

## ASSISTANCE NUCLEOPHILE DANS DES REACTIONS DE REDUCTION D'ORGANOHALOGENO- ET HALOGENO-GERMANES PAR DES REDUCTEURS DOUX $R_3M(IVB)-H$ ET $RCHO$ : GERMYLANIONS, DERIVES FONCTIONNELS DU GERMANIUM

A. CASTEL, P. RIVIERE et J. SATGE

*Laboratoire de Chimie des Organominéraux, ERA No. 829 du CNRS, Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex (France)*

(Reçu le 15 janvier 1982)

### Summary

Catalytic activity of nucleophiles such as tertiary amines and diazo derivatives in the reduction of halogermanes by means of gentle reductive agents, such as  $R_3M(IVB)-H$  or  $RCHO$ , has been shown.

In the particular case of enolisable aldehyde, a competition between nucleophilic substitution at the metal and germanium–halogen bond reduction has been observed. Transposition of enoxygermanes formed through the substitution process, leads to  $\beta$ -germylaldehydes.

### Résumé

L'activité catalytique des nucléophiles tels que les amines tertiaires et les composés diazoïques, dans des réactions de réduction d'halogénogermanes par des réducteurs doux ( $R_3M(IVb)-H$ ,  $RCHO$ ) a pu être mise en évidence.

Dans le cas d'aldéhyde énolisable, deux réactions compétitives de réduction et de substitution nucléophile au niveau de la liaison germanium–halogène sont observées. Les énoxygermanes, formés par réaction de substitution, se transposent rapidement en aldéhydes  $\beta$ -germaniés.

### Introduction

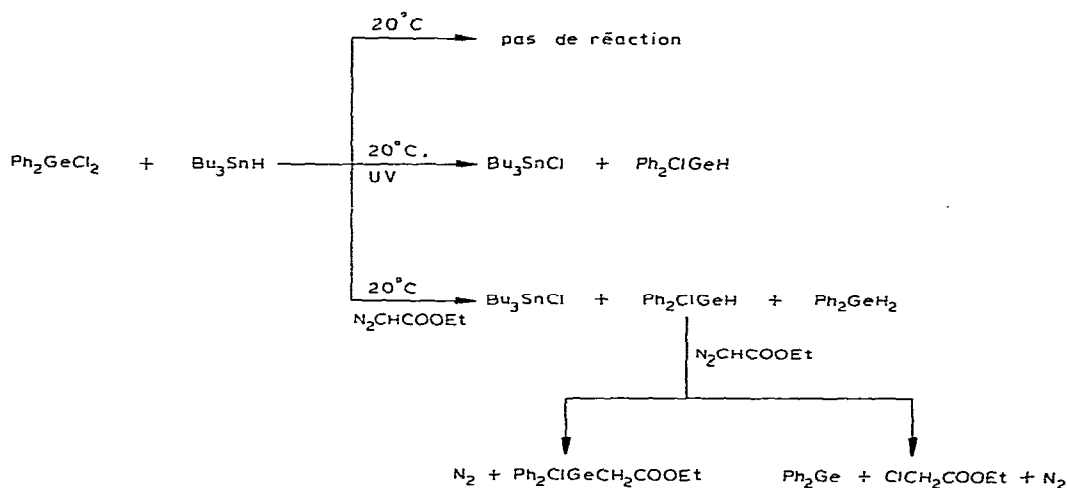
Dans le mémoire précédent [1], des réactions de substitution sur des halogénogermanes ont été réalisées sous assistance nucléophile d'amines tertiaires ou de composés diazoïques.

Une catalyse similaire par assistance nucléophile au niveau du métal IVB peut être également envisagée dans les réactions de réduction d'halogénoger-

manes par des réducteurs doux tels que les hydrures de métal IVB ou les aldéhydes.

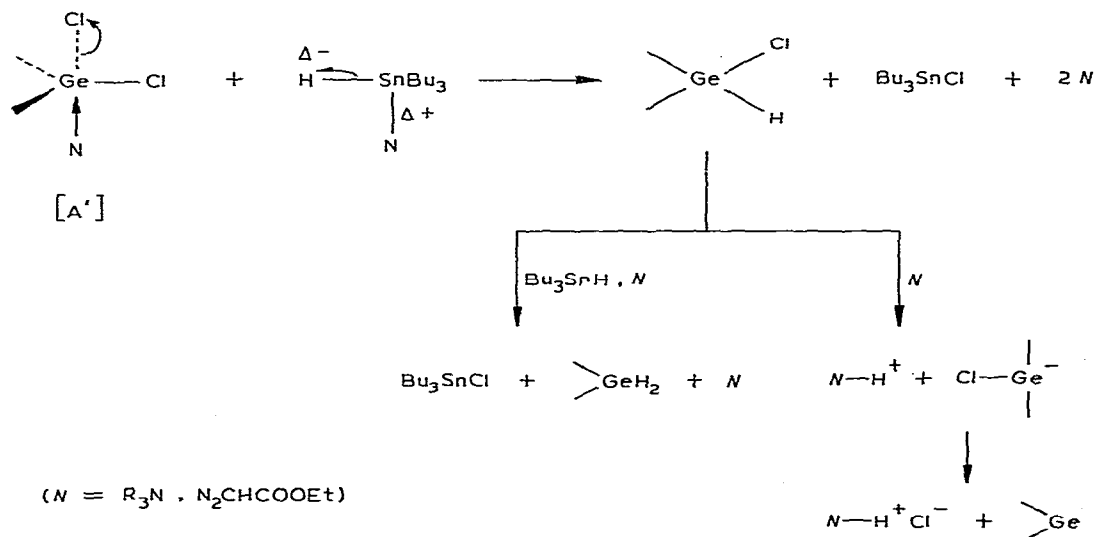
## Résultats et discussion

Ainsi les hydrures métalliques réducteurs doux tels que  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  ou  $\text{Et}_3\text{GeH}$  qui ne réduisent pas ou très difficilement la liaison germanium-chlore des phénylchlorogermanes ( $\text{PhGeCl}_3$ ,  $\text{Ph}_2\text{GeCl}_2$ , cf. partie expérimentale) à température ambiante et en l'absence d'initiateur de réactions radicalaires [2,3] se montrent par contre très réactifs en présence de nucléophile ( $\text{R}_3\text{N}$ ,  $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$ ). Une réduction rapide des liaisons germanium-halogène est observée.



SCHEMA 1

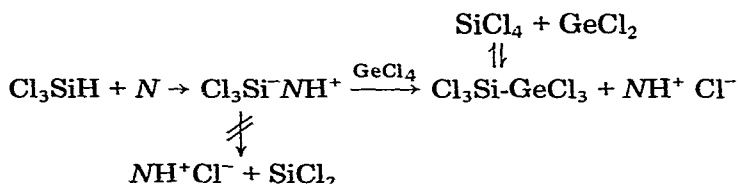
Contrairement aux réductions réalisées sous effet thermique, ces dernières réactions ne sont absolument pas affectées par les inhibiteurs de processus radi-



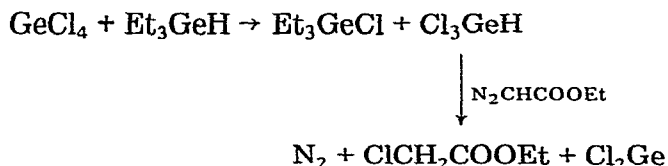
SCHEMA 2

calaires et procèdent donc certainement par une attaque initiale, sous assistance nucléophile, de l'hydrure métallique sur le complexe [A'] correspondant (cf. Schéma 2). Il y a, dans le cas des polyhalogéno germanes, formation intermédiaire d'halogénohydrogermanes. Ces derniers subissent principalement une déchlorhydratation intramoléculaire donnant le germylène correspondant mais également une réduction secondaire conduisant à des hydrogermanes (cf. Schéma 2).

Par contre, la formation de dichlorogermylène dans l'action du trichlorosilane sur  $\text{GeCl}_4$  en présence de nucléophile ( $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$ ) peut s'interpréter comme résultant d'une attaque du trichlorosilylanion sur  $\text{GeCl}_4$  avec formation transitoire de  $\text{Cl}_3\text{SiGeCl}_3$  connu comme générateur de dichlorogermylène [4].



En effet, la formation transitoire de trichlorogermane par réduction partielle de  $\text{GeCl}_4$  par le trichlorosilane est peu vraisemblable même en présence de nucléophile. Cette réaction n'est observée que dans le cas de composés organométalliques à caractère hydrure plus prononcé tels que les trialkyl-silanes [5], -stannanes (cf. ci-dessus) ou -germanes [2]:



Une réaction de réduction similaire est observée dans le cas des aldéhydes non enolisables ( $\text{PhCHO}$ ). Ces réactions conduisent vraisemblablement comme les précédentes à des halogénohydrogermanes intermédiaires (Schéma 3, réaction a) mais ces derniers n'ont pu être mis en évidence car leur vitesse de formation est dans ce cas beaucoup plus lente que leur déchlorhydratation in-situ.

La formation prépondérante de  $\text{ClCH}_2\text{COOEt}$ ,  $\text{PhCOCH}_2\text{COOEt}$ ,  $\text{>GeCOPh}$  et  $\text{>GeCHOHPh}$  et celle en quantités appréciables de  $\text{PhCOCOPh}$ ,  $\text{PhCOCl}$ , germylènes et polygermanes s'expliquent à partir de l'enchaînement réactionnel dans le Schéma 3.

Par ailleurs, l'étude de la réaction directe des phénylchlorohydrogermanes sur le benzaldéhyde en présence de nucléophile a montré que cette réaction (cf. Schéma 3) conduit à la formation de germylanions intermédiaires [1]. Ces germylanions, peu stables, réagissent suivant les deux voies 3b et 3c dans des pourcentages relatifs de b (28%), c (72%) ( $\text{N} = \text{N}_2\text{CHCOOEt}$ ).

L'intermédiaire [B] peut lui-même évoluer suivant 2 voies: en présence d'un excès d'hydrogermane (réaction à partir de  $\text{PhCl}_2\text{GeH}$ ) la réaction 3e est observée de façon préférentielle et conduit au chlorogermylalcool partiellement déchlorhydraté par le nucléophile (3g).

Lorsque, par contre, la concentration en hydrogermane est faible (réaction à



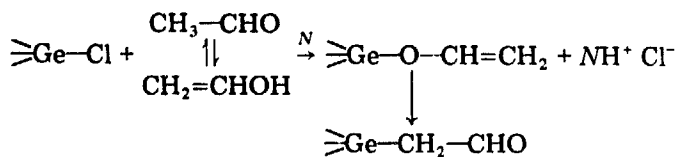
produire une réaction secondaire de ces halogénogermylcétones avec le diazoacétate d'éthyle, type de réaction observée par Brook et al. dans le cas du carbène et des silylcétones [10].

Nous avons essayé par ailleurs de synthétiser ces mêmes chlorogermylcétones par d'autres voies. Le clivage des anhydrides par le phényldichlorogermane conduit bien à l'acide attendu mais aussi à une forte décomposition des produits germaniés formés dans la réaction. Comme dans le cas précédent, la réduction in-situ du mélange réactionnel ne produit que de faibles quantités des hydrogermylalcools correspondants.



La formation de quantités appréciables de benzylacétate d'éthyle, (réaction 3f) s'explique par la réaction secondaire de l'intermédiaire réactionnel [C] ( $N = \text{N}_2\text{CHCOOEt}$ ) sur  $\text{PhCHO}$ . Une réaction comparable du diazoacétate d'éthyle sur les aldéhydes conduisant aux cétoesters correspondants est, en effet, observée en présence de  $\text{ZnCl}_2$ .

Les aldéhydes enolisables ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) réagissent de façon prépondérante sous leur forme énolique en conduisant à des réactions de substitution du type (I) principalement lorsque  $N = \text{R}_3\text{N}$



La formation de vinyloxygermane a pu être observée par RMN, leur transposition en aldéhyde germaniée est rapide (2 à 3 h à  $20^\circ\text{C}$ ).

La formation d'énoxysilanes, à partir d'aldéhydes enolisables a été récemment observée en présence de  $\text{NaI}$ ,  $\text{Et}_3\text{N}$  [11].

Cependant une réduction partielle des chlorogermanes suivant le schéma réactionnel 3a ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) est également observée, particulièrement dans le cas où  $N = \text{N}_2\text{CHCOOEt}$ . On observe en effet la formation parallèle d'alcool  $\text{>GeCHOHCH}_3$  et d'acétylacétate d'éthyle. Ce dernier est issu de la réaction 3f.

La réduction des halogénogermanes par les hydrures métalliques a été abondamment décrite [2,12]. Nous avons pu montrer, dans ce mémoire, que la réduction de ces halogénogermanes par des réducteurs doux ( $\text{R}_3\text{M(IVB)H}$ ,  $\text{RCHO}$ ) peut être catalysée par des nucléophiles ( $\text{R}_3\text{N}$ ,  $\text{RCHN}_2$ ).

Dans le cas de polyhalogénogermanes, une réaction secondaire de déshydrohalogénéation des halogénohydrogermanes formés intermédiairement, est observée, conduisant à des germylènes par formation transitoire de germylanions.

L'action des aldéhydes enolisables sur les halogénogermanes, en présence de ces mêmes nucléophiles, conduit préférentiellement aux énoxygermanes dont la transposition rapide en aldéhyde  $\beta$ -germaniée est observée dès la température ambiante.

## Partie expérimentale

Les composés décrits dans ce mémoire ont été caractérisés par les méthodes usuelles d'analyse CPV (Aérogroph 1200 SE-30, référence interne Et<sub>4</sub>Ge ou Bu<sub>4</sub>Ge), RMN (EM 360 A et T 60 Varian), IR (Perkin—Elmer 457) film liquide ou suspension dans le Nujol. Les analyses élémentaires pondérales ont été réalisées dans le service central de microanalyse du CNRS.

*Action de PhGeCl<sub>3</sub> sur Bu<sub>3</sub>SnH.* Le mélange stoechiométrique de 2.56 g (0.01 mole) de PhGeCl<sub>3</sub> et 2.98 g (0.01 mole) de Bu<sub>3</sub>SnH est abandonné 5 h à 20°C. L'analyse du mélange réactionnel par CPV et RMN montre: PhGeCl<sub>3</sub> résiduel (68%), Bu<sub>3</sub>SnH résiduel (60%) et la formation de Bu<sub>3</sub>SnCl (40%), PhCl<sub>2</sub>GeH (30%), PhH<sub>2</sub>GeCl (traces) et PhGeH<sub>3</sub> (2%). La présence dans le milieu de quantités catalytiques de galvinoxyl inhibe fortement la réaction.

*Action de PhGeCl<sub>3</sub> sur Bu<sub>3</sub>SnH en présence de N<sub>2</sub>CHCOOEt.* Au mélange 2.56 g (0.01 mole) de PhGeCl<sub>3</sub> et 2.98 g (0.01 mole) de Bu<sub>3</sub>SnH sont ajoutés lentement 1.14 g (0.01 mole) de N<sub>2</sub>CHCOOEt. La réaction est exothermique et s'accompagne d'un important dégagement de N<sub>2</sub>. Après 4 h à 20°C, l'analyse du mélange réactionnel par CPV et RMN montre la présence de PhGeCl<sub>3</sub> résiduel (53%), N<sub>2</sub>CHCOOEt résiduel (20%).

Produits identifiés Bu<sub>3</sub>SnCl (80%), PhGeH<sub>3</sub> (12%), ClCH<sub>2</sub>COOEt (35%), PhClGeH<sub>2</sub> (12%) (% calculés par rapport aux réactifs de départ).

La mélange réactionnel est concentré sous pression réduite. Au résidu obtenu, est alors ajouté du diméthylbutadiène (0.82 g, 0.01 mole). Après 12 h à 120°C (tube scellé), on note la formation de 4% de  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{GePhCl}$  (CPV) [13].

La consommation de la majorité de PhGeCl formé, ainsi qu'une partie du N<sub>2</sub>CHCOOEt s'explique par leur réaction secondaire étudiée par ailleurs [14].

*Action de Ph<sub>2</sub>GeCl<sub>2</sub> sur Bu<sub>3</sub>SnH.* Le mélange stoechiométrique de 0.60 g (0.002 mole) de Ph<sub>2</sub>GeCl<sub>2</sub> et 0.60 g (0.002 mole) de Bu<sub>3</sub>SnH est abandonné 24 h à 20°C. On ne note aucune réaction.

*Action de Ph<sub>2</sub>GeCl<sub>2</sub> sur Bu<sub>3</sub>SnH en présence de N<sub>2</sub>CHCOOEt.* Au mélange précédent, sont alors ajoutés 0.22 g (0.002 mole) de N<sub>2</sub>CHCOOEt. On note un dégagement progressif de N<sub>2</sub>. Après 2 h à 20°C, le mélange réactionnel est analysé par CPV et RMN, on note l'apparition de Ph<sub>2</sub>ClGeH (traces), Ph<sub>2</sub>GeH<sub>2</sub> (3%), ClCH<sub>2</sub>COOEt (7%). Après 24 h à 20°C: Ph<sub>2</sub>GeCl<sub>2</sub> résiduel (32%), N<sub>2</sub>CHCOOEt résiduel (38%), ClCH<sub>2</sub>COOEt (22%), Ph<sub>2</sub>ClGeH (7%), Ph<sub>2</sub>GeH<sub>2</sub> (33%), Bu<sub>3</sub>SnCl (97%). (Ph<sub>2</sub>Ge)<sub>n</sub> ≈ 15—20% calculé par défaut et piégé partiellement sur diméthyldisulfure avec formation de Ph<sub>2</sub>Ge(SMe)<sub>2</sub> [15].

*Action de Et<sub>3</sub>GeH sur GeCl<sub>4</sub> en présence de N<sub>2</sub>CHCOOEt.* Au mélange 2.14 g (0.01 mole) de GeCl<sub>4</sub> et 1.60 g (0.01 mole) de Et<sub>3</sub>GeH en solution dans 10 cm<sup>3</sup> de pentane, est ajouté N<sub>2</sub>CHCOOEt (1.14 g; 0.01 mole). On note un dégagement progressif de N<sub>2</sub> et la précipitation d'une huile orangée rouge identifiée à GeCl<sub>2</sub> (57%, après 48 h) par action sur ClCH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> [6].

La solution surnageante traitée par PhMgBr en excès conduit à un mélange de Et<sub>3</sub>GeH (résiduel), PhGeEt<sub>3</sub>, Ph<sub>4</sub>Ge mais on note l'absence totale de Ph<sub>3</sub>GeGeEt<sub>3</sub> (CPV).

*Action de Cl<sub>3</sub>SiH sur GeCl<sub>4</sub> en présence de N<sub>2</sub>CHCOOEt.* Au mélange 1.36 g (0.01 mole) de Cl<sub>3</sub>SiH et 2.14 g (0.01 mole) de GeCl<sub>4</sub>, est ajouté N<sub>2</sub>CHCOOEt

(1.14 g, 0.01 mole). On note un dégagement progressif de  $N_2$ . La réaction suivie par RMN montre la disparition de  $Cl_3SiH$  et la formation de  $ClCH_2COOEt$  (quantitative après 48 h à  $20^\circ C$ ). La distillation du mélange réactionnel conduit à 1.18 g de  $SiCl_4$  (Eb.  $57^\circ C$ , Rdt. 70%), 1.07 g de  $ClCH_2COOEt$  (Eb.  $41-42^\circ C/11$  mmHg, 87%) et à des polymères indistillables (décomposition thermique de  $GeCl_2$  formé).

Au mélange 0.68 g (0.005 mole) de  $Cl_3SiH$ , 1.07 g (0.005 mole) de  $GeCl_4$  et 0.40 g (0.005 mole) de  $ClCH_2OCH_3$  est ajouté  $N_2CHCOOEt$  (0.57 g, 0.005 mole). On note un dégagement progressif de  $N_2$ . Après 48 h à  $20^\circ C$ , le mélange est analysé par RMN et CPV et montre la formation de  $ClCH_2COOEt$  (~70%),  $Cl_3GeCH_2OCH_3$  (5%) [6]. Dans les conditions opératoires utilisées, aucune réaction ne se produit à  $20^\circ C$  entre les réactifs  $Cl_3SiH$  et  $ClCH_2OCH_3$ .

*Action de  $GeCl_4$  sur  $PhCHO$  en présence de  $N_2CHCOOEt$ .* Au mélange 2.14 g (0.01 mole) de  $GeCl_4$  et 1.06 g (0.01 mole) de  $PhCHO$  dans  $10\text{ cm}^3$  de pentane est ajouté lentement  $N_2CHCOOEt$  (1.14 g, 0.01 mole). Après 14 h à  $20^\circ C$ , le mélange réactionnel est analysé par RMN et CPV et montre la présence de:  $GeCl_4$  (36%)  $ClCH_2COOEt$  (19%),  $PhCHO$  (9%),  $PhCOCl$  (4%),  $Cl_3GeCOPh$  (12%),  $PhCOCH_2COOEt$  (17%), et  $PhCOCOPh$  (3%) (% relatifs);  $GeCl_4$  résiduel (75%),  $PhCHO$  résiduel (20%),  $ClCH_2COOEt$  (24%), et  $PhCOCH_2COOEt$  (26%) (% absolus).

La distillation du mélange réactionnel conduit à 4 fractions:

- (1)  $GeCl_4$  (Eb.  $80^\circ C/760$  mmHg) 1.60 g;
- (2)  $ClCH_2COOEt$ ,  $PhCHO$ ,  $PhCOCl$  (0.57 g) (Eb.  $20-60^\circ C/4 \times 10^{-2}$  mmHg) (identifiés par CPV et RMN);
- (3)  $PhCOCH_2COOEt$  (40%),  $Cl_3GeCOPh$  (60%) (0.70 g) (Eb.  $65-75^\circ C/4 \times 10^{-2}$  mmHg) (% relatifs CPV);
- (4)  $PhCOCH_2COOEt$  (90%),  $Cl_3GePh$  (10%) (0.42 g) (Eb.  $90-95^\circ C/4 \times 10^{-2}$  mmHg) (% relatifs CPV).

L'analyse par IR de la fraction 3 montre à  $\nu(CO)$  1680 et  $1730\text{ cm}^{-1}$  les bandes caractéristiques du benzoylacétate d'éthyle (idem pour fraction 4) et une bande fortement abaissée  $\nu(C=O)$   $1645\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des cétones germaniées [8] (différente de la bande  $\nu(CO)$  de  $PhCOCOPh$ ) et attribuée à  $Cl_3GeCOPh$ .

La réduction de cette fraction par  $LiAlH_4$  à  $0^\circ C$  dans l'éther conduit à un mélange de  $PhCH_2OH$  et  $PhCHOHCH_2CH_2OH$ , mais ne nous a pas permis de mettre en évidence le produit de réduction de la cétone germaniée  $H_3GeCHOHPh$ .

La phénylation d'un mélange identique (fraction 3) par un excès de  $PhMgBr$  dans l'éther permet par contre d'observer la formation de  $Ph_3GeC(OH)Ph_2$  (2-3%) identifié par CPV par comparaison à un échantillon de produit pur (cf. ci-dessous).

### Synthèse de $Ph_3GeCOHPh_2$

0.91 g (0.005 mole) de benzophénone  $PhCOPh$  dans  $5\text{ cm}^3$  d'éther sont ajoutés à 0.005 mole de  $Ph_3GeLi$  obtenu par action de 0.005 mole de  $BuLi$  en solution dans l'hexane et de 1.53 g (0.005 mole) de  $Ph_3GeH$  en solution dans  $10\text{ cm}^3$  d'éther. Après hydrolyse, extraction, séchage sur  $Na_2SO_4$ , concentration sous pression réduite, le résidu est recristallisé dans le pentane et conduit à 1.83 g de  $Ph_3GeCOHPh_2$  (F.  $154-155^\circ C$  (Rdt 76%). Analyse: Trouvé: C, 76.27; H, 5.26.  $C_{31}H_{26}Ge$  calc.: C, 76.46; H, 5.34%).

*Action de PhGeCl<sub>3</sub> sur PhCHO en présence de N<sub>2</sub>CHCOOEt.* Au mélange de 2.56 g (0.01 mole) de PhGeCl<sub>3</sub> et 1.06 g (0.01 mole) de PhCHO est ajouté N<sub>2</sub>CHCOOEt (1.14 g; 0.01 mole). On note un dégagement progressif de N<sub>2</sub>. Après 48 h à 20°C, l'analyse du mélange réactionnel par RMN et CPV montre la présence de: PhCHO résiduel (23%), PhGeCl<sub>3</sub> résiduel (40%) (% relatifs aux produits de départ), ClCH<sub>2</sub>COOEt (42%), PhCOCH<sub>2</sub>COOEt (18%), EtOOCCH=CHCOOEt (8%), PhCOCOPh (2%).

La distillation du mélange réactionnel sous pression réduite n'a pas permis d'isoler la cétone germaniée PhCl<sub>2</sub>GeCOPh.

Comme précédemment, la réduction du mélange réactionnel par LiAlH<sub>4</sub> dans l'éther n'a pas permis d'observer la formation de PhH<sub>2</sub>GeCHOHPh synthétisé par ailleurs (cf. ci-après). Elle conduit à un mélange de PhCH<sub>2</sub>OH (57%) et PhGeH<sub>3</sub> (43%).

La phénylation par un excès de PhMgBr conduit comme dans le cas précédent à une faible quantité de Ph<sub>3</sub>GeCOHPh<sub>2</sub> (3–5%) identifié par CPV.

*Action de Ph<sub>2</sub>GeCl<sub>2</sub> sur PhCHO en présence de N<sub>2</sub>CHCOOEt.* Au mélange 1.50 g (0.005 mole) de Ph<sub>2</sub>GeCl<sub>2</sub> et 0.53 g (0.005 mole) de PhCHO est ajouté N<sub>2</sub>CHCOOEt (0.57 g, 0.005 mole). La réaction est très lente et conduit après 3 jours à 20°C, à de faibles quantités de ClCH<sub>2</sub>COOEt et de PhCOCH<sub>2</sub>COOEt (<10%). Dans les mêmes conditions, Ph<sub>3</sub>GeCl et Et<sub>3</sub>GeCl ne donnent aucune réaction.

*Action de PhGeCl<sub>3</sub> sur CH<sub>3</sub>CHO en présence de N<sub>2</sub>CHCOOEt.* Au mélange de 2.56 g (0.01 mole) de PhGeCl<sub>3</sub> et de 0.5 g (0.01 mole) de CH<sub>3</sub>CHO est ajouté N<sub>2</sub>CHCOOEt (1.14 g, 0.01 mole). On note un dégagement immédiat de N<sub>2</sub>. Après 24 h à 20°C, on note la disparition totale du diazoacétate d'éthyle, la présence de 43% de PhGeCl<sub>3</sub> résiduel et la formation de ClCH<sub>2</sub>COOEt (53%), CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COOEt (39%), PhCl<sub>2</sub>GeCOCH<sub>3</sub> (9%), PhCl<sub>2</sub>GeOCH=CH<sub>2</sub> (11%). La formation de ce dernier dérivé est observée au cours de la réaction, mais il se transpose rapidement (cf. ci-dessous).

PhCl<sub>2</sub>GeCOCH<sub>3</sub> (RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ(CH<sub>3</sub>) 1.90 ppm (s). IR ν(CO) 1640 cm<sup>-1</sup>).

PhCl<sub>2</sub>GeOCH=C  $\begin{matrix} \text{H}(2) \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H}(3) \end{matrix}$  (RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ(CH(1)) 7.07 ppm (d.d) J<sub>1,2</sub> 13.6 Hz;

δ(CH(2)) 5.10 ppm (d.d) J<sub>1,3</sub> 6 Hz; δ(CH(3)) 4.83 ppm (d.d) J<sub>2,3</sub> 0.8 Hz).

La distillation du mélange réactionnel permet d'isoler comme précédemment, les produits organiques (ClCH<sub>2</sub>COOEt, CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COOEt), mais aucun des deux produits germaniés, trop instables.

*Action de PhGeCl<sub>3</sub> sur CH<sub>3</sub>CHO en présence de Et<sub>3</sub>N.* Au mélange de 0.52 g (0.002 mole) de PhGeCl<sub>3</sub> et de 0.10 g (0.002 mole) de CH<sub>3</sub>CHO dans 1 cm<sup>3</sup> de C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, est ajouté Et<sub>3</sub>N (0.20 g, 0.002 mole) à 0°C. La réaction est suivie par RMN et montre la formation de: PhCl<sub>2</sub>GeOCH=CH<sub>2</sub> (54%) (RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, Et<sub>3</sub>N): δ<sub>1</sub> 6.87, δ<sub>2</sub> 4.97, δ<sub>3</sub> 4.53 ppm (d.d) (cf. ci-dessus)). PhClGe(OCH=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (6%) (RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, Et<sub>3</sub>N): δ<sub>1</sub> 6.87, δ<sub>2</sub> 4.92, δ<sub>3</sub> 4.43 ppm (d.d); J<sub>1,2</sub> 13.6, J<sub>1,3</sub> 6, J<sub>2,3</sub> 0.8 Hz). PhCl<sub>2</sub>GeCOCH<sub>3</sub> (7%) (RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, Et<sub>3</sub>N): δ(CH<sub>3</sub>) 1.67 ppm (s)).

On note la transposition rapide du vinyloxygermane en aldéhyde germanié PhCl<sub>2</sub>GeCH<sub>2</sub>CHO. Cette transposition est totale après 3 h à 20°C (RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, Et<sub>3</sub>N): δ(CH<sub>2</sub>) 2.80 ppm (d), J(HC–CH<sub>2</sub>) 3 Hz, δ(CH) 9.40 ppm (t)).

La réduction du mélange réactionnel par LiAlH<sub>4</sub> dans l'éther conduit exclu-



sivement à un mélange de  $\text{PhGeH}_3$  et  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ . La formation de  $\text{PhH}_2\text{GeCHOHCH}_3$  synthétisé par ailleurs n'a pu être observée (cf. ci-après).

Dans toutes ces réactions, le chauffage à  $120^\circ\text{C}$  du mélange réactionnel en tube scellé et en présence de diméthylbutadiène n'a conduit qu'à des traces  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{GePhCl}$  [13].

Les tri-alcoyl ou arylchlorogermanes réagissent peu sur l'acétaldéhyde en présence de  $\text{Et}_3\text{N}$ . Dans le cas du triphénylchlorogermane, un très faible pourcentage (3 à 5%) d'aldéhyde germanié a pu être observé après 18 h à  $20^\circ\text{C}$  ( $\delta(\text{CH})$  9.37 ppm (t)).

#### *Etude de la caractérisation des phénylchlorobenzoylgermanes*

*Action de  $\text{PhCl}_2\text{GeH}$  sur  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ .* Le mélange stoechiométrique de  $\text{PhCl}_2\text{GeH}$  (2.22 g, 0.01 mole) et 1.06 g (0.01 mole) d'anhydride acétique est chauffé 12 h à  $80^\circ\text{C}$  dans un tube scellé. L'analyse par RMN du mélange réactionnel montre la formation de 70% de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . On note une décomposition partielle du mélange réactionnel avec formation de benzène et de résidus polymères (~30%) et l'apparition d'un nouveau produit présentant un signal  $\delta(\text{CH}_3)$  1.90 ppm (s) ( $\text{CCl}_4$ ) pouvant être attribué à  $\text{PhCl}_2\text{GeCOCH}_3$  (~26%) et en IR  $\nu(\text{C}=\text{O})$   $1650\text{ cm}^{-1}$ . Une forte bande  $\nu(\text{GeOGe})$   $890\text{ cm}^{-1}$ , montre la formation de quantités importantes de  $(\text{PhCl}_2\text{Ge})_2\text{O}$ .

La réduction du mélange réactionnel précédent par un excès de  $\text{LiAlH}_4$  dans l'éther à  $0^\circ\text{C}$  conduit à ~7% de  $\text{PhH}_2\text{GeCHOHCH}_3$  et 43% de  $\text{PhGeH}_3$ .

*Action de  $\text{PhCl}_2\text{GeH}$  sur  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$ .* Le mélange stoechiométrique de  $\text{PhCl}_2\text{GeH}$  (2.20 g, 0.01 mole) et 2.26 g (0.01 mole) d'anhydride benzoïque est chauffé 12 h à  $85^\circ\text{C}$  dans un tube scellé. L'analyse par RMN du mélange réactionnel montre la disparition de  $\text{PhCl}_2\text{GeH}$ , la formation de 60% de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  et 15% de décomposition conduisant comme dans le cas précédent au benzène et à des polymères.

La réduction in situ du mélange réactionnel (cf. ci-dessus) ne conduit qu'à des traces de  $\text{PhH}_2\text{GeCHOHPh}$  et principalement à  $\text{PhGeH}_3$  et  $\text{PhCH}_2\text{OH}$ .

#### *Synthèse de $\text{PhH}_2\text{GeCHOHPh}$*

3.30 g (0.015 mole) de  $\text{PhCl}_2\text{GeH}$  et 1.60 g (0.015 mole) de  $\text{PhCHO}$  sont chauffés 5 h à  $80^\circ\text{C}$  en tube scellé. L'analyse par RMN du mélange réactionnel montre la formation quasi quantitative de  $\text{PhCl}_2\text{GeCHOHPh}$  ( $\delta(\text{CH})$  5.10 ppm (s)  $\text{C}_6\text{D}_6$ ). Le mélange réactionnel est alors réduit par un excès de  $\text{LiAlH}_4$  dans l'éther à  $0^\circ\text{C}$ . Après hydrolyse, séchage sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , distillation sous pression réduite, 1.88 g de  $\text{PhH}_2\text{GeCHOHPh}$  (Rdt. 48%) sont obtenus. (Eb.  $108\text{--}110^\circ\text{C}/4 \times 10^{-2}\text{ mmHg}$ , IR:  $\nu(\text{GeH})$  2075,  $\nu(\text{OH})$  3330  $\text{cm}^{-1}$ . RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta(\text{CH})$  4.83 (t),  $\delta(\text{GeH}_2)$  4.66 ppm (d),  $J(\text{HC--GeH})$  3 Hz. Analyse Trouvé: C, 60.18; H, 5.36.  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{OGe}$  calc.: C, 60.34; H, 5.41%).

#### *Synthèse de $\text{PhH}_2\text{GeCHOHCH}_3$*

3.30 g (0.015 mole) de  $\text{PhCl}_2\text{GeH}$  et 0.66 (0.015 mole) de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  sont chauffés 5 h à  $80^\circ\text{C}$  en tube scellé. L'analyse par RMN du mélange réactionnel montre la formation quasi quantitative de  $\text{PhCl}_2\text{GeCHOHCH}_3$  ( $\delta(\text{CH})$  4.63 (q),  $\delta(\text{CH}_3)$  1.27 ppm (d),  $J(\text{CH--CH})$  6.5 Hz  $\text{C}_6\text{D}_6$ )).

Après réduction par un excès de  $\text{LiAlH}_4$  dans l'éther à  $0^\circ\text{C}$ , hydrolyse,

séchage sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , distillation sous pression réduite 1.17 g (Rdt. 40%) de  $\text{PhH}_2\text{GeCHOHCH}_3$  sont obtenus (Eb.  $130^\circ\text{C}/18$  mmHg, IR  $\nu(\text{GeH})$  2070,  $\nu(\text{OH})$   $3320\text{ cm}^{-1}$ . RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta(\text{CH})$  4.00 ppm (q.d),  $J(\text{HC}-\text{CH})$  7 Hz,  $\delta(\text{GeH}_2)$  4.53 ppm (d),  $J(\text{HC}-\text{GeH})$  3 Hz,  $\delta(\text{CH}_3)$  1.33 ppm (d). Analyse: Trouvé: C, 48.62; H, 6.02.  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{OGe}$  calc.: C, 48.85; H, 6.10%.

## Bibliographie

- 1 P. Rivière, A. Castel et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, **232** (1982) 131.
- 2 M. Lesbre, P. Mazerolles et J. Satgé, *The Organic Compounds of Germanium*, Wiley-Interscience, New York, 1971.
- 3 P. Rivière, Thèse, Univ. de Toulouse, 1971.
- 4 M. Massol, J. Barrau et J. Satgé, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **7** (1971) 895.
- 5 N.S. Nametkin, V.K. Korolev et O.V. Kuz'min, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **205** (1972) 1111.
- 6 M. Massol, J. Barrau, P. Rivière et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, **30** (1971) 27.
- 7 J. Satgé et P. Rivière, *J. Organometal. Chem.*, **16** (1969) 71.
- 8 A.G. Brook, J.M. Duff, P.F. Jones et N.R. Davis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89** (1967) 431.
- 9 A.G. Brook, P.F. Jones et G.J.D. Peddle, *Can. J. Chem.*, **46** (1968) 2119.
- 10 A.G. Brook et S.A. Fiedhouse, *J. Organometal. Chem.*, **10** (1967) 235.
- 11 Ph. Cazeau, F. Moulines, O. Laporte et F. Duboudin, *J. Organometal. Chem.*, **201** (1980) C9.
- 12 J. Satgé, *Ann. Chim., Paris*, **6** (1961) 519.
- 13 M. Massol, P. Rivière, J. Barrau et J. Satgé, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **270** (1970) 237.
- 14 P. Rivière, A. Castel et J. Satgé, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102** (1980) 5415.
- 15 P. Rivière, J. Satgé et A. Castel, *C.R. Acad. Sci., Paris, Sér. C*, **281** (1975) 835.