$, le méthanol est éliminé. L'acide δa récupéré est en cours de recristallisation dans un mélange MeOH/Et₂O (10/90).



Synthèse de la 2-diéthylphosphonate-3-germapyrrolidine 9

PhCH=N-CH₂-P(O)(OEt)₂ (0.25 g, 10⁻³ mole) est ajoutée goutte à goutte à la température ambiante à une solution orangée du germène **1** dans l'éther (0.50 g, 10⁻³ mole). Le mélange réactionnel est décoloré en blanc après 1 heure d'agitation. Après filtration et évaporation du solvant sous pression réduite, le dérivé **9** est obtenu pur par recristallisation dans le pentane sous forme de cristaux blancs (0.71g, Rdt. 97%).



P.F: 224°C.

RMN ¹H (CDCl₃): δ 1.00 et 1.06 (2s larges, 2 x 3H, o-Me (Mes)); 1.22 (td, 6H, ³J_{HH} = 7.24 Hz, ⁴J_{HP} = 9.2 Hz, OCH₂CH₃); 2.08 (s, 3H, p-Me (Mes)); 2.15 (s, 3H, o-Me (Mes)); 2.29 (s, 3H, p-Me (Mes)); 2.73 (s large, 1H, NH); 2.93 (s large, 3H, o-Me (Mes)); 3.48-3.68 (m, 1H, CH₂OP); 3.82-4.02 (m, 3H, CH₂OP); 4.84 (dd, 1H, ³J_{HH} = 5.9 Hz, ²J_{HP} = 10.2 Hz, CH-P); 5.24 (s, 1H, CH-Ph); 6.31 (d, 1H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, H (CR₂)), 6.48, 6.50 et 6.61 (3s larges, 3 x 1H, m-H (Mes)); 6.71-6.81 (m, 5H, Ph); 6.89 (t, 1H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, H (CR₂)); 7.00 (s large, 1H, m-H (Mes)), 7.14 (t, 1H, ³J_{HH} = 7.1 Hz, H (CR₂)); 7.23-7.31 (m, 2H, H (CR₂)); 7.50-7.56 (m, 2H, H (CR₂)); 8.76 (d large, 1H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, H (CR₂)).

RMN ¹³C (CDCl₃): 16.51 (O-CH₂CH₃); 21.00 (p-Me (Mes)); 23.31, 24.32 et 25.64 (o-Me (Mes)); 48.50 (CH-Ph); 61.10 (CR₂); 62.10 (d, ²J_{CP} = 7.2 Hz, OCH₂); 69.55 (d, ¹J_{CP} = 17.0 Hz, CH-P); 118.97 et 119.03

(C₄ et C₅ (CR₂)); 125.00, 125.84, 125.86, 126.84, 127.01, 127.50, 128.19, 128.63, 129.41 129.51, 130.37 (CHar (Ph, Mes et CR₂)); 138.08, 138.22, 138.74, 140.82, 144.57 et 146.36 (Car (Ph, Mes et CR₂)).

RMN ³¹P: 28.6 ppm

IR (KBr): ν (NH): 3379 cm⁻¹; ν (P=O): 1245 cm⁻¹

SM (IE, m/z, %): 593 (M - P(O)(OEt)₂ - 1, 35); 476 (Mes₂Ge=CR₂, 10); 312 (Mes₂Ge, 60); 253 (R₂CCPh, 84); 192 (Mes₂Ge - 1, 100); 165 (R₂CH, 29); 119 (Mes, 11)

Remarque:

Action de D₂O sur le cycle à 5 chaînons:

- Le signal correspondant au NH a été déplacé pour disparaître dans le spectre de RMN¹H.
- Le couplage du CH-P avec NH a disparu et par conséquent nous n'avons plus que le couplage avec le phosphore (²J_{CHP} = 10,2 Hz).

Chapitre III

Comportement versatile d'un alcène organométallique

Vis-à-vis des nitriles

I- Introduction

La synthèse du premier dérivé possédant une double liaison Si=C, le silène $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)_2$ ¹, a été un événement très important en chimie des organométalliques. D'autres silènes et quelques germènes et stannènes ont été préparés à partir de ce moment². Malgré la nécessité du grand encombrement stérique pour leur stabilisation comme monomères, ces alcènes organométalliques sont beaucoup plus réactifs que leurs analogues carbonés. Aussi une chimie très riche a été bâtie à partir de ces dérivés. Leurs réactions avec de nombreux dérivés insaturés de structure variée ont montré qu'ils étaient une excellente source d'hétérocycles organométalliques difficilement accessibles par d'autres voies; cependant très peu est connu sur la réactivité des alcènes organométalliques vis-à-vis des nitriles. Seules ont été décrites à ce jour des réactions de $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ avec $\text{PhC}\equiv\text{N}$ ³ et de $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$, obtenu par pyrolyse d'un silacyclobutane avec l'acétonitrile⁴. Dans le domaine du germanium, seule une publication décrit la réaction d'un bis (germène) acétylène avec un dinitrile⁵.

¹ A. G. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. Kallury, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981), 191.

² a- G. Raabe, J. Michl., *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, S. Patai, Z. Rappoport, J. Wiley and Sons, New York, (1989), chapitre 17, p. 1015

b- J. Barrau; J. Escudié; J. Satgé, *Chem. Rev.* (1990), **90**, 283

c- A. G. Brook, M. A. Brook, *Adv. Organomet. Chem.* (1996), **39**, 71.

d- K. M. Baines, W.G. Stibbs, *Adv. Organomet. Chem.* (1996), **39**, 275.

e- T. Müller, W. Ziehe, N. Auner, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, S. Patai, Z. Rappoport, Eds.; Wiley: New York, (1998), vol.2, part 2, chapitre 16, p. 857.

f- J. Escudié, C. Couret, H. Ranaivonjatovo, *Coord. Chem. Rev.* (1998), **178-180**, 565.

g- J. Escudié, H. Ranaivonjatovo, *Adv. Organomet. Chem.* (1999), **44**, 113.

h- M. Weidenbruch, *J. Organomet. Chem.* (2002), **646**, 39.

³ N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, *Chem. Ber.* (1981), **114**, 3518.

⁴ a- R. D. Bush, C. M. Golino, D. N. Roark, L. H. Sommer, *J. Organomet. Chem.* (1973), **59**, C17.

b- A. G. Brook, S. S. Hu, A. K. Saxena, A. J. Lough, *Organometallics* (1991), **10**, 2758.

⁵ F. Meiners, D. Haase, R. Koch, W. Saak, M. Weidenbruch, *Organometallics* (2002), **21**, 3990.

Parmi les rares germènes isolés, $\text{Mes}_2\text{Ge}=\text{CR}_2$ **1** est extrêmement intéressant par sa structure unique (géométrie plane autour du germanium, raccourcissement important de la double liaison par rapport à la liaison simple et surtout conjugaison avec le groupement fluorénylidène).

Il nous a donc semblé intéressant d'étudier la réactivité de ce germène avec des nitriles ayant différentes structures.

- des nitriles possédant un hydrogène en α de la triple liaison.
- un nitrile ne possédant pas d'hydrogène en α de la triple liaison.
- un nitrile substitué par un groupe aromatique.

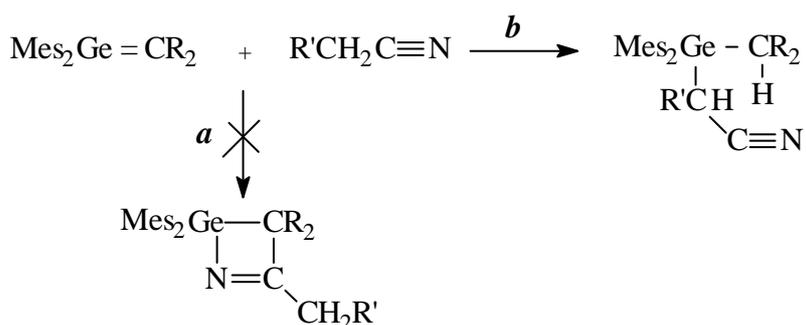
II- Action des nitriles sur **1**

A) Nitrile possédant un hydrogène en α de la triple liaison: Action de l'acétonitrile :

Nous avons étudié des nitriles $\text{R}'\text{CH}_2\text{-CN}$ où le groupe R' présente des effets stériques et électroniques variables.

Nous pouvons nous attendre à deux types de réaction :

- une cycloaddition [2+2] de la double liaison $\text{Ge}=\text{C}$ sur la triple liaison $\text{C}\equiv\text{N}$ (voie **a**).
- une réaction avec l'hydrogène acide en α de l'insaturation (voie **b**) : en fait c'est cette dernière réaction que nous observons.

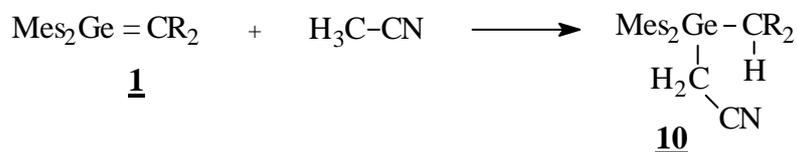


Ces réactions se produisent à température ambiante en solution dans l'éther pour conduire de façon quantitative aux α -cyanogermanes; elles sont régiosélectives avec formation exclusive des groupements attendus $\text{GeCH(R)C}\equiv\text{N}$, ce qui s'explique par la forte polarité de la double liaison $\text{Ge}^{\delta+}=\text{C}^{\delta-}$ et par le caractère basique du germène **1**.

* Les réactions que nous avons effectuées sont détaillées ci-dessous:

a- Acétonitrile

L'action de l'acétonitrile conduit au 2-germyl éthane nitrile **10** dont la structure a été élucidée par les méthodes usuelles de spectroscopie.



En RMN ^1H , on relève un signal à 1.64 ppm correspondant à $\text{NC}-\text{CH}_2-\text{Ge}$; en outre, en RMN ^{13}C , le signal de $\text{H}_2\text{C}-\text{Ge}$ apparaît à champ fort vers 6.18 ppm; ce blindage est vraisemblablement provoqué par l'effet du germanium.

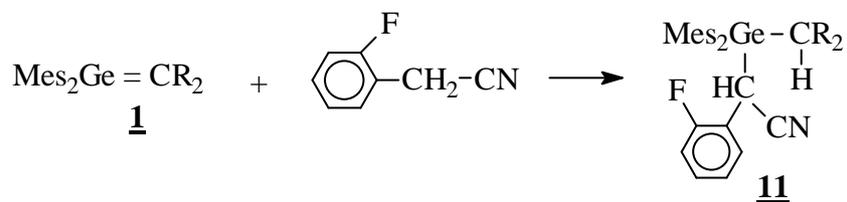
Par ailleurs, sur le spectre IR de **10**, nous notons en particulier la présence d'une bande de vibration de valence $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ à 2232 cm^{-1} .

Cette réaction est totalement régiosélective avec le H fixé sur le carbone et l'entité CH_2-CN sur le germanium. Nous n'avons pas observé le dérivé $\text{Mes}_2\text{Ge}(\text{H})-\text{CR}_2-\text{CH}_2\text{CN}$ qui proviendrait de l'addition inverse. Ce dernier serait facilement mis en évidence en IR par une bande $\text{Ge}-\text{H}$ à 2100 cm^{-1} , et en RMN ^{13}C : en effet, dans la séquence J-modulée on observerait la présence d'un carbone quaternaire (le CR_2) au lieu d'un carbone tertiaire (le CHR_2).

D'autre part, la spectrométrie de masse est une preuve supplémentaire de la régiosélectivité puisqu'on voit un fragment $\text{Mes}_2\text{Ge}-\text{CH}_2\text{CN}$, démontrant que CH_2CN est bien fixé sur le germanium.

b- 2-fluorophényl acétonitrile:

Nous avons confronté **1** au 2-fluorophényl acétonitrile. La réaction est immédiate comme le montre la décoloration de la solution du germène. La présence du fluor doit certainement augmenter le caractère acide du CH_2 .



11 est obtenu avec un excellent rendement sous forme de poudre blanche; il a été caractérisé clairement par RMN ^1H qui montre 4 signaux pour les méthyles ortho et para des groupes mésityles diastéréotopes en raison de la présence d'un carbone asymétrique.

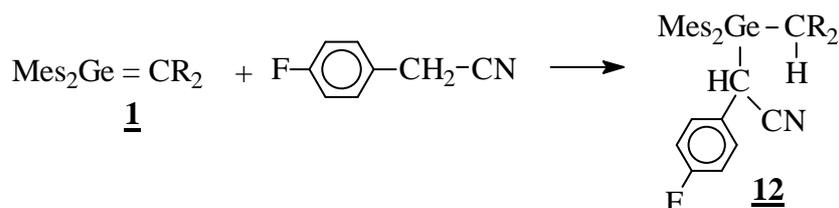
On note sur le spectre RMN ^{13}C la présence d'un doublet à 23.57 ppm ($^3J_{\text{CF}} = 11.3 \text{ Hz}$) attribué au HC-Ge; cette attribution peut être faite facilement grâce au couplage avec le fluor.

Avec le signal pointé à -39 ppm en RMN ^{19}F et les données spectrales IR et de spectrométrie de masse, nous avons confirmé la structure du produit **11**.

c- 4-fluorophényl acétonitrile:

Dans les mêmes conditions opératoires que précédemment (II- 2), nous avons ajouté le 4-fluorophényl acétonitrile à une solution du germène: après 12 h d'agitation à température ambiante, nous avons obtenu un solide que nous avons purifié par recristallisation dans l'éther.

12 présente une bonne stabilité à l'air: il est retrouvé inchangé en solution dans l'éther après plusieurs semaines à 20°C.

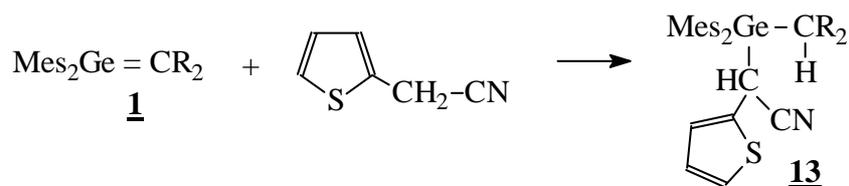


L'attribution des signaux aux divers atomes d'hydrogène du dérivé **12** a été faite par comparaison avec le spectre du produit d'addition précédent; cependant, on note l'absence du couplage du H de CHCN avec le fluor en position para et par conséquent le signal du CH-CN résonne sous forme d'un singulet à 4.70 ppm.

Le composé **12** est obtenu avec un excellent rendement. Les données physico-chimiques prouvent sans ambiguïté sa structure.

d- 2-thienylacétonitrile:

Tout comme le groupement phényle, le caractère aromatique du thiophène exerce un effet inductif et mésomère attractif sur le CH₂ et augmente son activité.



Cette réaction est régiospécifique et conduit au composé **13** attendu. Parmi les facteurs susceptibles d'expliquer cette régiospécificité est la différence d'électronégativité entre le germanium et le carbone qui joue sans doute un rôle déterminant.

En RMN ^1H , et de façon tout à fait identique aux phénylacétonitriles précédents, nous remarquons la non équivalence des groupements mésityles due à la présence d'un centre asymétrique.

La bande à 2223 cm^{-1} observée en IR correspondant à $\text{C}\equiv\text{N}$ est dans la zone habituelle pour de tels dérivés.

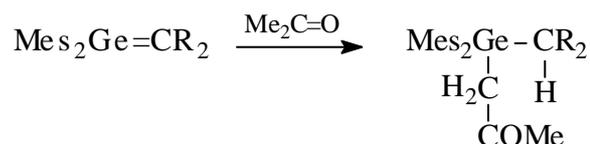
De plus, en RMN ^{13}C , la présence du signal de $\text{C}\equiv\text{N}$ à 97.54 ppm montre que la fonction nitrile a bien été encore préservée dans cette réaction, ce qui exclut toute formation de cycle à quatre chaînons.

L'action des nitriles possédant un H en α de la triple liaison sur le germène **1** correspond à ce qui a été observé précédemment avec des réactifs à hydrogène faiblement acide. Ainsi les additions électrophiles des composés AH (AH : alcools, eau, thiols, imines à liaison NH) sur la double liaison $\text{Ge}=\text{C}$ de **1** ont été bien étudiées et conduisent aux adduits correspondants $\text{Mes}_2\text{Ge}(\text{A})\text{C}(\text{H})\text{R}_2$.⁶

Rappelons, dans le même domaine, un autre exemple décrit dans la littérature⁷ concernant les réactifs protoniques. Il s'agit de la réaction du germène **1** avec l'acétone où le CH s'additionne sur la $\text{Ge}=\text{C}$:

⁶ M. Lazraq, J. Escudié, C. Couret, J. Satgé, M. Soufiaoui, *Organometallics*, (1991), **10**, 1140.

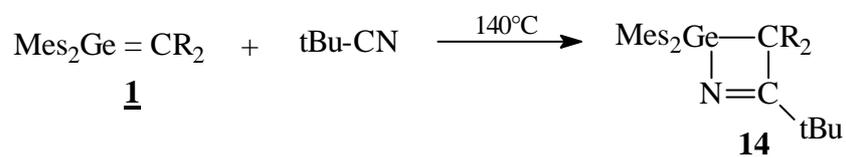
⁷ M. Lazraq,; C. Couret, J. Escudié, J. Satgé, M. Dräger, *Organometallics*, (1991), **10**, 1771.



B) Alkynitriles sans H en α de la triple liaison: 2,2-diméthylpropane nitrile

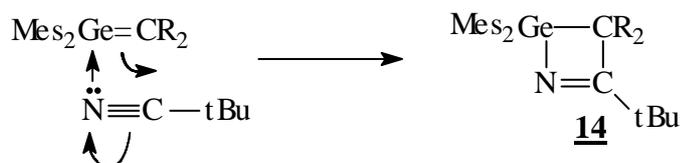
Aucune réaction de nitrile ne possédant pas d'hydrogène en α de l'insaturation vis-à-vis de métalla-alcènes ni même de la plupart des espèces doublement liées comportant un atome lourd n'a été décrite dans la littérature.

Par contre le germène **1** réagit avec le tert-butylnitril après un chauffage à 140°C dans un tube scellé pendant 15 heures pour conduire à la germazétine **14**:



Nous avons observé une réaction de cycloaddition [2+2] régiospécifique avec l'azote lié au germanium. Cette régiospécificité peut là aussi être expliquée par la polarité des liaisons $\delta^+\text{Ge}=\text{C}^{\delta-}$, $\delta^+\text{C}\equiv\text{N}^{\delta-}$.

On peut penser que la première étape de cette réaction est l'attaque nucléophile de l'azote du tert-butylnitrile sur le germanium, suivie de la cyclisation. Notons en effet que ces complexations sont très faciles puisque le germène **1** forme très facilement un complexe avec l'oxygène de l'éther éthylique en solution.

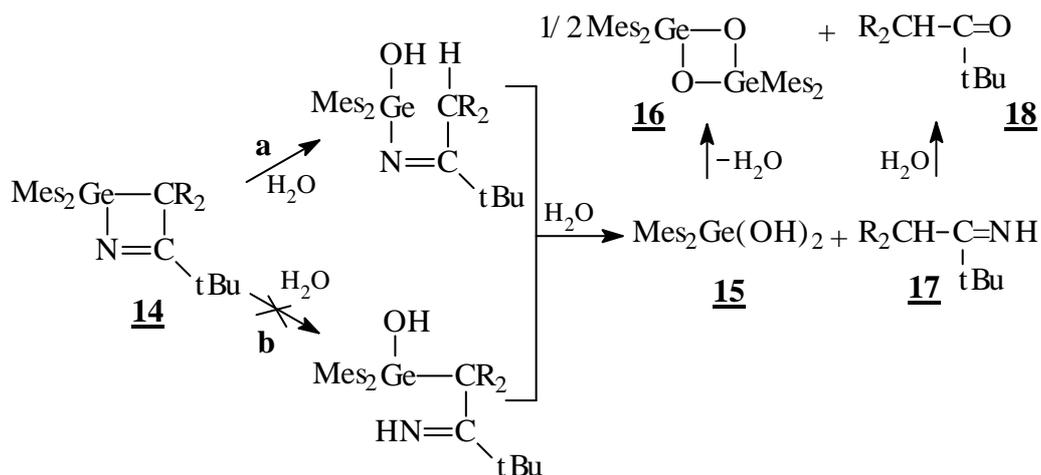


La structure de **14** a été mise en évidence par RMN ($\delta^{13}\text{C}$ du C=N : 198.41 ppm); on note également que le carbone spiranique du groupe CR_2 résonne à champ plus faible qu'attendu (73.71 ppm) probablement en raison de la tension du cycle à quatre chaîons.

En RMN ^1H , les signaux des groupes méthyles ortho résonnent sous forme d'un signal très large; en raison de l'encombrement stérique la rotation de ces groupes est très lente. Par contre les méthyles para donnent normalement un signal bien résolu.

A priori étant donné que la liaison Ge-N est normalement très hydrolysable, c'est cette dernière qui devrait se rompre en premier; mais ensuite la liaison Ge-C, normalement inerte vis-à-vis de l'hydrolyse, ne devrait pas être clivée.

On peut donc postuler qu'en raison de l'énorme tension de cycle, ce dernier étant très déformé avec une liaison Ge-C de l'ordre probablement de 2Å et une C=N de 1.20Å, c'est la liaison Ge-C qui est très fragilisée et qui est clivée en premier, ce qui constitue un résultat inattendu.



Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction d'hydrolyse, on observe la formation du dihydroxygermane **15**⁸ puis sa décomposition en digermoxane **16** probablement formé par couplage des deux molécules de Mes₂Ge(OH)₂⁹ avec perte d'une molécule d'eau.

⁸ a- M. S. Samuel, M. C. Jennings, K. M. Baines, *J. Organomet. Chem.* (2001), **636**, 130.

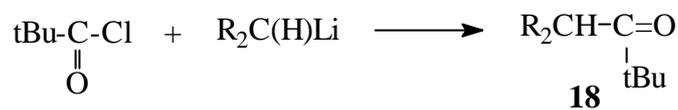
b- F. El Baz, M. Rivière-Baudet, C. Chazalotte, H. Gornitzka, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, (2000), **163**, 121.

c- M. Rivière-Baudet, F. El Baz, J. Satgé, A. Khallaayoun, M. Ahra, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, (1996), **112**, 203.

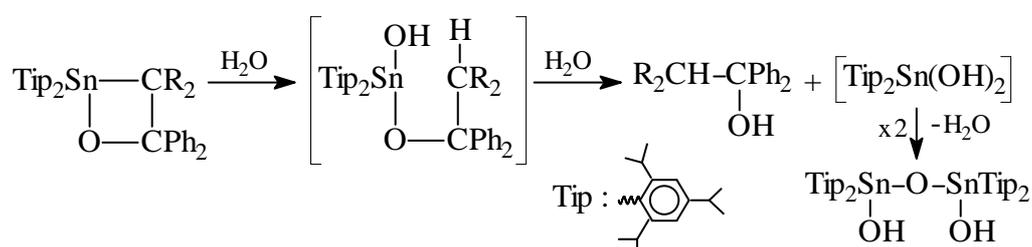
⁹ G. Duverneuil, P. Mazerolles, E. Perrier, *Appl. Organomet. Chem.* (1994), **8**, 119.

Parallèlement, il se forme l'imine intermédiaire **17**, qui par hydrolyse conduit à la cétone **18**.

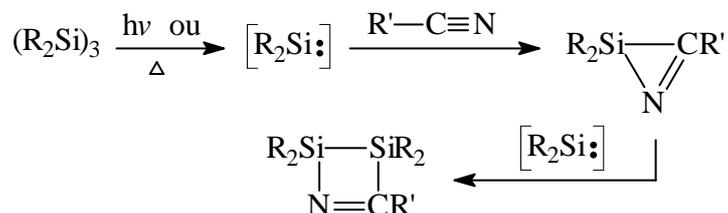
Afin de confirmer sa structure, la fluorényl(tert-butyl)cétone **18** a été synthétisée par une voie indépendante ^{10a}:



Notons qu'une réaction d'hydrolyse similaire a eu lieu avec un stannaoxétane ¹¹:



Des 1-aza-2,3-disilacyclobutènes ^{10b,c}, de structure un peu similaire à **14** mais avec deux atomes lourds du groupe 14 ont été obtenus par thermolyse ou photolyse de cyclotrisilanes (R₂Si)₃ en présence de nitriles : bien que formellement le produit d'une cycloaddition [2+2] entre le disilane R₂Si=SiR₂ et le nitrile, les auteurs pensent plutôt que ces réactions impliquent le passage par un cycle à 3 chaînons azasila-cyclopropène suivie d'une expansion de cycle par insertion d'un second silylène :



¹⁰a- C. Y. Meyers; A. P. Wahner, S. K. Manohar, S. E. Carr, R. Chan-Yu-King, P. D. Robinson, *Acta Cryst.* (1991), **C47**, 1236.

b- M. Weidenbruch, F. Meiners, W. Saak, *Can. J. Chem.*, (2000), **78**, 1469.

c- J. Belzner, H. Ihmels, M. Noltemeyer, *Tetrahedron Lett.* (1995), **36**, 8187.

¹¹ A. Kandri Rodi, G. Anselme, H. Ranaivonjatovo, J. Escudié, *Chem. Heterocycl. Compd.*, (1999), **8**, 1098.

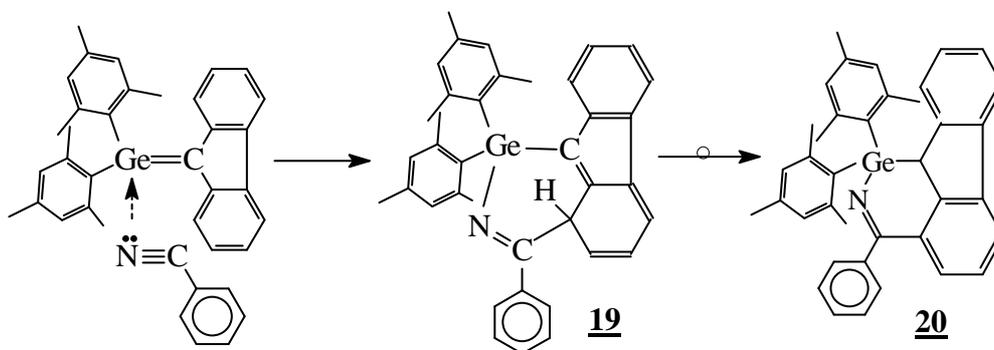
C) Nitriles aromatiques: benzonitrile:

1- Synthèse

Nous avons étudié l'action de plusieurs nitriles tels que l'acétonitrile ou le tert-butyle nitrile sur le germène **1**. Nous avons commencé par l'étude des nitriles possédant un H en α de la fonction CN et des alkylnitriles dépourvus de H en α , car il était en effet intéressant de déterminer dans chaque cas, quelle était la réaction prépondérante: "cycloaddition [2+2] ou réaction avec l'hydrogène relativement acide en α de la fonction $C\equiv N$ ". Il nous a donc semblé intéressant d'étudier la réactivité de **1** avec un autre type de nitrile, à savoir un nitrile aromatique tel que le benzonitrile.

Plusieurs types de réaction pouvaient être envisagés, notamment une réaction de cycloaddition [2+2] comme avec $tBuC\equiv N$, ou une réaction de cycloaddition [2+4] entre la double liaison $Ge=C$ et le système $N\equiv C-C=C$ impliquant le cycle aromatique Ph.

En fait nous avons observé une réaction tout à fait différente qui donne le cycle à 6 chaînons **20 dont la structure est prouvée par une détermination aux rayons X.**

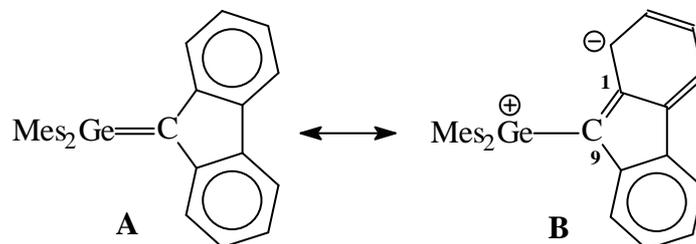


La première étape de cette réaction est probablement la formation initiale de **19** par une cycloaddition [2+4] entre la triple liaison CN et le système diénique $Ge=C-C=C$ de **1**, suivie d'une réaromatisation initiée par un réarrangement sigmatropique-1,3 de H. **Ce mécanisme séduisant permet d'expliquer la formation de l'hétérocycle ayant cet enchaînement d'atomes.**

Cette réactivité diénique de **1** peut être expliquée à la fois par sa forme cisoïde et par la conjugaison qui existe entre la double liaison $Ge=C$ et le système fluorénylidène. Cette

conjugaison a été mise en évidence par rayons X, qui montrent un raccourcissement net de la liaison C₉-C₁.

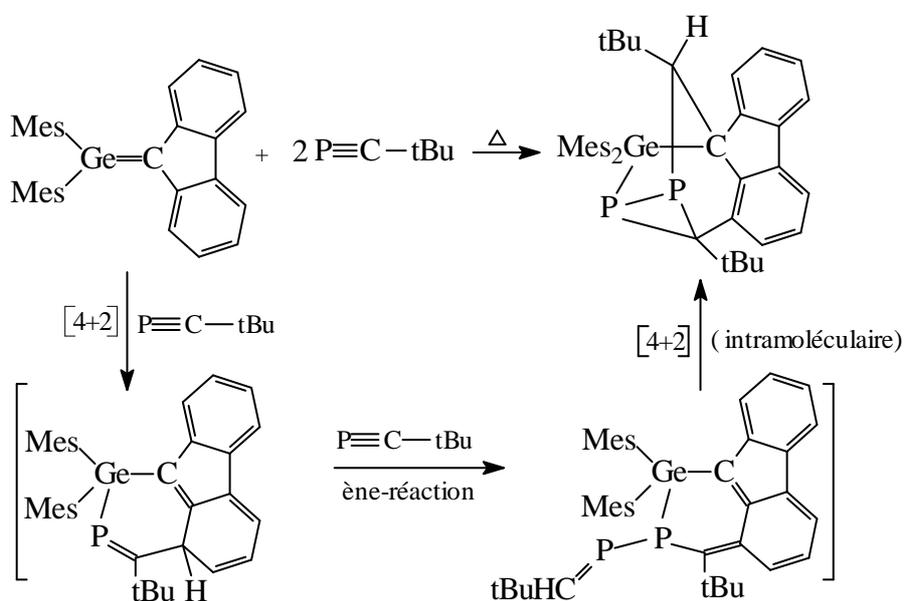
Le germène **1** présente une polarité de la double liaison $\delta^+ \text{Ge}=\text{C}^{\delta-}$ bien marquée; il peut donc être écrit sous les deux forme limites **A** et **B**:



La forme **B** est probablement favorisée en raison de la très importante stabilisation de l'anion fluorénylidène due à une forte conjugaison.

Comme PhCN est considéré comme un pauvre diénophile, l'excellent rendement pour la formation de **20** à température ambiante prouve une fois de plus la grande réactivité de **1**. Notons en effet que les réactions de Diels-Alder avec des nitriles nécessitent souvent des températures de plus de 200°C¹².

La réactivité diénique de **1**, rappelle un exemple décrit dans la littérature⁷ avec tBuC≡P, dérivé possédant lui aussi une triple liaison :



⁷ M. Lazraq,; C. Couret, J. Escudié, J. Satgé, M. Dräger, *Organometallics*, (1991), **10**, 1771.

¹² J. Hamer, 1,4-cycloaddition reactions, Academic Press, New York, (1967), 97.

Le mécanisme conduisant au produit final implique dans un premier temps une réaction de Diels-Alder dans laquelle le germène réagit comme un 1,3-diène avec la participation d'une des liaisons carbone-carbone du groupement fluorénylidène. Cette cycloaddition est suivie par une ène-réaction sur une seconde molécule de tBu-C≡P; la dernière étape consistant en une Diels-Alder [4+2] intramoléculaire ⁷.

2- Caractérisation du composé 20

20 a été isolé pur par recristallisation dans le pentane sous forme de cristaux blancs et a été identifié par ses données physico-chimiques.

En RMN ¹H, on observe un signal à champ faible (4.55 ppm) correspondant à un H sur le carbone 9 du groupe CR₂. En raison de la présence d'un carbone asymétrique, les 2 groupes mésityles sont inéquivalents,

d'où 2 singulets à 6.43 et 6.81 ppm pour les protons aromatiques et 4 signaux pour les méthyles (2 para et 2 ortho) comme attendu, on note d'autre part que l'un des signaux Me-ortho est très large, prouvant la rotation très lente en raison de l'encombrement stérique.

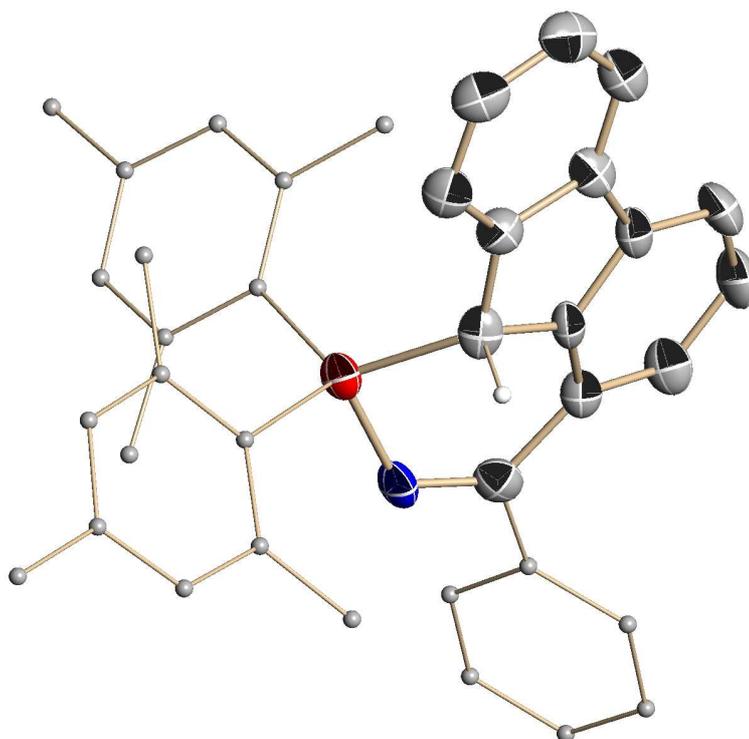
L'intégration des sept signaux CR₂ correspond à 7 protons au lieu de 8 dans les autres cas, ce qui prouve la cyclisation avec l'un des carbones de ce groupe fluorényle.

En RMN ¹³C, on relève un signal à 171 ppm caractéristique d'un C=N. En IR la bande à 1556 cm⁻¹ correspond à la vibration de valence ν(C=N).

⁷ M. Lazraq.; C. Couret, J. Escudié, J. Satgé, M. Dräger, *Organometallics*, (1991), **10**, 1771.

3- Etude cristallographique et détermination de la structure de 20

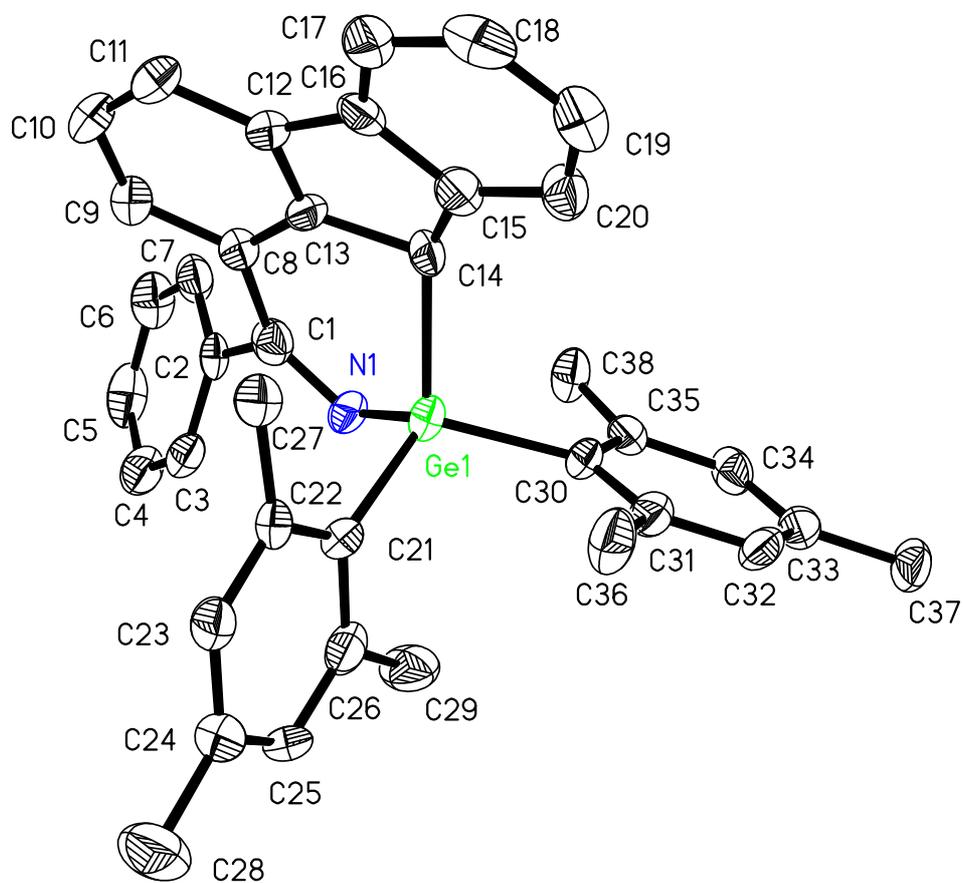
Bien que pour 20 la RMN donne des informations importantes et permet de déterminer la structure du produit obtenu, une étude par rayons X a été nécessaire pour la confirmer.



Représentation PLUTO de 20

La figure ORTEP est présentée ci près et les conditions de mesure, avec les caractéristiques de la maille cristalline dans le tableau 1.

Le tableau 2 résume les principales longueurs de liaisons ainsi que quelques angles de liaisons. Les valeurs obtenues correspondent à celles trouvées dans la littérature.



Représentation ORTEP de 20 sous un angle différent

Tableau 1 : Données physiques et cristallographiques et conditions de mesure pour la dihydroazagermaisoquinoléine 20

Formule empirique	C ₃₈ H ₃₅ Ge N (20)
Masse moléculaire (g)	578.26
Dimension du cristal (mm ³)	0.05 x 0.1 x 0.4 mm
Température (K)	193(2)
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	P2(1)/c
a (Å)	11.701(3)
b	15.722(4)
c	6.171(4)
α (°)	90
β	91.083(4)
γ	90
Volume de la cellule (Å ³)	2974.3(12)
Z	4
Densité (calc) (Mg/m ³)	1.291
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	1.057
F(000)	1208
Angle de diffraction 2θ (°)	5.19 à 23.25
Intervalle d'indexés	-12 ≤ h ≤ 12, -8 ≤ k ≤ 17, -17 ≤ l ≤ 17
Réflexions collectées	11756
Réflexions indépendantes	4208 (R _{int} = 0.1054)
Correction d'absorption	Semi empirique
Max. et min de transmission	1.000000 et 0.298027
Données / contraintes / paramètres	4208 / 0 / 367
Indice final R [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0488, wR ₂ = 0.0797
Indice R (toutes les données)	R ₁ = 0.1234, wR ₂ = 0.0972
Δρ finale (min/max) (e/Å ³)	-0.412 / 0.683

Tableau 2 : Longueurs de liaison (Å), angles de liaisons (°) de 20:

(En gras sont notées les longueurs de liaisons et les angles dans le cycle à 6 chaînons germanié)

Longueurs de liaisons

Ge(1)-N(1)	1.855(4)	Ge(1)-C(21)	1.964(5)
Ge(1)-C(30)	1.979(4)	Ge(1)-C(14)	1.990(5)
N(1)-C(1)	1.306(6)	C(1)-C(8)	1.496(7)
C(1)-C(2)	1.497(6)	C(8)-C(13)	1.395(6)
C(8)-C(9)	1.417(6)	C(12)-C(13)	1.398(6)
C(13)-C(14)	1.516(6)	C(14)-C(15)	1.497(7)

Angles de liaisons

N(1)-Ge(1)-C(21)	101.16(19)	N(1)-Ge(1)-C(30)	111.19(17)
C(21)-Ge(1)-C(30)	112.6(2)	N(1)-Ge(1)-C(14)	98.74(19)
C(21)-Ge(1)-C(14)	125.5(2)	C(30)-Ge(1)-C(14)	106.2(2)
C(1)-N(1)-Ge(1)	122.8(3)	N(1)-C(1)-C(8)	124.5(4)
N(1)-C(1)-C(2)	116.9(4)	C(8)-C(1)-C(2)	118.5(4)
C(13)-C(8)-C(9)	115.9(5)	C(13)-C(8)-C(1)	121.4(4)
C(9)-C(8)-C(1)	122.1(5)	C(8)-C(13)-C(12)	122.3(4)
C(8)-C(13)-C(14)	127.5(4)	C(15)-C(14)-C(13)	103.4(4)
C(15)-C(14)-Ge(1)	127.2(4)	C(13)-C(14)-Ge(1)	106.3(3)
C(22)-C(21)-Ge(1)	124.8(4)	C(26)-C(21)-Ge(1)	117.1(4)

Conclusion

En fonction des réactifs qui lui sont confrontés, le germène 1 peut réagir comme base (cas des nitriles avec un H en α du $C\equiv N$), comme un réactif dipolaire 1,2 (cas de nitriles sans H en α de l'insaturation $C\equiv N$) et comme un hétérodiène; conduisant à des cycloadditions [2+4] avec des nitriles aromatiques.

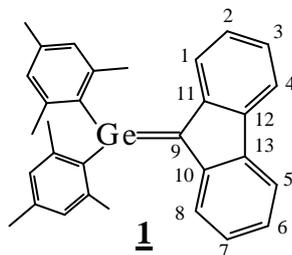
Donc, grâce à la variété de ses réactions, le germène 1 confirme son fort potentiel en synthèse organométallique. Il permet en particulier l'accès à des hétérocycles de structure inédite difficilement accessible par des voies classiques.

La présence du métal dans un squelette hétérocyclique a pour conséquence une meilleure stabilité thermique, une augmentation de l'activité catalytique et une amélioration des propriétés de conductivité.

La richesse offerte par cette chimie nous a donc incité à étendre l'étude de la réactivité de 1 à de nombreux réactifs insaturés tel que les cumulènes.

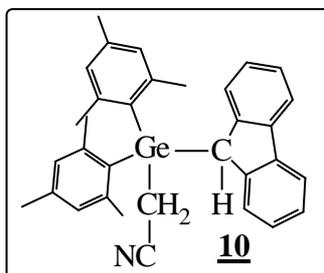
Partie expérimentale

I - ACTION DES NITRILES SUR



Action de l'acétonitrile sur 1

A 0.50 g (1 mmol) du germène **1** en solution dans 15 ml d'éther, est ajouté lentement par seringue 0.04 g d'acétonitrile (1 mmol) à la température ambiante. La solution devient immédiatement rouge. Après 3 heures d'agitation, le milieu réactionnel prend une coloration verte et n'évolue plus. LiF est éliminé par filtration et les solvants sous vide. La recristallisation du résidu à -20°C dans le pentane donne 0.46 g de cristaux blancs de **10** (Rdt. 90%).



P.F.: 142-143°C

RMN ^1H (CDCl_3): δ 1.64 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$); 2.11 (s, 12H, o-Me); 2.27 (s, 6H, p-Me); 5.10 (s, 1H, CHR_2); 6.81 (s, 4H, CH_{ar} (Mes)); 7.15 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2H, H de C_1C_8 ou C_4C_5); 7.18 et 7.35 (2t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2 x 2H, H de C_2C_7 et C_3C_6); 7.83 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2H, H de C_4C_5 ou C_1C_8).

RMN ^{13}C (CDCl_3): 6.19 (CH_2); 20.92 (p-Me); 24.20 (o-Me); 43.81 (CHR_2); 119.43 ($\text{C}\equiv\text{N}$); 119.76 (C_4 et C_5); 125.12, 126.68 et 126.68 (C_{1-3} , C_{6-8}); 129.69 (CH_{ar} (Mes)); 133.35, 139.13, 140.74, 142.64 et 143.55 ($\text{C}=\text{C}$ (Mes et CR_2)).

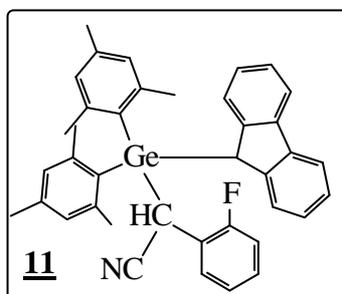
IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2232 \text{ cm}^{-1}$.

SM (IE, m/z, %): 517 (M, 1); 477 (M - $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$, 3); 352 ($\text{Mes}_2\text{GeCH}_2\text{C}\equiv\text{N}$, 75); 311 (Mes_2Ge - 1, 15); 192 (MesGe - 1, 20); 165 (CHR_2 , 100).

Analyse élémentaire : $\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{GeN}$ % calculé : C, 76.78; H, 6.44
% trouvé : C, 77.02; H, 6.55

Action du 2-fluorophénylacétonitrile:

Le 2-fluorophénylacétonitrile (0.42 g, 3.15 mmol) est ajouté goutte à goutte à une solution orangée de $\text{Mes}_2\text{Ge}=\text{CR}_2$ (1.5 g, 3.15 mmol) dans 15 ml d'éther à -30°C . Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 6 heures à la température ambiante et la coloration du milieu réactionnel passe lentement de l'orange au jaune clair. Après évaporation du solvant sous vide **11** est recristallisé dans le pentane sous forme de cristaux blancs (1.77 g, Rdt. 92%).



P.F: 145°C

RMN ^1H (CDCl_3): δ 1.69 et 2.03 (2s, 2 x 6H, o-Me); 2.10 et 2.23 (2s, 2 x 3H, p-Me); 4.96 (s, 1H, $\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$); 5.11 (s, 1H, CHR_2); 6.39 et 6.68 (2s, 2 x 2H, $\text{CH}_{\text{ar.}}\text{Mes}$); 6.69-8.15 (m, 12H, CH ($\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$, CR_2)).

RMN ^{13}C (CDCl_3): 20.71 et 20.86 (p-Me); 23.57 (d, $^3\text{J}_{\text{CF}} = 1.1 \text{ Hz}$, $\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$); 24.38 et 24.90 (o-Me); 46.67 (d, $^5\text{J}_{\text{CF}} = 1.5 \text{ Hz}$, CHR_2); 114.90 (d, $^2\text{J}_{\text{CF}} = 21.9 \text{ Hz}$, $\text{CH}=\text{CF}$); 119.75 et 119.76 (C_4 et C_5); 121.96 (d, $^2\text{J}_{\text{CF}} = 15.1 \text{ Hz}$, C_{ipso} de $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$); 122.26 ($\text{C}\equiv\text{N}$); 124.27 (d, $^4\text{J}_{\text{CF}} = 3.3 \text{ Hz}$, p-C de

C₆H₄F); 124.68, 124.81, 124.94, 126.04, 126.21, 126.36, 128.65 et 129.48 (C₁₋₃, C₆₋₈, m-C (Mes)); 128.39 (d, ³J_{CF} = 8.3 Hz, m-C de C₆H₄F); 131.00

(d, ³J_{CF} = 3.5 Hz, m-C de C₆H₄F); 130.92, 132.81, 138.16, 138.71, 141.29, 141.58, 142.78, 143.42, 143.69 et 144.43 (ipso-, m- et p-C des Mes, C₁₀₋₁₃); 159.67 (d, ¹J_{CF} = 244.5 Hz, CF);

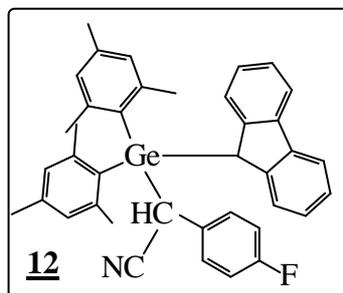
RMN ¹⁹F (CDCl₃): -39.0 ppm

SM (IE, m/z, %): 477 (Mes₂GeCHR₂, 2); 446 (M - CHR₂, 4); 312 (Mes₂Ge, 4); 192 (MesGe - 1, 33); 165 (CHR₂, 100); 134 (o-F-C₆H₄CHC≡N, 13); 119 (Mes, 12).

Analyse élémentaire : C₃₉H₃₆FGeN % calculé : C, 76.75; H, 5.95
% trouvé : C, 76.51; H, 6.05

Action du 4-fluorophénylacétonitrile:

Le 4-fluorophénylacétonitrile (0.56 g, 4.20 mmol) est ajouté lentement à une solution de germène (2.00 g, 4.20 mmol) dans 20 ml d'éther; maintenu sous agitation pendant 12 heures le mélange réactionnel devient jaune. Les solvants sont évaporés et le résidu est repris au pentane. La recristallisation a permis l'obtention de 2.20 g de cristaux blancs de **12** (Rdt. 86%).



P.F: 248°C

RMN ^1H (CDCl_3): δ 1.78 et 1.85 (2s, 2 x 6H, o-Me); 2.15 et 2.20 (2s, 2 x 3H, p-Me); 4.70 (s, 1H, CH-C \equiv N); 5.18 (s, 1H, CHR $_2$); 6.48 et 6.60 (2s, 2 x 2H, CH $_{\text{ar}}$.Mes); 6.82-8.01 (m, 12H, CH $_{\text{ar}}$ (C $_6$ H $_4$ F et CR $_2$)).

RMN ^{13}C (CDCl_3): 20.78 et 20.82 (p-Me); 24.79 et 24.98 (o-Me); 29.2 (C $\text{HC}\equiv\text{N}$); 45.84 (CHR $_2$); 115.36 (d, $^2\text{J}_{\text{CF}}$: 21.1 Hz, C H-CF); 119.97 et 120.00 (C $_4$ C $_5$); 122.66 (C $\equiv\text{N}$); 124.32, 124.82, 125.84, 125.91, 126.18, 129.01, 129.37, 129.69 et 129.79 (m-CH (Mes), C $_{1-3}$, C $_{6-8}$, o-C de C $_6$ H $_4$ F); 130.03, 131.40, 131.80, 138.54, 138.72, 141.45, 142.98, 143.23, 143.91 et 144.15 (ipso-, o- et p-C des Mes, C $_{10-13}$, ipso-C de C $_6$ H $_4$ F); 161.78 (d, $^1\text{J}_{\text{CF}}$: 246.0 Hz, CF).

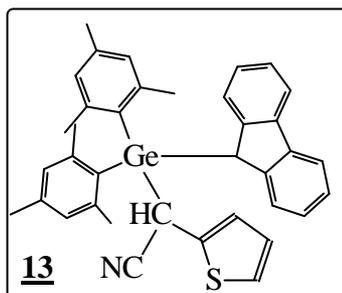
RMN ^{19}F (CDCl_3): -39.9 ppm

SM (IE, m/z, %): 477 (Mes $_2$ GeCHR $_2$, 46); 446 (M - CHR $_2$, 45); 312 (Mes $_2$ Ge, 14); 192 (MesGe - 1, 48); 165 (CHR $_2$, 100).

Analyse élémentaire : C $_{39}$ H $_{36}$ FGeN % calculé : C, 76.75; H, 5.95
% trouvé : C, 77.01; H, 5.80

*Action du 2-thiophénylacétonitrile sur **1***

Dans un bicol de 50 ml purgé à l'argon on introduit 0.50 g de Mes $_2$ Ge(F)C(H)R $_2$ (1 mmol) dans 20 ml d'éther anhydre. On ajoute ensuite tBuLi (0.6 ml, 1.7 M dans le pentane) à -78°C; on laisse revenir le mélange réactionnel à la température ambiante puis on introduit à l'aide d'une seringue 0.124 g de 2-thiophénylacétonitrile (1 mmol). Au bout de 2 heures d'agitation le mélange est devenu rose foncé. Après évaporation des solvants, la recristallisation du produit résiduel dans le pentane permet d'obtenir 0.47g de cristaux roses de **13** (Rdt. 79%).



P.F.: 254-255°C

RMN ¹H (CDCl₃): δ 1.76 et 1.96 (2s, 2 x 6H, o-Me); 2.14 et 2.21 (2s, 2 x 3H, p-Me); 4.91 (s, 1H, CHR₂); 5.31 (s, 1H, CH-C≡N); 6.46 et 6.64 (2s, 2 x 2H, CH_{ar} (Mes)); 6.50-8.01 (m, 11H, (C₄H₃S et CR₂)).

RMN ¹³C (CDCl₃): 20.85 (CHC≡N); 20.94 et 24.47 (p-Me); 25.06 et 25.32 (o-Me); 46.19 (CHR₂); 97.54 (C≡N); 119.94 et 120.23 (C₄C₅); 121.83 (CSCH); 123.95, 124.45, 124.77, 126.04, 126.12, 126.41, 127.25 et 127.64 (CH_{ar} (CR₂ et C₄H₃S)); 129.01 et 129.50 (m-CH (Mes)); 131.11, 135.02, 138.47, 138.74, 141.40, 143.13, 143.55, 143.96 et 144.31 (C₁₀₋₁₃, ipso-, o- et p-C des Mes).

IR (KBr): ν (C≡N) = 2222.7 cm⁻¹

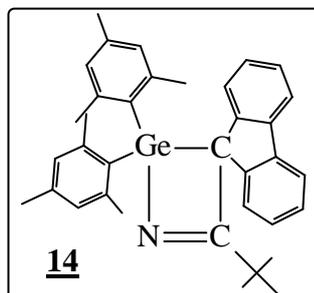
SM (IE, m/z, %): 477 (Mes₂GeCHR₂, 2); 434 (M - CHR₂, 22); 312 (Mes₂Ge, 10); 192 (MesGe - 1, 41); 165 (R₂CH, 100).

Analyse élémentaire :C₃₇H₃₅GeNS % calculé : C, 74.27; H, 5.90
% trouvé : C, 74.50; H, 6.02

Action de tBuCN

Le mélange composé du 2,2-diméthylpropane nitrile (0.18 g, 2.10 mmol), de germène **1** (1.00 g, 2.1 mmol) et de 10 ml d'éther est chauffé en tube scellé pendant 15 heures à 140°C.

Après élimination de LiF par filtration et des solvants sous vide, la recristallisation du produit résiduel dans le pentane permet d'obtenir 0.54 g de cristaux blancs de **14** (Rdt. 48%).



P.F.: 228°C

RMN ¹H (CDCl₃): δ 0.83 (s, 9H, tBu); 2.01 (s large, 12H, o-Me); 2.24 (s, 6H, p-Me); 6.75 (s, 4H, CH_{ar}Mes); 7.01 (d, ³J_{HH}: 7.6 Hz, 2H, H de C₁C₈ ou C₄C₅); 7.10 et 7.33 (2t, ³J_{HH}: 7.6 Hz, 2 x 2H, H de C₂C₇ et C₃C₆); 7.85 (d, ³J_{HH}: 7.6 Hz, 2H, H de C₄C₅ ou C₁C₈).

RMN ¹³C (CDCl₃): 20.98 (p-Me); 23.20 (o-Me); 28.68 (C(CH₃)₃); 42.79 (C(CH₃)₃); 73.77 (C_{R2}); 120.03 (C₄C₅); 123.80, 125.89 et 126.42 (C₁₋₃, C₆₋₈); 126.70 (m-CH (Mes)); 132.90 (ipso-C (Mes)); 138.30, 139.50, 143.39, et 144.38 (o- et p-C (Mes), C₁₀₋₁₃); 198.41 (C=N).

SM (IE, m/z, %): 559 (M⁺, 4); 502 (M - tBu, 2); 476 (Mes₂Ge=CR₂, 42); 440 (M - Mes, 2); 312 (Mes₂Ge, 100); 192 (MesGe - 1, 2); 165 (CHR₂, 16).

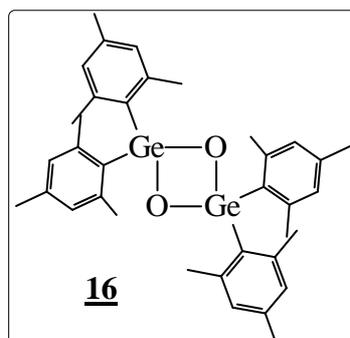
Analyse élémentaire : C₃₆H₃₉GeN % calculé : C, 77.45; H, 7.04
% trouvé : C, 77.21; H, 7.25

Hydrolyse de la germaazétine 14:

Une solution de 0.50 g (0.90 mmol) de **14** dans CDCl₃ est laissée dans un ballon pendant trois jours à la température ambiante. Une étude de RMN ¹H et ¹³C montre la

disparition de l'hétérocycle de départ et la formation du dihydroxygermane **15** et de l'imine **17**.

15 et **17** n'ont pas été isolés. Après deux semaines, l'analyse par RMN de cette solution montre la formation presque quantitative du tétramésityldigermoxane **16** et de la cétone $R_2C(H)C(tBu)=O$ **18**.



$(Mes_2Ge-O)_2$ **16** a été identifié par ses données RMN de la littérature ⁸.

RMN ¹H (C_6D_6): δ 2.06 (s, 12H, p-Me); 2.52 (s, 24H, o-Me); 6.63 (s, 8H, H_{ar} (Mes)).

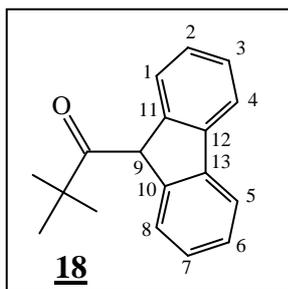
RMN ¹³C (C_6D_6) : 21.01 (p-Me); 23.09 (o-Me); 129.40 (m-C (Mes)); 135.21 (ipso-C); 139.33 (p-C (Mes)); 143.21 (o-C (Mes)).

⁸ a- M. S. Samuel, C. M. Jennings, K. M. Baines, *J. Organomet. Chem.*, (2001), **636**, 130.

b- F. El Baz, M. Rivière-Baudet, C. Chazalotte, H. Gornitzka, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, (2000), **163**, 121.

c- M. Rivière-Baudet, F. El Baz, J. Satgé, A. Khallaayoun, M. Ahra, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, (1996), **112**, 203.

La cétone **18** a également été identifiée par une synthèse indépendante ¹⁰.



RMN ^1H (CDCl_3): δ 1.28 (s, 9H, t-Bu); 5.38 (s, H-9); 7.26 (ddd, H-2(H-7), $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2H, H de C_2C_3 ou C_6C_7 , $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 2H, H de C_1C_2 ou C_7C_8 , $^3J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 2H, H de C_2C_4 ou C_5C_7); 7.36 (d, H-1(H-8), $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 2H, H de C_1C_2 ou C_7C_8); 7.38 (t, H-3(H-6), $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2H, H de C_2C_3 ou C_6C_7 , $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2H, H de C_3C_4 ou C_5C_6); 7.76 (d, H-4(H-5), $J = 7.5$ Hz, 2H, H de C_3C_4 ou C_5C_6).

RMN ^{13}C (CDCl_3): 26.57 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$); 45.64 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$); 57.11 ($\underline{\text{C}}\text{HR}_2$); 120.36 (C_4C_5); 124.43, 127.32 et 127.81 ($\text{C}_{1-3, 6-8}$); 142.38 et 143.60 (C_{10-13}); 213.18 ($\text{C}=\text{O}$).

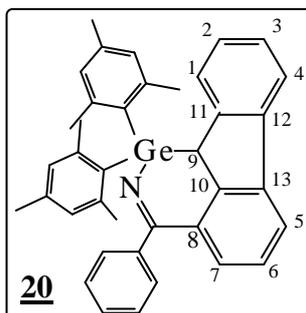
SM (IE, m/z, %): 250 (M^+ , 10); 192 ($\text{M} - \text{tBu} - 1, 3$); 165 (CHR_2 , 30);
57 (tBu, 100).

Action du benzonitrile sur le germène 1:

Le benzonitrile (0.21 g, 2.02 mmol) distillé est ajouté lentement à une solution équimoléculaire de germène $\text{Mes}_2\text{Ge}=\text{CR}_2$ (préparée comme précédemment) dans 20 ml d'éther à -78°C ; le milieu réactionnel prend une coloration jaune clair après une nuit d'agitation à la température ambiante. Porté au reflux de l'éther pendant 2 heures, aucun changement de couleur n'a été observé. LiF a été éliminé par filtration et les solvants évacués sous pression réduite.

¹⁰ C. Y. Meyers, A. P. Wahner, S. K. Manohar, S. E. Carr, R. Chen-Yu-King, P. D. Robinson, *Acta Cryst.*, (1991), **C47**, 1236.

La recristallisation du résidu à -20°C dans le pentane, permet d'obtenir 0.91 g de cristaux blancs de **20** (Rdt. 78%).



P.F : 200-201 $^{\circ}\text{C}$

RMN ^1H (C_6D_6): δ 1.85 (s, 3H, p-Me); 1.97 (s large, 6H, o-Me); 2.15 (s, 3H, p-Me); 2.52 (s, 6H, o-Me); 4.55 (s, 1H, CH-Ge); 6.43 et 6.81 (2s, 2 x 2H, CH_{ar} (Mes)); 7.10-7.29 (m, 7H, m- et p- CH_{ar} C_6H_5 et 4H de CR_2); 7.51, 7.71 et 7.81 (3d, $^3\text{J}_{\text{HH}}$: 7.6 Hz, 3 x 1H, 3H de CR_2); 7.88-7.92 (m, 2H, o-H de C_6H_5).

RMN ^{13}C (C_6D_6): 20.42 et 20.75 (p-Me); 22.80 et 24.68 (o-Me); 41.25 ($\underline{\text{C}}\text{HR}_2$); 120.43 et 121.20 (C_4C_5); 124.44, 125.95, 126.37, 126.90, 127.36 (C_{1-3} , C_{6-8}); 127.68, 128.00, 128.52, 129.08 et 129.81 (m-CH (Mes), o- et m-CH de Ph); 129.16 (p-CH de Ph); 129.81, 135.47, 136.05, 138.55, 138.75, 141.15, 141.20, 141.96, 142.25, 143.25, 143.99 et 145.47 (ipso-C de Ph, ipso-, o- et p-C des Mes, C_1 et C_{10-13}); 171.35 (C=N).

IR (KBr): ν (C=N): 1556 cm^{-1}

SM (IE, m/z, %): 579 (M^+ , 9); 460 (M - Mes, 3); 341 (M - 2Mes, 7); 311 (Mes_2Ge - 1, 100); 267 (M - Mes_2Ge , 18); 190 (M - Mes_2Ge - Ph, 17); 119 (Mes, 8); 105 (PhCN, 5).

Analyse élémentaire : $\text{C}_{38}\text{H}_{35}\text{GeN}$ % calculé : C, 78.93; H, 6.10
% trouvé : C, 78.75; H, 6.05

Chapitre IV

LES GERMESES SOURCES D'HÉTÉROCYCLES ORGANOMETALLIQUES

La chimie hétérocyclique est l'une des branches de la chimie organique la plus étudiée. C'est un domaine très exploré; en effet, de très nombreuses études chimiques publiées traitent d'une façon ou d'une autre des systèmes hétérocycliques. Beaucoup de composés naturels connus sont hétérocycliques et une proportion très importante de médicaments contient des hétérocycles ¹.

L'engouement des recherches pour ce domaine s'explique par son caractère appliqué dans divers secteurs tels que l'environnement, la santé, l'agriculture et l'industrie ^{2,3}.

La découverte des hétérocycles et de leur intérêt biologique a stimulé d'énormes efforts afin de moduler et d'optimiser le profil pharmacologique de ces substances. De nombreux travaux se sont donc orientés vers la synthèse d'analogues de ces composés en se basant sur des modifications structurales et des modalités de substitution diverses.

Au cours de ce chapitre, nous décrivons la réactivité du germène 1 vis-à-vis de dérivés bifonctionnels; de nombreux hétérocycles organométalliques tels que des germaoxétanes, des germathiétanes et des germatriazolines ont été préparés avec de hauts rendements via des réactions de cycloaddition dipolaire-1,2 et 1,3:

Les mécanismes réactionnels et l'étude structurale aux rayons X de certains de ces dérivés seront discutés.

¹ A. Lespagnol, Chimie des médicaments, (1974), 3 volumes.

Eds: Entreprise Moderne d'Édition, Technique et Documentation, Paris.

² a- N. Trivedi, S. J. Asthana, J. Indian., *J. Pharm.*, (1991), **28**, 105.

b-N. Argund, L. V. G. Hariprassard, V. Reddy, G. R. Indian, *J. Pharm. Sci.*, (1993), **55**, 1.

³ J. Eric, M. Kantorowski, J. Kurth, *J. Org. Chem.*, (1997), **62**, 6797.

I- Action des cumulènes sur le germène 1

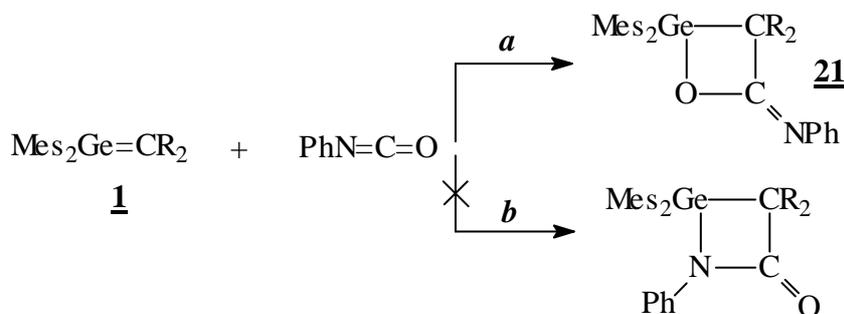
La synthèse des composés organogermaniés a commencé dès le siècle dernier. Ces composés ont généralement été un centre d'intérêt pour toute une communauté de scientifiques opérant dans différents domaines (chimie, physique, matériaux, médecine ...).

La présence du métal dans un squelette hétérocyclique a pour conséquence une meilleure stabilité thermique, une augmentation de l'activité catalytique et une amélioration des propriétés de conductivité. Par contre, la connaissance des mécanismes réactionnels n'est encore que très limitée quelquefois à cause de leur fragilité vis-à-vis de l'air, de l'humidité et de l'analyse des intermédiaires transitoires.

La richesse offerte par cette chimie nous a donc incité à étendre l'étude de la réactivité de 1 à de nombreux réactifs insaturés.

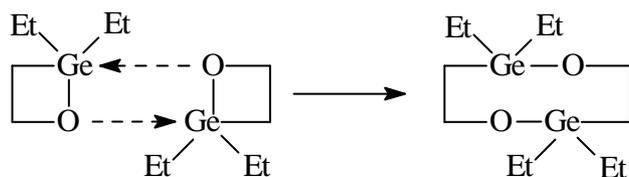
1- Action de l'isocyanate PhN=C=O :

Dans l'action de l'isocyanate de phényle sur le germène 1, nous pouvons nous attendre à plusieurs types de réactions, les plus probables étant des cycloadditions [2+2] entre la double liaison Ge=C et les doubles liaisons C=O et C=N. En fonction des polarités respectives $\text{Ge}^{\delta+}=\text{C}^{\delta-}$ et $\text{PhN}^{\delta-}=\text{C}^{\delta+}=\text{O}^{\delta-}$, les cycloadditions possibles étaient donc selon les voies *a* et *b*.



En fait, $\text{Ph-N}=\text{C}=\text{O}$ réagit à température ambiante avec le germène $\text{Mes}_2\text{Ge}=\text{CR}_2$ 1 pour conduire quantitativement et régiosélectivement au germaoxétane 21 selon une réaction de cycloaddition [2+2] :

La première étape de cette réaction est probablement l'attaque nucléophile de l'oxygène sur le germanium suivie de la cycloaddition. La formation d'une liaison Ge-O forte (86 kcal/mole) plutôt que d'une liaison Ge-N beaucoup plus faible



Hydrolyse de **21**

La structure de **21** a également été prouvée par voie chimique. Ainsi, en solution dans un solvant non rigoureusement sec, **21** subit une réaction d'hydrolyse. Cette dernière est lente et peut être facilement suivie à différents stades par RMN ^1H et ^{13}C .

Les produits finaux sont le digermoxane $(\text{Mes}_2\text{GeO})_2$ et l'amide $\text{R}_2\text{CH-CO-NHPh}$. A priori deux voies d'accès sont possibles

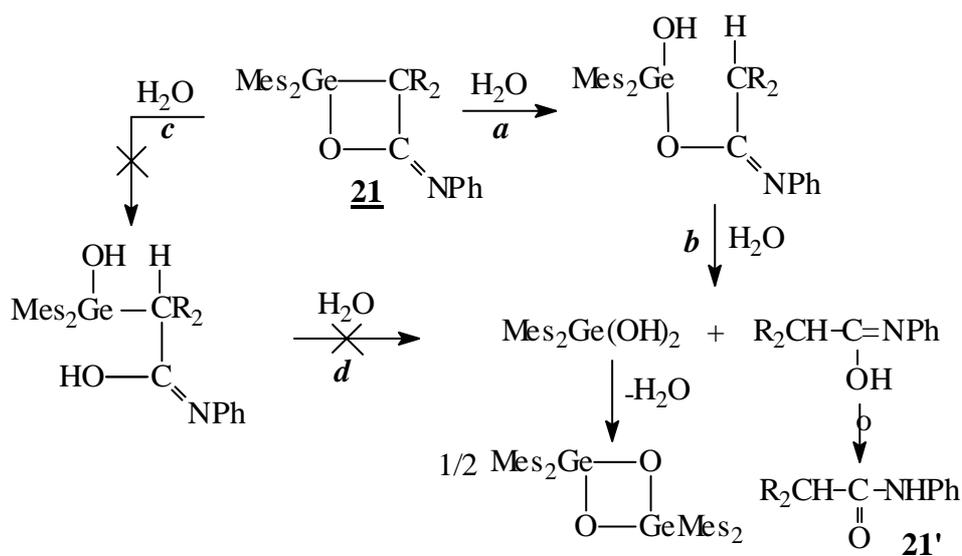
- Voie *a* (clivage préliminaire de la liaison Ge-C) suivie de voie *b* (clivage de la liaison Ge-O)
- Voie *c* (clivage préliminaire de la liaison Ge-O) suivie de voie *d* (clivage de la liaison Ge-C).

En fait le clivage de liaisons $\text{R}_3\text{Ge-CHR}_2$ acycliques par l'eau n'a jamais été observé alors que celui de liaisons Ge-O est bien connu.

On peut donc penser que le processus d'hydrolyse se fait suivant les étapes *a* et *b*. Le facile clivage de la liaison Ge-C dans ce cas peut sans doute s'expliquer par la forte tension du cycle à 4 chaînons.

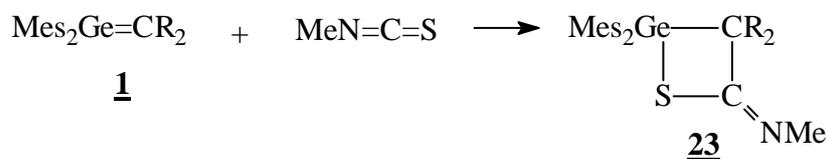
Le digermoxane a été caractérisé par ses données de la littérature ^{4b} et l'amide **21'** par spectrométrie de masse et RMN ^1H (δ CH_{CHR_2} : 4.94 ppm) et ^{13}C (δ C=O: 201.96 ppm).

⁴ b- G. Duverneuil, P. Mazerolles, E. Perrier, *Appl. Organomet. Chem.* (1994), **8**, 119.

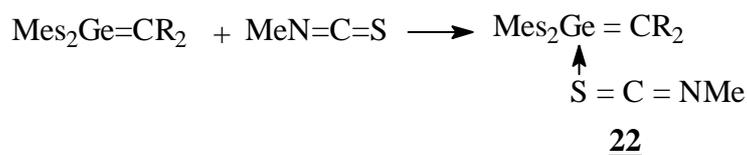


2- Action de l'isothiocyanate MeN=C=S :

Nous avons également observé une réaction de cycloaddition [2+2] régiosélective entre le germène **1** et l'isothiocyanate Me-N=C=S. Celle-ci a lieu à la température ambiante et conduit, avec un bon rendement au cyclo-adduit **23** :



Comme dans le cas de Ph-N=C=O, la première étape de cette réaction est probablement la formation du complexe **22** entre le germène et le dérivé thiocarbonylé :



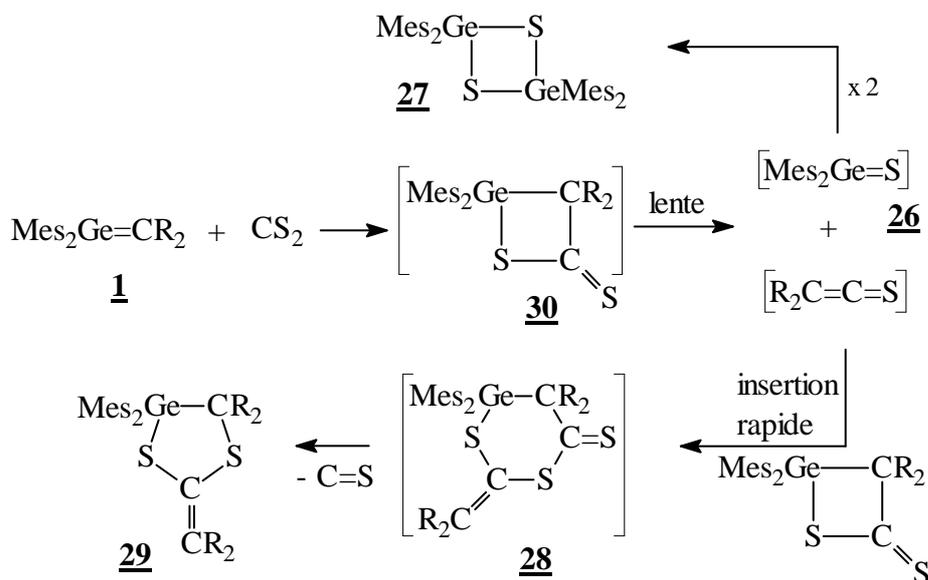
Dans ce cas également, la force motrice de la réaction est la forte énergie de liaison Ge-C (74.1 kcal/mole)^{4c}.

23 a été obtenu par recristallisation dans l'éther sous forme de cristaux blancs et a pu être identifié par RMN ($\delta^{13}\text{C}$ (C=N): 160.71 ppm), IR et par spectrométrie de masse.

^{4c} N. Tokitoh, R. Okazaki, *Acc. Chem. Res.*, (2000), **33**, 625.

3- Action du disulfure de carbone CS₂ :

Nous avons étudié l'action du disulfure de carbone sur **1** de manière à déterminer toutes les potentialités de ce dérivé à basse coordinence du germanium; cette réaction conduit au 2,4-digerma-1,3-dithiétane **27** et au dérivé **29**:



Il semble que la première étape de cette réaction soit la formation du cycle à 4 chaînons **30** selon une cycloaddition [2+2]. Ce dernier subit une réaction de décomposition [2+2], avec formation de la germathione **26** et du thiocétène. Celui-ci s'insère ensuite dans la liaison germanium-soufre du cycle **27** pour conduire au dérivé **28** puis au cycloadduit **29** par perte de C=S.

Quant à la germathione **26**, elle se dimérise pour conduire au digermadithiétane **27**. Rappelons en effet qu'il n'existe à l'heure actuelle que très peu de dérivés stables à double liaison $>\text{M}_{14}=\text{X}$ (M_{14} : Si, Ge, Sn; X : O, S, Se)^{5a, b, c, d}. Comme on l'a vu précédemment, l'encombrement stérique joue un rôle essentiel dans la stabilité de la double liaison; ce qui ne peut évidemment exister au niveau de l'oxygène et du soufre. Aussi il faut des groupes extrêmement volumineux, tels que Tbt (2,4,6-tribisylphényl (bisyl = (Me₃Si)₂CH)) qui forment une sorte de 'parapluie' autour du métal pour empêcher la dimérisation.

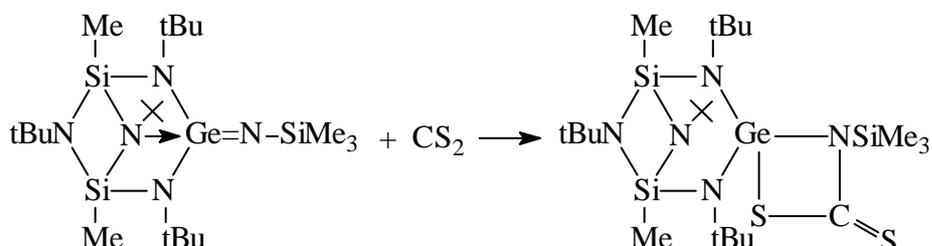
⁵ a- K. M. Baines, W. G. Stibbo, *Adv. Organomet. Chem.*, (1996), **39**, 275.

b- J. Escudié, H. Ranaivonjatovo, *Adv. Organomet. Chem.*, (1999), **44**, 114.

c- N. Tokitoh, T. Matsumoto, R. Okazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, (1999), **72**, 1665.

d- N. Tokitoh, R. Okazaki, *Adv. Organomet. Chem.*, (2001), **47**, 121.

A l'appui de cette hypothèse de mécanisme, citons la réaction de CS₂ avec une germamine conduisant à un cycle à 4 chaînons suivie d'une réaction de décomposition [2+2] avec formation d'une germathione stable et d'un isothiocyanate ^{5e}:



Par contre dans ce cas, en fonction des vitesses relatives des réactions et sans doute aussi de l'encombrement stérique dans le cycle à 4 chaînons; ce dernier ne réagit pas avec l'isothiocyanate.

Le digermadithiétane **27**, issu de la dimérisation de la germathione **26** et le cycloadduit **29** ont pu être séparés par cristallisation fractionnée dans le pentane et sont respectivement obtenus purs.

29 présente une excellente stabilité à la fois thermique et vis-à-vis de l'eau ou de l'oxygène : en solution dans l'éther pendant un mois, il ne subit aucune évolution. Son spectre de RMN ¹H présente un déplacement à champ très faible (9.33 ppm) pour H de CR₂ qui se trouve dans le cône de déblindage d'un mésityle, comme le montre la structure aux rayons X (voir vue ORTEP ci-après).

En ce qui concerne les groupements mésityles, nous observons un singulet à 1,98 ppm pour les deux méthyles para équivalents et un signal très large (rotation relativement bloquée) à 2.1 ppm pour les 4 méthyles ortho.

Le spectre de RMN ¹³C confirme la présence de deux groupes fluorénylidènes différents ce qui est en faveur de la structure proposée.

Les deux groupes fluorénylidènes peuvent être identifiés car celui lié au germanium est orthogonal au plan moyen du cycle à 5 chaînons GeCSCS rendant les protons H₁-H₈ équivalents avec les deux cycles aromatiques; on observe donc 2 doublets et 2 triplets dédoublés.

⁵ e- M. Veith, A. Detemple, *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, (1992), **65**, 17.

Par contre, dans l'autre groupe fluorénylidène, les protons H₁-H₈ sont différents sur les deux cycles aromatiques, certains étant du côté de Mes₂Ge et les autres du côté de CR₂. Ils résonnent donc sous la forme de 4 doublets et 4 triplets dédoublés avec une intégration moitié par rapport à celle de l'autre groupe CR₂.

L'absence d'un signal déblindé vers 230 ppm confirme le départ de C=S à partir de **28**. En effet, d'après la littérature les C=S résonnent vers 210-230 ppm; ainsi CH₃-C(S)S-CH₃ résonne à 234.1 ppm.

Le spectre de masse de **29** indique la présence d'un pic moléculaire m/z = 716 d'intensité relative 70%; les principaux fragments à m/z = 345 (80%) et m/z = 372 (40%) correspondant respectivement aux fragments [Mes₂Ge=S + 1] et [R₂C=C-S-CR₂].

D'un autre côté, la spectrométrie de masse du digermadithiétane **27** montre que le fragment le plus important correspond à la germathione Mes₂Ge=S + 1; il semble que la germathione arrache un hydrogène immédiatement après sa formation pour se stabiliser sous la forme [Mes₂GeSH]⁺. Le même phénomène a d'ailleurs été observé pour les germanone Mes₂Ge=O.

Etude structurale de **29** par diffractions de rayons X

Les données cristallographiques de **29** sont données dans le tableau 1 et une vue ORTEP dans la figure 1.

Le tableau 2 résume les principaux longueurs et angles de liaison qui correspondent aux valeurs normalement observées. Signalons seulement que les liaisons Ge-C (1.983 à 2.014 Å) sont un peu plus longues que les liaisons Ge-C classiques (1.95-1.97 Å) en raison de l'encombrement stérique.

La distance C₂C₃ (1.348(5) Å) montre bien qu'il s'agit d'une double liaison.

Dans le groupe fluorénylidène doublement lié, les liaisons C₃C₄ et C₃C₁₅ sont plus courtes d'environ 0.02 à 0.03 Å que les liaisons correspondantes C₁C₁₆ et C₁C₂₇ dans l'autre groupe; ceci est lié à la fois à la présence du carbone C₃ sp² alors que C₁ est sp³, mais également à la conjugaison entre la double liaison C₂C₃ et ce groupe fluorénylidène.

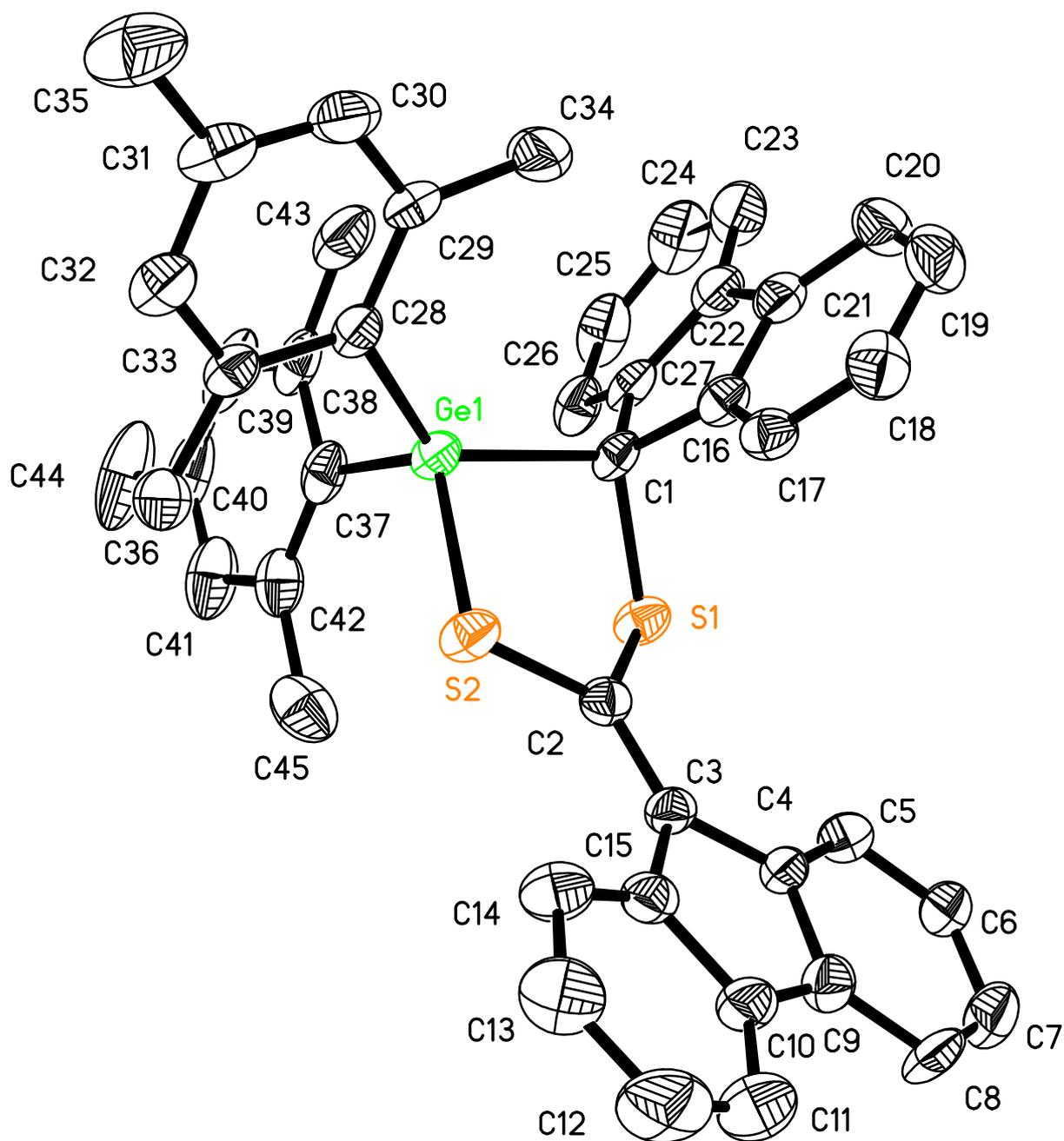


Figure 1
Vue ORTEP de 29

* Les ellipsoïdes sont tracés avec une probabilité de 50%.

* Les atomes d'hydrogène sont enlevés pour une meilleure clarté.

Tableau 1 : Données physiques et cristallographiques et conditions de mesurage pour le composé 29.

Formule empirique	C45 H38 Ge S2
Masse moléculaire (g)	715.46
Température (K)	193(2)
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	P2(1)2(1)2(1)
a, (Å)	9.4836(9)
b	17.9286(17)
c	20.9933(19)*
α , (°)	90
β	90
γ	90
Volume de la cellule Å ³	3569.4(6)
Nbre de composés par cellule Z	4
Densité Mg/m ³	1.331
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	1.007
F(000)	1488
Dimension du cristal mm ³	0.1 x 0.3 x 0.4
Angle de diffraction 2 θ	5.12 jusqu'au 24.70°
Intervalle d'indexés	-11<=h<=10,-21<=k<=18, -24<=l<=24
Réflexions collectées	18284
Réflexions indépendantes	6014 (R _{int} = 0.0624%)
Correction d'absorption	Semi empirique
Max. et min. de transmission	1.000000 et 0.684691
Données / contraintes / paramètres	6014 / 0 / 439
Indices final R [I>2 σ (I)]	R ₁ = 0.0440, wR ₂ = 0.0753
Indices R (toutes les données)	R ₁ = 0.0650, wR ₂ = 0.0812

Tableau 2 : longueurs de liaisons (Å) pour 29

Ge(1)-C(37)	1.983(4)
Ge(1)-C(28)	1.986(4)
Ge(1)-C(1)	2.014(4)
Ge(1)-S(2)	2.2549(11)
S(1)-C(2)	1.762(4)
S(1)-C(1)	1.832(4)
S(2)-C(2)	1.773(4)
C(1)-C(27)	1.516(5)
C(1)-C(16)	1.519(5)
C(2)-C(3)	1.348(5)
C(3)-C(15)	1.485(6)
C(3)-C(4)	1.500(5)

Angles de liaisons (deg.)

C(37)-Ge(1)-C(28)	110.60(16)
C(37)-Ge(1)-C(1)	107.46(16)
C(28)-Ge(1)-C(1)	126.89(16)
C(37)-Ge(1)-S(2)	118.15(13)
C(28)-Ge(1)-S(2)	100.06(11)
C(1)-Ge(1)-S(2)	93.05(11)
C(2)-S(1)-C(1)	101.68(18)
C(2)-S(2)-Ge(1)	100.15(13)
C(27)-C(1)-C(16)	103.0(3)
C(27)-C(1)-S(1)	107.3(3)
C(16)-C(1)-S(1)	111.8(2)
C(27)-C(1)-Ge(1)	115.4(2)
C(16)-C(1)-Ge(1)	116.5(2)
S(1)-C(1)-Ge(1)	102.75(18)
C(3)-C(2)-S(1)	122.2(3)
C(3)-C(2)-S(2)	122.2(3)
S(1)-C(2)-S(2)	115.6(2)

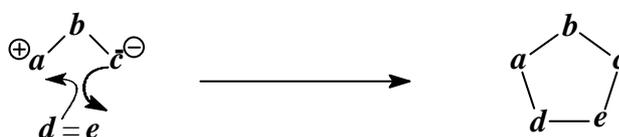
4- Action de l'azoture de phényle :

a- Généralités sur la cycloaddition dipolaire -1,3 :

L'une des méthodes la plus facile à mettre en œuvre et la plus générale de synthèse d'hétérocycles pentagonaux est la cycloaddition dipolaire -1,3.

Cette dernière a connu un essor considérable surtout à la suite des travaux de Huisgen^{6a}. Le point le plus controversé dans cette réaction est celui du mécanisme. En effet, Huisgen^{6b-10} a proposé dès 1963 un mécanisme concerté, dont la conséquence essentielle est la haute stéréosélectivité cis de ces cycloadditions. Firestone^{11,12} quant à lui, a proposé un mécanisme radicalaire, mais les recherches qui ont suivi penchent plutôt vers un mécanisme concerté¹³ qui semble aujourd'hui bien établi.

Selon la classification de Huisgen, un dipôle est une espèce **a-b-c**, où **a** est un centre possédant un sextet et portant une charge formelle positive, et **c** un centre anionique. Son approche d'un dipolarophile, possédant un système π à deux électrons, se fait dans deux plans parallèles, pour conduire après réhybridation du système et formation de nouvelles liaisons σ à un hétérocycle à cinq chaînons:



Le problème de l'orientation de la cycloaddition est particulièrement crucial.

^{6a} R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich, H. Knupfer, *Tetrahedron*, (1962), **17**, 3.

^b R. Huisgen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, (1963), **12**, 565.

⁷ R. Huisgen, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 3431.

⁸ R. Huisgen, *Helv. Chim. Acta*, (1967) **50**, 2421.

⁹ R. Huisgen, H. Knupfer, R. Sustmann, G. Wallbillich, *Chem. Ber.* (1967), **100**, 1580.

¹⁰ R. Huisgen, R. Sustmann, G. Wallbillich, V. Weberndorfer, J. S. Clovis, A. Eckell, *Chem. Ber.* (1967), **100**, 1593.

¹¹ R. A. Firestone, *J. Org. Chem.*, (1972), **37**, 2181.

¹² R. A. Firestone, *Tetrahedron*, (1976), **33**, 3009.

¹³ R. Huisgen, *J. Org. Chem.*, (1976), **41**, 403.

Cette orientation a été discutée d'abord en termes de compétition entre les effets stériques et les effets électroniques susceptibles de stabiliser différemment les états de transition des deux orientations ^{7, 14-19}.

Des travaux ultérieurs ont mis l'accent sur l'importance des facteurs orbitaux des entités en réaction, par application de la théorie de perturbation des orbitales frontières ²⁰. Ainsi, ces réactions de cycloaddition dipolaire -1,3 peuvent être classées en trois groupes:

- un groupe où les interactions dominantes sont entre HOMO (dipôle) et LUMO (dipolarophile).

- un groupe où les interactions dominantes sont entre LUMO (dipôle) et HOMO (dipolarophile).

- enfin, le troisième groupe où la réaction subit à la fois les interactions LUMO-HOMO et HOMO-LUMO. L'interaction prédominante est fonction de la nature du dipolarophile, du dipôle et des substituants qu'ils portent.

Cette approche apporte une compréhension plus rigoureuse du problème de la réactivité et de l'orientation dans ces réactions de cycloaddition ²¹⁻²⁴.

Cette voie d'accès aux hétérocycles pentagonaux est extrêmement riche, et la littérature rapporte un grand nombre de travaux qui lui sont consacrés.

⁷ R. Huisgen, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 3431.

¹⁴ J. Bastide, J. Lematre, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970), **10**, 3543.

¹⁵ A. C. Day, M. C. Whitting, *J. Chem. Soc.*, (C), (1966), 1719.

¹⁶ A. C. Day, R. N. Inwood, *J. Chem. Soc.*, (C), (1969), 1065.

¹⁷ R. Huisgen, *J. Org. Chem.*, (1968), **33**, 2291.

¹⁸ E. Stephan, L. Voquang, Y. Voquang, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972), 4781.

¹⁹ V. S. Zavgorodnyi, L. G. Sharanina, A. A. Petrov, *Zh. Obshch. Khim.*, (1968), **38**, 1146.

²⁰ R. Sustmann, *Tetrahedron Lett.*, (1971), 2717.

²¹ K. N. Houk, J. Sims, C. R. Watts, L. J. Luskus, *J. Am. Chem. Soc.*, (1973), **95**, 7301.

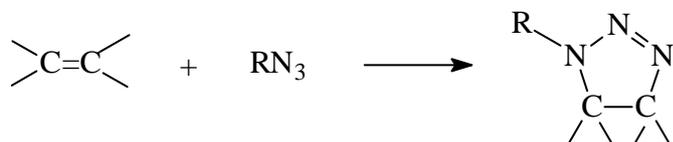
²² K. N. Houk, J. Sims, R. E. Duke, R. W. Strozier, J. K. George, *J. Am. Chem. Soc.*, (1973), **95**, 7287.

²³ J. Bastide, N. Elghandour, O. Henri-Rousseau, *Tetrahedron Lett.*, (1972), **44**, 4225.

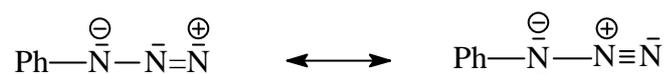
²⁴ R. Sustmann, H. Trill, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, (1972), **11**, 838.

Exemple de cycloaddition [2+3] entre l'azoture de phényle et un alcène

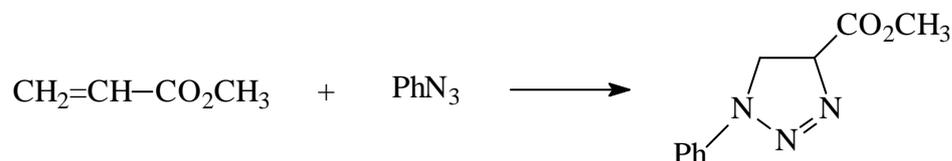
Les azotures s'additionnent sur les doubles liaisons carbone-carbone pour donner les cycles à 5 chaînons correspondants ²⁵



L'azoture de phényle peut être écrit sous la forme:

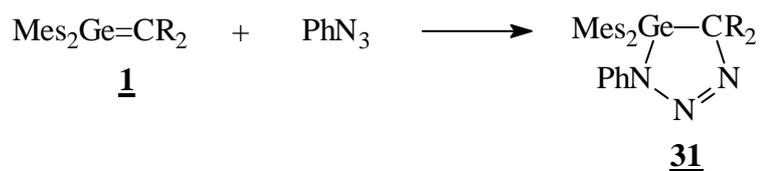


Huisgen et coll. ^{26a} ont obtenu une triazoline en effectuant l'action de l'azoture de phényle sur l'acrylate de méthyle:

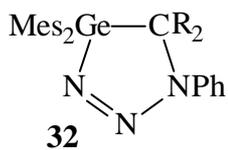


b- Action de l'azoture de phényle sur le germène 1

Pour notre part, nous avons confronté le germène 1 qui est un alcène organométallique à l'azoture de phényle; nous avons obtenu la 4-germa-1,2,3-triazoline 31 suite à une réaction régiospécifique:



En fait on n'a aucune preuve que c'est bien 31 qui se forme et non 32



²⁵ Pour une revue sur les cycloadditions dipolaires 1,3;

voir Padwa, «1,3-dipolar cycloadditions chemistry», 2 volumes wiley, New York, 1984.

²⁶ a - R. Huisgen, G. Szeimies, L. Mobius, *Ber.*, (1966), **99**, 4745.

L'analyse de RMN prouve qu'un seul dérivé s'est formé; l'intégration des signaux montrant qu'il comprend une molécule de PhN_3 et une de germène.

Deux cycloadduits étaient possibles: **31** et son isomère **32** pour lesquels les spectres de RMN ^1H et ^{13}C seraient identiques. Nous n'avons malheureusement pas pu isoler un monocristal de bonne qualité pour faire une étude structurale par rayons X, qui auraient tranché définitivement entre les deux possibilités.

Cependant, en fonction de la polarité respective du germène et de l'azoture, et des résultats de la littérature cités précédemment, nous pouvons postuler que l'adduit obtenu est **31**. Cela correspond également aux travaux de Wiberg^{26b,c} qui a obtenu et caractérisé des hétérocycles analogues par action d'azotures sur le germène et un silène transitoire.

Etant donnée l'inversion rapide de l'azote dans le cas de **31**, on n'observe en RMN ^1H qu'un seul signal pour les méthyles ortho et para des deux mésithyles équivalents.

Sur le spectre de RMN $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ en J modulée de **31**, on relève en particulier en plus des signaux correspondant aux méthyles des mésityles un signal déblindé à 86.27 ppm pour le carbone quaternaire aliphatique de CR_2 adjacent au double liaison $\text{N}=\text{N}$.

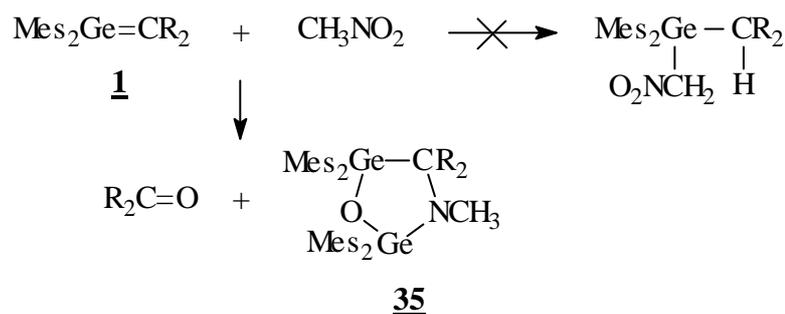
Les résultats exposés dans ce chapitre apparaissent intéressants car cette nouvelle classe de dérivés hétérocycliques organométalliques constitue un excellent précurseur de dérivés difficilement accessibles par d'autres voies et ouvre une chimie originale.

5- Action du nitrométhane sur **1**:

Lorsqu'on a fait réagir le nitrométhane sur le germène **1**, on s'attendait à une réaction similaire à celle obtenue dans le cas de l'acétonitrile (chapitre III); or, bien qu'il possède des hydrogènes mobiles en α de la double liaison $\text{N}=\text{O}$, le nitrométhane ne s'est pas conduit comme un réactif protonique :

²⁶ b- N. Wiberg, C. K. Kim, *Chem. Ber.*, (1987), **119**, 2980.

c- N. Wiberg, P. Karampatses, C. K. Kim, *Chem. Ber.*, (1987), **120**, 1203.



L'absence du signal CHR_2 en RMN ^1H confirme cette hypothèse.

Cette réaction conduit en fait au dérivé **35** et à la fluorénone, facilement caractérisée par RMN ^1H et surtout ^{13}C avec un signal caractéristique à 193.7 ppm correspondant au $\text{C}=\text{O}$.

*a- Caractérisation du composé **35***

Les résultats de RMN ^1H et ^{13}C , corrélés avec ceux de la spectrométrie de masse et l'analyse élémentaire, confirment la structure du cycloadduit **35** qui cristallise avec une molécule d'éther.

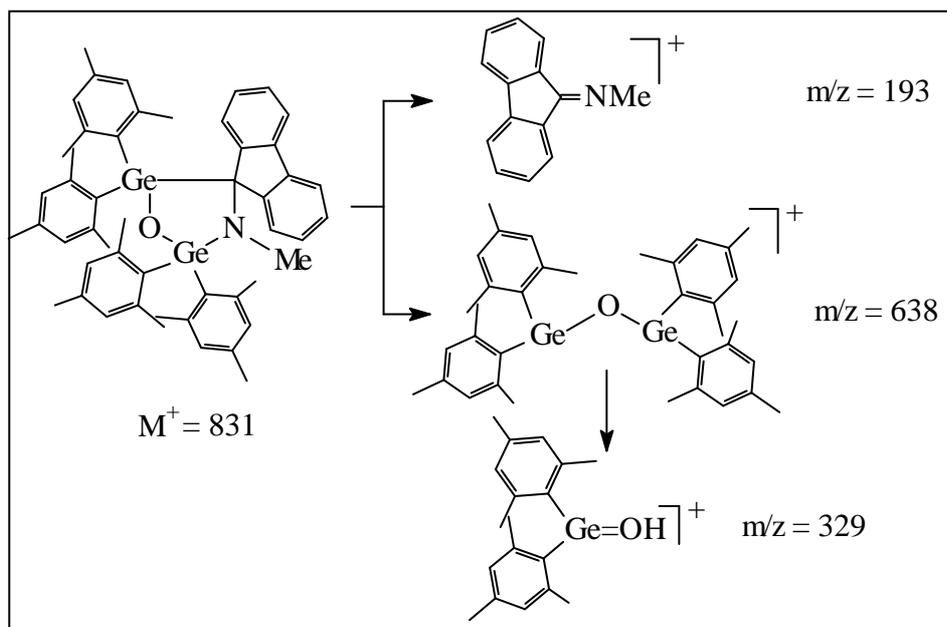
L'analyse du spectre de RMN ^1H réalisé à 250 MHz du composé **35**, montre :

- 4 mésityles inéquivalents deux à deux (4 signaux correspondant aux o- et p-Me des mésityles) et un CR_2 .
- un singulet du $\text{CH}_3\text{-N}$ intégrant 3H.

Sur le spectre de RMN ^{13}C {H} en J modulée au 300 MHz on observe :

- 4 signaux des o- et p-Me des 4 mésityles.
- un singulet à 31.82 ppm attribuable au N-CH_3 .
- Un signal à 78.34 ppm correspondant au CR_2 .
- 8 carbones insaturés à liaison CH équivalents 2 à 2 suite à l'inversion rapide de l'azote dans le cycle à 5 chaînons **35**; ces signaux correspondent bien sûr à la fois aux groupements mésityles et à CR_2 .

Le spectre de masse du composé **35** présente en plus du pic moléculaire M^+ , un fragment correspondant à l'une des coupures possibles [3+2]. Le pic $m/z = 329$ est issu selon le mécanisme suivant :

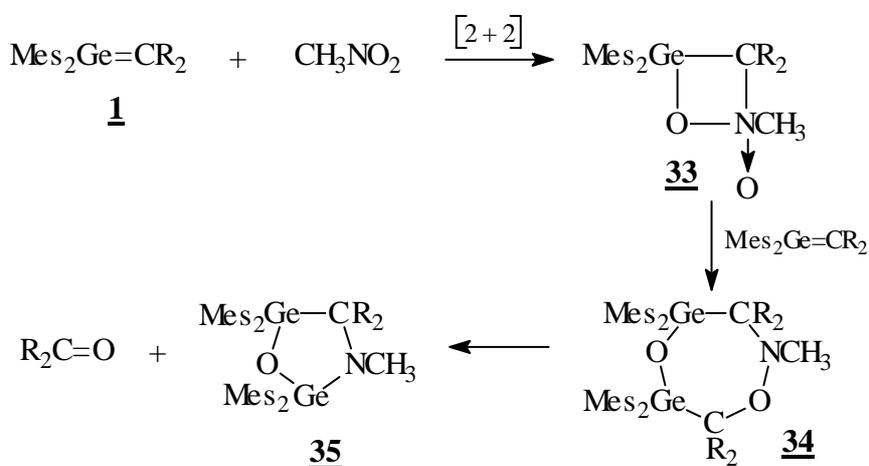


b- Mécanismes réactionnel proposés

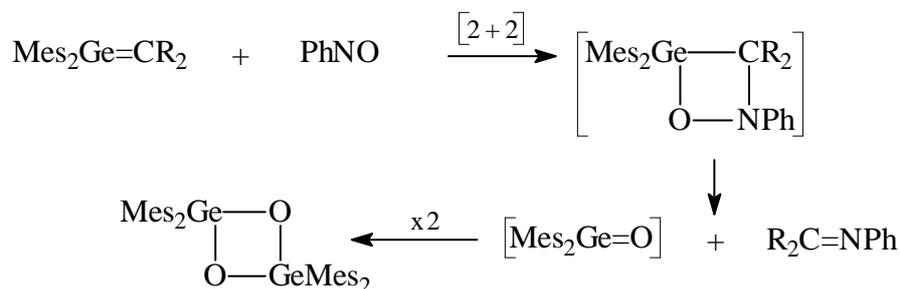
Deux voies semblent possibles pour la formation intermédiaire de l'hétérocycle à 7 chaînons **34** puis du cycloadduit **35**.

** Mécanisme 1*

On peut ainsi envisager comme première étape une complexation du germène suivie d'une cyclisation [2+2] conduisant au cycle à 4 chaînons intermédiaires **33**. Puis une réaction entre le germène et **33** donnerait l'hétérocycle à 7 Chaînons **34**. Ce dernier subirait ensuite une réaction de décomposition [7]→ [5+2] pour conduire au dérivé **35** par perte de la fluorénone R₂C=O:

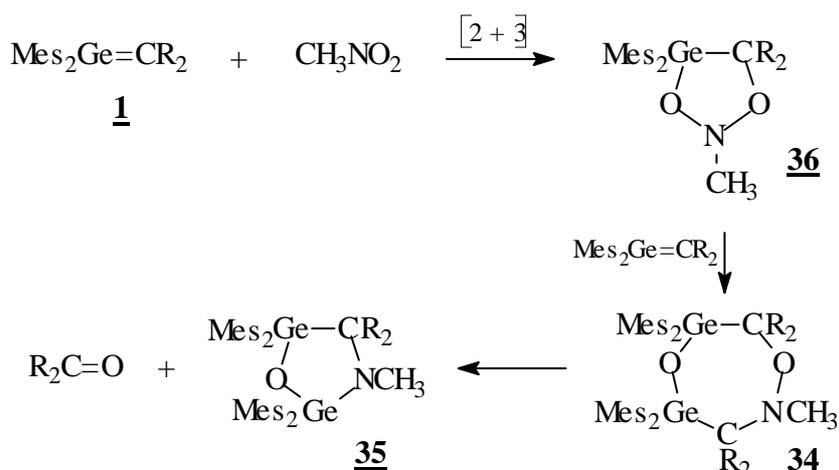


* Notons qu'une réaction similaire de cycloaddition [2+2] a été étudiée entre le germène **1** et le nitrosobenzène ²⁷:



* Mécanisme 2

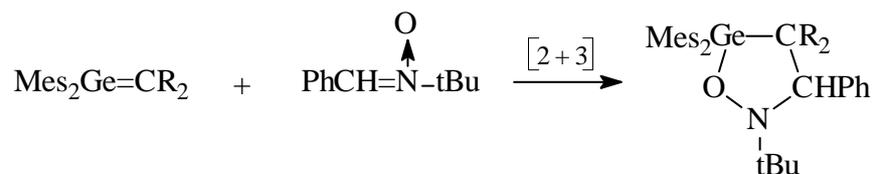
On peut aussi envisager une cycloaddition [2+3] entre le germène et le nitrométhane. Ce dernier peut en effet se comporter comme dipôle -1,3. L'insertion régiosélective d'un second équivalent de **1** dans le cycle à 5 chaînons **36** donnerait le cycle instable à 7 chaînons **34** qui par cycloréversion [7]→[5]+[2] conduirait au dérivé **35** et à la fluorénone.



Notons que l'action de la N-(tert-butyl)- α -phénylnitronne sur le germène **1**, a donné le produit de cycloaddition [2+3] ²⁸ correspondant, similaire à **36**:

²⁷ M. Lazraq, J. Escudié, C. Couret, J. Satgé, M. Soufiaoui, *Organometallics*, (1991) **10**, 1140.

²⁸ M. Lazraq, J. Escudié, C. Couret, J. Satgé, M. Soufiaoui, *J. Organomet. Chem.*, (1990), **397**, 1.



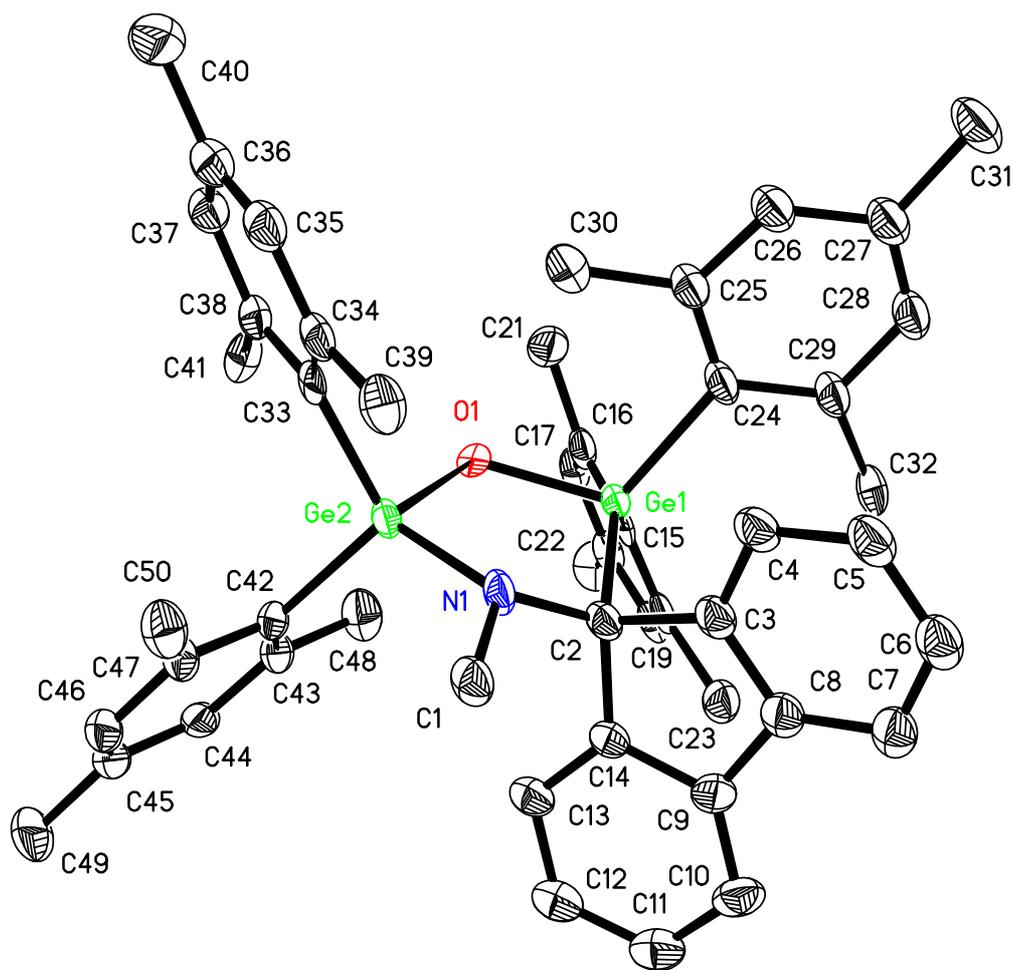
Ce mécanisme impliquerait pour la première fois l'insertion d'un germène dans un cycle instable à quatre ou à cinq chaînons.

A la vue de nos résultats et de ceux présentés dans la littérature, on voit que la double liaison Ge=C donne plusieurs types de cycloadditions avec les dérivés bifonctionnels; dans la suite de ce travail, nous envisageons d'approfondir l'étude de ces réactions (utilisation par exemple des cétones et esters conjugués) que nous n'avons pas eu le temps de développer au cours de cette thèse.

C- Structure de rayons X du cycloadduit 35

Les cristaux blancs du composé 35 sont thermiquement stables ainsi qu'à l'air et à l'humidité.

35 cristallise dans un système triclinique (groupe spatial P 1). Les ellipsoïdes sont tracés à une probabilité de 50%.



Vue ORTEP du composé 35

Tableau 3 : Données physiques et cristallographiques et conditions de mesurage pour le composé 35

Formule empirique	C ₂₅ H _{27.50} Ge N _{0.50} O _{0.50}
Masse moléculaire (g)	415.57
Température (K)	193(2)
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
a, (Å)	9.059(5)
b	11.760(6)
c	19.624(9)
α (°)	95.898(17)
β	97.581(13)
γ	91.707(12)
Volume de la cellule (Å ³)	2059.3(17)
Nbr de composé par cellule Z	4
Densité (calculée) Mg/m ³	1.340
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	1.498
F(000)	868
Dimension du cristal (mm ³)	0.2 x 0.3 x 0.5
Angle de diffraction 2θ	5.12 jusqu'au 21.96°
Intervalle d'indexés	-9<=h<=9, -12<=k<=12, 0<=l<=20
Réflexions collectées	6949
Réflexions indépendantes	6949 [R(int) = 0.0000]
Correction d'absorption	Semi empirique
Max. et min. de transmission	1.000000 et 0.248507
Méthode de la détermination de la structure	Full-matrix least-squares on F ²
Données / contraintes / paramètres	6949 / 477 / 503
Indices final R [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0783, wR ₂ = 0.2182
Indices final (toute les données)	R ₁ = 0.1240, wR ₂ = 0.2884

Tableau 4 : Longueurs de liaisons [Å] et angles de liaisons (degré) pour 35

Ge(1)-O(1)	1.806(6)
Ge(1)-C(15)	1.933(11)
Ge(1)-C(24)	2.016(10)
Ge(1)-C(2)	2.060(11)
Ge(2)-O(1)	1.756(6)
Ge(2)-N(1)	1.841(9)
Ge(2)-C(33)	1.960(11)
Ge(2)-C(42)	2.001(9)
N(1)-C(2)	1.472(14)
N(1)-C(1)	1.481(13)

O(1)-Ge(1)-C(15)	98.7(4)
O(1)-Ge(1)-C(24)	112.9(4)
C(15)-Ge(1)-C(24)	112.7(4)
O(1)-Ge(1)-C(2)	95.5(4)
C(15)-Ge(1)-C(2)	126.8(4)
C(24)-Ge(1)-C(2)	108.0(4)
O(1)-Ge(2)-N(1)	97.3(3)
O(1)-Ge(2)-C(33)	101.8(4)
N(1)-Ge(2)-C(33)	118.4(4)
O(1)-Ge(2)-C(42)	113.9(4)
N(1)-Ge(2)-C(42)	113.4(4)
C(33)-Ge(2)-C(42)	110.7(4)
Ge(2)-O(1)-Ge(1)	117.0(4)
C(2)-N(1)-C(1)	111.4(9)
C(2)-N(1)-Ge(2)	118.0(7)
C(1)-N(1)-Ge(2)	121.9(7)
N(1)-C(2)-C(14)	115.5(8)
N(1)-C(2)-C(3)	113.3(9)
C(14)-C(2)-C(3)	100.7(8)
N(1)-C(2)-Ge(1)	105.1(7)
C(14)-C(2)-Ge(1)	114.5(7)

La structure RX de **35** appelle quelques commentaires. La liaison Ge_1C_2 ($2.060(11)\text{\AA}$) est extrêmement longue (moyenne des liaisons Ge-C environ 1.93\AA). Ceci est évidemment lié au très gros encombrement stérique dans ce cycle à 5 chaînons contenant deux entités Mes_2Ge et un CR_2 . On peut remarquer également que les liaisons Ge-C (Mes) dans chaque Mes_2Ge sont très différentes: $\text{Ge}_1\text{-C}_{24} = 2.016(10)$ et $\text{Ge}_1\text{-C}_{15} = 1.933(11)\text{\AA}$; $\text{Ge}_2\text{-C}_{33} = 1.960(11)$ et $\text{Ge-C}_{42} = 2.001(9)\text{\AA}$.

En effet, en phase solide ces groupes mésityles sont très inéquivalents car l'atome d'azote est pyramidal (somme des angles sur N = 351.3°). Par contre en solution, l'atome d'azote s'inverse rapidement (la barrière d'inversion d'un atome d'azote dans un cycle à 5 chaînons est généralement inférieure à 10 kcal/mole) ce qui rend les groupes mésityles équivalents 2 à 2 comme le montre la RMN.

Notons également que les liaisons Ge_1O_1 et Ge_2O_1 sont très différentes (respectivement $1.806(6)$ et $1.756(6)\text{\AA}$) la plus longue étant logiquement celle dont le germanium est lié au CR_2 .

Conclusion

Ces résultats montrent que malgré le fort encombrement stérique nécessaire à sa stabilisation, la double liaison $\text{Ge}=\text{C}$ du germène **1** demeure très réactive menant à un large éventail de produits organométalliques; parmi les résultats les plus marquants, citons la synthèse des germaoxétanes et de germathiétanes à double liaison $\text{C}=\text{N}$ exocyclique et de germatriazolines.

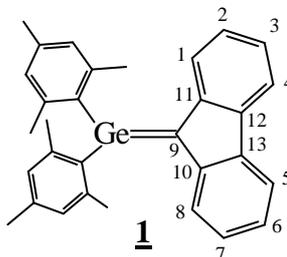
Certains de ces hétérocycles, synthétisés avec un très bon rendement, ont fait l'objet d'une étude par diffraction des rayons X et les mécanismes réactionnels ont été décrits.

Les résultats décrits dans ce chapitre montrent que les produits doublement liés possèdent une forte potentialité en synthèse organométalliques qui sera mise à profit pour la préparation de nombreux dérivés inaccessibles jusqu'ici par des voies classiques.

Nous envisageons donc de continuer nos études sur les espèces doublement liées du germanium vis-à-vis de nombreux réactifs insaturés ou à déficience électronique.

Partie expérimentale

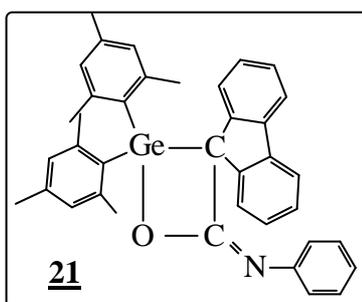
I - ACTION DES CUMULENES SUR



Dans toute la partie expérimentale, les atomes de carbone du groupe fluorényle sont numérotés comme ci-dessous, qui correspond à la nomenclature classique de ce groupe. Elle est donc différente de la nomenclature adoptée pour chaque RX dans la partie théorique.

Action de $\text{PhN}=\text{C}=\text{O}$

A une solution de $\text{Mes}_2\text{Ge}=\text{CR}_2$ (1.00 g, 2.01 mmol) dans 15 ml d'éther est ajouté 0.22 ml de l'isocyanate $\text{PhN}=\text{C}=\text{O}$ (2.01 mmol). Le mélange se décolore lentement. Abandonnée sous agitation pendant une heure à la température ambiante, la solution orange foncée obtenue est ensuite recristallisée dans le pentane pour donner 0.77 g de **21** sous la forme de cristaux blancs (Rdt. 65%).



P.F.: 225°C

RMN ^1H (C_6D_6): δ 1.99 (s, 18H, o-Me et p-Me (Mes)); 6.56 (s, 4H, CH_{ar} .Mes); 6.89-7.80 (m, 13H, CH_{ar} . CR_2 et Ph).

RMN ^{13}C (C_6D_6): 20.57 (p-Me); 23.62 (o-Me); 72.58 (CR_2); 119.90-120.43 ($\text{CH}=\text{C}$ (Mes, ipso-Ph et CR_2); 171.35 (O-C=N).

IR (NaCl): ν (CN) = 1690 cm⁻¹

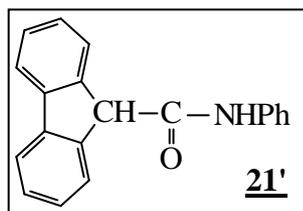
SM (IE, m/z, %): 595 (M⁺, 32); 492 (Mes₂Ge(O)CR₂, 3); 476 (Mes₂Ge=CR₂, 12); 327 (Mes₂GeO, 12) 311 (Mes₂Ge - 1, 82); 164 (CR₂, 100); 119 (Mes, 45).

Analyse élémentaire: C₃₈H₃₅GeNS, Calculé: C, 76.80; H, 5.94

Trouvé: C, 76.46; H, 6.11

Hydrolyse de **21**

La réaction d'hydrolyse de **21** est effectuée directement dans un tube de RMN afin de pouvoir la suivre. On observe la formation de Mes₂Ge(OH)₂ puis de (Mes₂GeO)₂ et en même temps celle du dérivé attendu **21'** qu'on récupère sous forme de cristaux oranges par recristallisation dans l'éther.

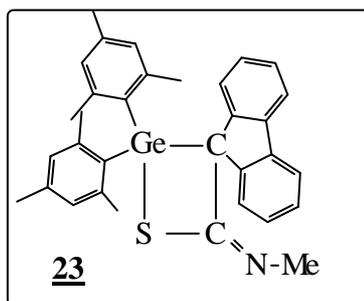


RMN ¹H (C₆D₆): δ 4.94 (s, 1H, CHR₂); 6.85 (s, 1H, NH); 7.02-7.89 (m, 13H, CH_{ar}. CR₂ et Ph).

RMN ¹³C (C₆D₆): 57.10 (CHR₂); 119.94, 120.50, 124.51, 125.45, 128.03, 128.68 et 128.87 (CH=C (Ph et CR₂)); 137.38 (C-ipso (Ph)); 141.01 et 141.47 (C₁₀-C₁₃); 168.77 (C=O).

Action de MeN=C=S

A une solution orange du germène **1** (1.00 g, 2.01 mmol) dans 30 ml d'éther refroidie à 0°C est ajoutée une solution de thioisocyanate MeN=C=S (0.14 ml, 2.01 mmol); le mélange réactionnel devient brun puis rouge après 2 heures d'agitation à la température ambiante. Les solvants sont ensuite éliminés sous vide et le résidu est recristallisé dans un minimum de pentane pour fournir des cristaux oranges de **23** (0.8 g, Rdt. 70%).



P.F.: 185°C

RMN ¹H (C₆D₆): δ 2.0 (s, 6H, p-Me); 2.11 (s, 12H, o-Me); 3.18 (s, 3H, CH₃-N); 6.57 (s, 4H, CH_{ar}-Mes); 6.95 et 7.13 (2 td, ³J_{HH} = 7.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 2 x 2H, C₂C₇ et C₃C₆ (CR₂), 4H, (s, 24H, o-Me (Mes)); ⁴J_{HH} = 1.17 Hz); 7.58 et 7.72 (2 d, ³J_{HH} = 7.4 Hz, C₁C₈ et C₄C₅ (CR₂), 2 x 2H).

RMN ¹³C (C₆D₆): 20.50 (p-Me); 23.68 (o-Me); 41.41 (CH₃-N); 82.15 (CR₂); 119.81 (C_{4,5} (CR₂)); 124.29, 126.95 et 127.02 (C_{1,2,3,6,7,8} (CR₂)); 129.59 (m-C (Mes)); 132.80 (C_{ipso} (Mes)); 139.59, 139.66, 143.06 et 145.47 (C_{10,13} (CR₂) et o- et p-C (Mes)); 160.71 (C=N).

IR (NaCl): ν (CN) = 1690 cm⁻¹

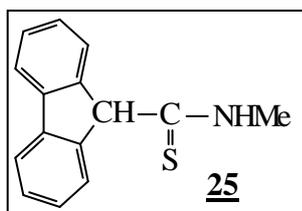
SM (IE, m/z, %): 549 (M⁺, 3); 476 (Mes₂Ge=CR₂, 22); 343 (Mes₂Ge=S - 1, 5); 311 (Mes₂Ge - 1, 3); 205 (R₂C=C=NCH₃, 67); 190 (R₂C=C=N, 100).

Analyse élémentaire: C₃₃H₃₃GeNS, Calculé: C, 72.29; H, 6.07

Trouvé: C, 72.42; H, 6.17

Action de l'eau sur 23

La réaction d'hydrolyse de **23** est suivie par RMN ^1H et ^{13}C , à partir d'un tube de RMN dans CDCl_3 non distillé, contenant donc une petite quantité d'eau. L'hydrolyse est terminée après trois jours à la température ambiante. L'analyse par RMN et la spectrométrie de masse démontrent la structure des produits formés.

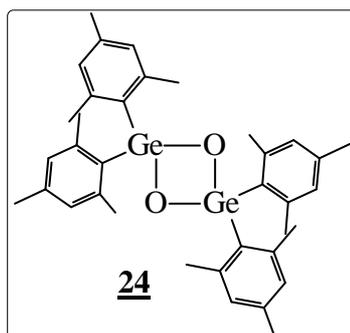


RMN ^1H (C_6D_6): δ 2.28 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, 3H, $\underline{\text{CH}_3\text{-NH}}$); 4.93 (s large, 1H, NH) 5.46 (s, 1H, $\underline{\text{CHR}_2}$); 7.05 et 7.16 (2t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2 x 2H, C_3C_6 et C_2C_7), 7.50 et 7.66 (2d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2 x 2H, C_1C_8 et C_4C_5)

RMN ^{13}C (C_6D_6): 32.13 (MeN); 64.24 ($\underline{\text{CHR}_2}$); 119.92 (C_4 et C_5); 125.56, 127.81, 128.41 ($\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3\text{C}_6\text{C}_7\text{C}_8$); 141.15, 142.66 ($\text{C}_9\text{C}_{10}\text{C}_{11}\text{C}_{12}$); 201.96 (C=S).

SM (IE, m/z, %): 239 (M^+ , 64); 208 ($\text{R}_2\text{C-C=S}$, 5); 165 (R_2CH , 100); 74 (MeNH-C=S , 58).

Pour **24**



(Mes₂Ge=O)₂ **24** a été identifié par ses données de la littérature²⁹.

RMN ¹H (C₆D₆): δ 2.06 (s, 12H, p-Me); 2.52 (s, 24H, o-Me);
6.63 (s, 8H, H_{ar} (Mes)).

RMN ¹³C (C₆D₆): 21.01 (p-Me); 23.09 (o-Me); 129.40 (m-C (Mes)); 135.21
(ipso-C(Mes)); 139.33 (p-C (Mes)); 143.21 (o-C (Mes)).

SM (IE, m/z, %): 654 (M⁺, 35), 623 (M - Me - O, 40), 535 (M - Mes, 90), 415
(M - 2Mes - H, 38), 327 (Mes₂GeO - H, 100), 311 (Mes₂Ge - Hq, 28).

Action du disulfure de carbone sur 1

A une solution de dimésitylfluorénylidène germène **1** (1.88 g, 3.95 mmol) dans l'éther (20 ml) est ajouté goutte à goutte le disulfure de carbone (0.22 g, 3.95 mmol) à -78°C. Une coloration violette est immédiatement obtenue et se maintient après 7 heures d'agitation à la température ambiante. Par recristallisations successives dans un mélange pentane/éther (80/20), on isole respectivement deux dérivés :

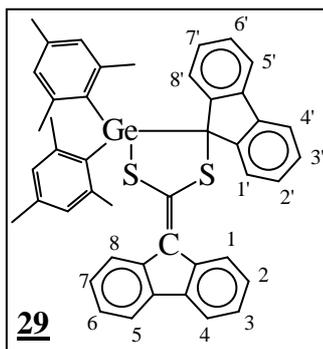
29, 0.48 g de cristaux violets (Rdt. 17 %).

27, 1.13 g de cristaux blancs (Rdt. 83 %).

²⁹ a- M. S. Samuel, C. M. Jennings, K. M. Baines, *J. Organomet. Chem.*, (2001), **636**, 130.

b- F. El Baz, M. Rivière-Baudet, C. Chazalotte, H. Gornitzka, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, (2000), **163**, 121.

c-M. Rivière-Baudet, F. El Baz, J. Satgé, A. Khallaayoun, M. Ahra, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, (1996), **112**, 203.



P.F.: 106°C

RMN ¹H (C₆D₆): 1.98 (s, 6H, p-Me), 2.16 (s large, 12H, o-Me), 6.56 (s, 4H, H_{ar} Mes), 6.84 et 6.87 (2 td, ³J_{HH} = 4.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 2 x 1H, C₂C₇ ou C₃C₆), 6.86 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H, C₁C₈ ou C₄C₅), 7.02 et 7.11 (2td, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 2 x 2H, C₂C₇ ou C₃C₆), 7.21 et 7.33 (2td, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 2 x 1H, C₃C₆ ou C₂C₇), 7.58 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H, C₄C₅ ou C₁C₈), 7.53, 7.60, 8.44 et 9.33 (4d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 4 x 1H, C₁C₄C₅C₈).

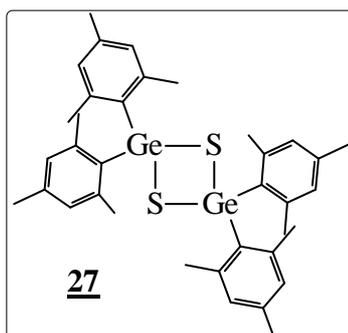
RMN ¹³C (C₆D₆): 20.51 (p-Me); 23.38 (o-Me); 60.78 (Ge-CR₂), 119.26 et 119.50 (C₄C₅); 120.11 (C₄C₅); 125.90-129.78 (CH=C (Mes et autres CH CR₂)); 132.76-141.54 (C=C (Mes et CR₂)).

IR (KBr): ν(C=C): 1615 cm⁻¹

SM (IE, m/z, %): 716 (M, 70), 520 (M - R₂C=S, 5), 508 (M - R₂C=CS, 40); 372 (R₂C=CSCR₂, 40), 345 (Mes₂Ge=S + 1, 80); 311 (Mes₂Ge - 1, 100).

Analyse élémentaire: C₄₅H₃₈GeS₂ Calculé: C, 75.54; H, 5.35
Trouvé: C, 72.42; H, 5.19

Pour 27



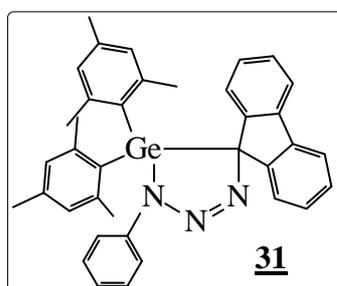
P.F.: 135 - 136°C.

RMN ¹H (C₆D₆): δ 2.03 (s, 3H, p-Me); 2.50 (s, 3H, o-Me); 6.60 (s, 4H, CH_{ar} (Mes)).

SM (IE, m/z, %): 686 (M, 20), 345 (Mes₂Ge=S + 1, 100).

Action de l'azoture de phényle sur le germène:

A une solution du germène 1 (0.64 g, 1.3 mmol) dans 15 ml d'éther refroidie à 0°C est ajoutée une solution d'azoture de phényle (0.16 g, 1.30 mmol) dans 5 ml de pentane. Le mélange réactionnel devient progressivement jaune après 2 heures d'agitation à la température ambiante. Les solvants sont ensuite éliminés sous vide et le résidu est recristallisé dans un minimum de pentane à -10°C pour fournir des cristaux blancs de 4-germatriazoline 31 (0.34 g, Rdt. 66%).



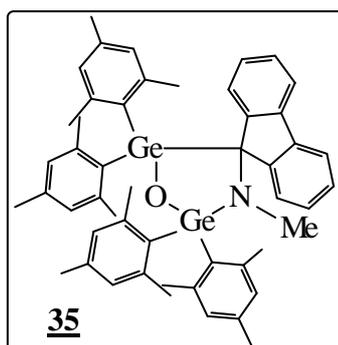
P.F.: 85°C.

RMN ¹H (CDCl₃): δ 1.90 (s, 12H, o-Me); 2.18 (s, 6H, p-Me); 6.66 (s, 4H, H_{ar} (Mes)); 6.66-7.25 (m, 13H, H_{ar} (CR₂ et Ph)).

RMN ^{13}C (CDCl_3): 21.01 (p-Me); 24.29 (o-Me); 86.27 (CR_2); 119.76 et 120.28 (o-C(Ph) et C_4C_5 (CR_2)); 123.54 (p-C(Ph)); 124.76 (C_1 , C_8); 127.28 et 127.78 ($\text{C}_2\text{C}_3\text{C}_6\text{C}_7$); 129.28 (m-C(Ph)); 129.60 (m-C(Mes)); 132.94 (C_{ipso} (Mes)); 139.66, 141.25, 143.95, 143.29, 146.33 (o-, p- et ipso C(Mes), $\text{C}_{10}\text{C}_{11}\text{C}_{12}\text{C}_{13}$)

Action du nitrométhane:

A une solution étherée (20 ml) du dimésitylfluorénylidène germène (1.00 g, 2.01 mmol) portée à -78°C , est ajoutée à une quantité équivalente de nitrométhane (0.13 g, 2.01 mmol); le mélange réactionnel est ensuite ramené à température ambiante. Les solvants sont éliminés sous vide après 4 heures d'agitation. Après addition de 50 ml de pentane froid, une suspension apparaît. Après filtration et concentration, le résidu obtenu a été recristallisé dans l'éther. 0.72 g de cristaux blancs de **35** sont alors obtenus (Rdt. 65%).



P.F.: 170°C

RMN ^1H (CDCl_3): δ 1.71 (s large, 12H, o-Me (Mes lié à CR_2)); 2.02 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-N}$); 2.14 et 2.26 (2s, 2 x 6H, p-Me); 2.43 (s, 12H, o-Me (de Mes_2GeO)); 6.51 (s, 4H, CH_{ar} (Mes)); 6.79 (s, 4H, CH_{ar} (Mes)); 6.88 (td, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 2H, C_2C_7 ou C_3C_6), 6.93 (d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2H, C_4C_5 ou C_1C_8), 7.23 (td, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4\text{J}_{\text{HH}} : 1.2$ Hz, 2H, C_2C_7 ou C_3C_6), 7.69 (d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2H, C_4C_5 ou C_1C_8).

RMN ¹³C (CDCl₃): 20.79 et 21.04 (p-Me (Mes)); 22.84 et 22.94 (o-Me (Mes)); 31.82 (CH₃-N); 78.34 (CR₂); 119.44 (C₄C₅), 124.51, 125.53 et 126.55 (C₁₋₃, C₆₋₈), 128.54 et 129.34 (m-CH Mes) 137.17, 137.38, 138.03, 138.61, 140.15, 142.59, 143.30 et 149.20 (C=C (Mes et CR₂)).

SM (IE, m/z, %): 831 (M⁺, 10); 711 (M - Mes - H, 1); 638 ((Mes₂Ge)₂O, 100); 519 (Mes₂GeOGeMes, 35); 399 (Mes₂GeOGeMes - 1, 44); 192 (R₂CNCH₃ - 1, 72); 328 (Mes₂Ge=O, 19).

ANNEE: 2005

DOCTORAT NATIONAL

TITRE : LES GERMENES SOURCES D'HETEROCYCLES
ORGANOMETALLIQUES

NOM PRENOM : ECH-CHERIF EL KETTANI Sakina

SPECIALITE : CHIMIE ORGANOMETALLIQUE

Résumé de thèse:

Le travail développé dans ce mémoire est une contribution à l'étude de la réactivité de dérivés doublement liés du germanium.

Nous avons réussi au cours de ce travail, d'une part à synthétiser le premier aminoester α -germanié cyclique stable ainsi que son homologue phosphoré; nous avons montré d'autre part à travers quelques exemples, que grâce à sa structure originale, le germène $\text{Mes}_2\text{Ge}=\text{CR}_2$ (Mes = 2,4,6-triméthylphényl, CR_2 = fluorénylidène) peut se comporter, en fonction des nitriles qui lui sont confrontés, comme une base, un réactif dipolaire 1,2 ou un hétérodiène. Cette ambivalence démontre le riche potentiel du germène comme synthon.

Ce germène est un composé hyperréactif: ainsi de nombreux hétérocycles de structure inédite

- difficilement accessibles par d'autres voies - ont été obtenus par des réactions de cycloaddition [2+2] ou [2+3] entre ce dernier et divers substrats insaturés tels que les isocyanates et isothiocyanates, les nitroalkyles et le disulfure de carbone.

Nos résultats montrent donc que ce dérivé à double liaison germanium-carbone constitue une "brique moléculaire" de choix en synthèse organométallique et hétérocyclique.

Mots-clés :

Germène, Aminoester α -germanié, Hétérocycles du germanium, Cycloadditions, Diffraction RX

Résumé de these en anglais

Title : **Germenes as precursors of organometallic heterocycles**

Summary

This thesis is a contribution to the reactivity study of germanium doubly-bonded derivatives.

During this work, we have been successful in the synthesis of the first stable cyclic germanium aminoester and of its phosphorus analogue. We showed, via some other examples, that owing to its unique structure, the germene $\text{Mes}_2\text{Ge}=\text{CR}_2$ (Mes = 2,4,6-trimethylphenyl, CR_2 = fluorenylidene) can behave, depending on the nitrile, as a base, a 1,2-dipolar reactant or an heterodiene. This ambivalent character proves its rich synthetic potential.

This germene is an hyperreactive compound : thus, many heterocycles displaying various structures, difficult to obtain by other routes, have been prepared by [2+2] or [2+3] cycloaddition reactions with unsaturated species such as isocyanates and isothiocyanates, nitroalkyl derivatives and carbon disulfide.

Our results show that this germanium-carbon doubly-bonded compound is a powerful buiding block in heterocyclic and organometallic chemistry.

Keywords

Germene, germanium aminoester, germanium heterocycles, cycloadditions, X-ray diffraction studies.