

JOM 22907

Etude du transfert monoélectronique entre des germylanions et des piègeurs de spin dia et paramagnétiques

P. Rivière, A. Castel, D. Desor et C. Abdennadher

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

(Reçu le 3 mars 1992; révisé le 12 mai 1992)

Abstract

Reactions between organogermyllithium R_3GeLi and several substrates favoring SET reactions (3,5-di-*t*-butyl-orthoquinone, fluorenone, tetracyanoquinodimethane, 2,4,6-tri-*t*-butylnitrosobenzene, etc.) lead mainly to the formation of digermanes and *O*- or *N*-germyl adducts. All these reactions seem to proceed principally by single-electron transfer. An ESR study of the reaction shows transient organic radical anion formation and germanium-centred radicals $R_3Ge^{\cdot}$. The prepondancy of this mechanism can be demonstrated by the reaction between R_3GeLi and a paramagnetic quinonic species, the galvinoxyl radical: the latter is almost completely transformed into a diamagnetic anion. Digermanes mainly produced in these reactions are formed via radicalar duplication as well as lithiogermolysis of reaction adducts.

Résumé

Les réactions d'organogermyllithium R_3GeLi avec divers substrats favorisant les réactions par transfert monoélectronique (3,5-di-*t*-butyl-orthoquinone, fluorenone, tetracyanoquinodimethane, 2,4,6-tri-*t*-butylnitrosobenzène etc.) conduisent principalement à la formation de digermanes et d'adduits *O*- ou *N*-germaniés. Ces réactions semblent intervenir essentiellement par un transfert monoélectronique. L'étude par RPE du mélange réactionnel montre en effet la formation transitoire d'un anion radical organique et de radicaux centrogermaniés $R_3Ge^{\cdot}$. L'aspect prépondérant de ce mécanisme a pu être démontré dans la réaction de germyllithium R_3GeLi avec une espèce quinonique paramagnétique: le radical galvinoxyle. Ce dernier est en effet totalement transformé en ion diamagnétique au cours de la réaction. Les digermanes observés sont issus de réactions de duplication radicalaires et de lithiogermolyse des adduits réactionnels.

1. Introduction

Les réactions d'organogermyllithiums R_3GeLi sur la 3,5-di-*t*-butyl-orthoquinone conduisent à la formation de digermanes, d'*O*-germylcatéchol et de germadioxolannes. Ces réactions semblent dues essentiellement à un transfert monoélectronique. L'étude par RPE du mélange réactionnel démontre en effet la formation transitoire d'une espèce paramagnétique de structure *o*-semiquinonique et de radicaux centro germaniés $R_3Ge^{\cdot}$ (stables à 20°C dans le cas où $R = Mes$).

La duplication des radicaux germaniés $R_3Ge^{\cdot}$ con-

duit aux digermanes observés, mais il a pu être montré que ces dérivés sont également produits par une réaction secondaire de lithiogermolyse de l'*O*-germylcatéchol formé au cours de la réaction et par des réactions de transfert monoélectronique (SET) successives (Schéma 1) [1].

2. Discussion

L'extension de cette étude au cas d'autres substrats connus pour favoriser les transferts monoélectroniques car présentant des structures fortement conjuguées (et donc des LUMO très basses) comme la tétraphénylcyclopenta-diénone, la fluorénone, le tétracyanoquinodiméthane ou le méthylviolet nous ont conduit à ob-

Correspondence to: Professor P. Rivière.

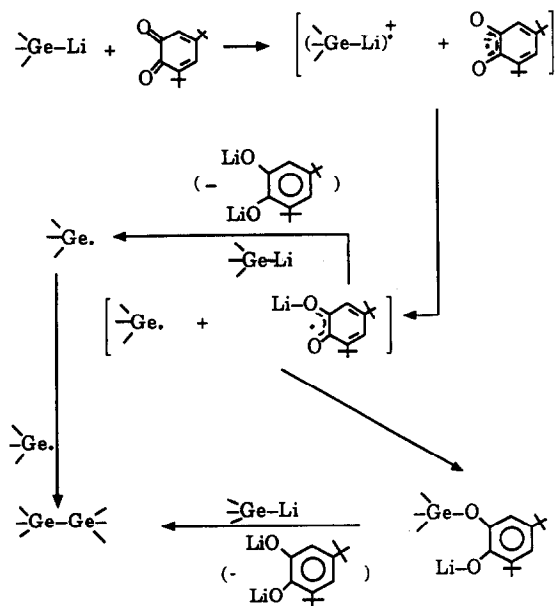
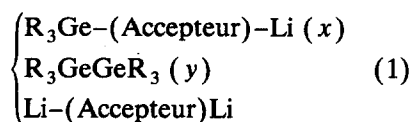


Schéma 1.

server un comportement similaire de nos germylanions: c'est-à-dire la formation prépondérante de digermane et d'adduits O- ou N-germaniés.



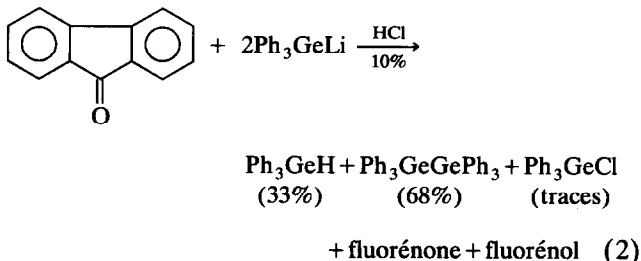
*Accepteur (A):

	R	$R_3Ge(A)Li$ (x) (Rdt)	R_6Ge_2 (y) (Rdt)
	Ph	40%	53%
	Mes	64%	-
	Ph	40%	17%
	Mes	-	-
	Ph	46%	10%
	Mes	-	-

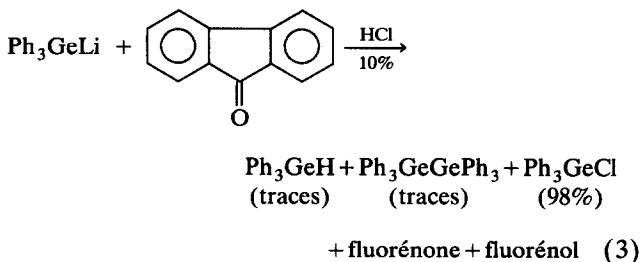
La réaction de germyllithium avec la fluorénone apparaît cependant la plus caractéristique. Elle permet

tout d'abord d'observer une forte dépendance entre le bilan réactionnel et le sens de l'addition des réactifs:

Lorsque la fluorénone est ajoutée lentement à un excès de germyllithium, on observe la formation prépondérante de digermane:



Par contre l'action du même germyllithium sur la fluorénone conduit au contraire à des traces de digermane et à la formation prépondérante d'adduit O-germanié caractérisé par clivage acide (HCl).



L'étude de la réaction par RPE à partir du trimésitylgermyllithium permet d'observer l'anion radical de la fluorénone [2] preuve du transfert monoélectronique. Par contre aucun signal correspondant au radical $Mes_3Ge\cdot$ n'est observé. La disparition de ce radical stable à température ambiante permet de penser qu'il réagit très rapidement *in-situ* sur la fluorénone. Il est donc possible d'appréhender la nature de l'adduit O-germanié transitoire formé vraisemblablement par piégeage du radical germanié par la fluorénone agissant secondairement comme un piègeur de spin (Schéma 2).

Dans le but de vérifier cette dernière hypothèse nous avons entrepris l'étude de réaction entre des germyllithiums et des piègeurs de spin à structure fortement conjuguée. Nous nous sommes tout d'abord intéressés à un piègeur de spin diamagnétique le 2,4,6-tri-t-butylnitrosobenzène (BNB).

2.1. Etude du mécanisme de la réaction entre divers organo-lithiens RLi et le BNB

Le BNB est décrit dans la littérature [3,4] comme un piègeur de radicaux bifonctionnel. Les radicaux peuvent en effet se lier à l'atome d'azote formant un radical nitroxyde I, mais aussi, dans certains cas de

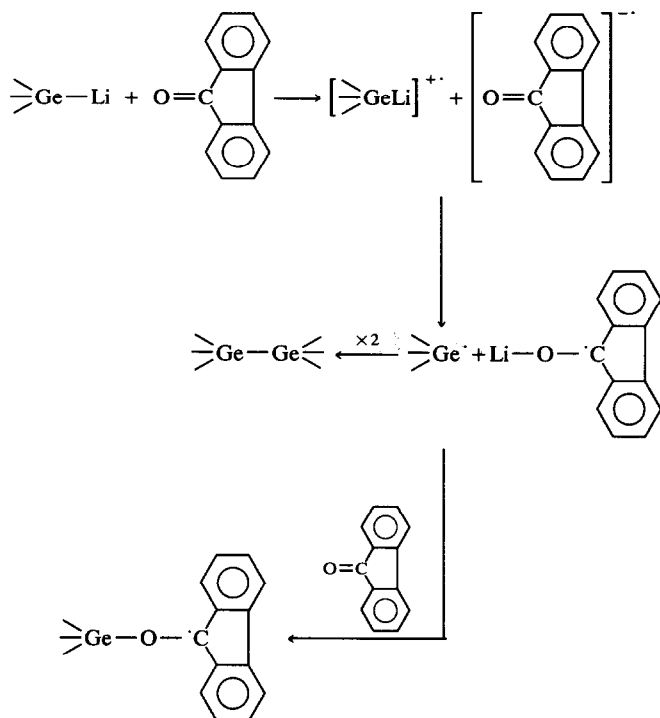
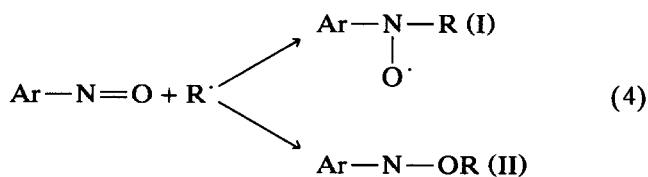


Schéma 2.

contrainte stérique élevée, sur l'oxygène conduisant à un *N*-alkoxy anilino radical II.



Les *N*-alkoxyanilino radicaux (II) se distinguent généralement des radicaux nitroxydes correspondants par un facteur g inférieur et par une constante de couplage hyperfine $a(\text{H}_{\text{ar}})$ supérieure (environ le double). Les deux types de radicaux I et II sont en général stables à 20°C dans les solvants peu polaires. Il a été montré dans la littérature [3,4] que les radicaux alkyles primaires réagissent avec le BNB pour conduire aux nitroxydes I correspondants, alors que les radicaux alkyles tertiaires donnent exclusivement les anilino radicaux II.

Il apparaissait donc intéressant d'utiliser deux radicaux de références I ($\text{R} = \text{Me}$) et II ($\text{R} = \text{'Bu}$) pour vérifier la possibilité de leur formation dans le cadre des réactions par transfert monoélectronique entre RLi ($\text{R} = \text{Me}, \text{'Bu}$) et le BNB.

L'addition à une solution de BNB dans le toluène (-13°C) de traces de MeLi en solution dans l'éther fait apparaître en RPE deux entités paramagnétiques identifiées à l'ion radical $\text{Ar}\dot{\text{N}}-\text{O}^-$ et au radical nitroxyde issu du piégeage du radical méthyle par le BNB (Fig. 1 (A)).

L'anion radical $\text{Ar}-\dot{\text{N}}-\text{O}^-\text{Li}^+$ peut être identifié par comparaison à son homologue $\text{Ar}\dot{\text{N}}-\text{O}^-\text{Na}^+$ obtenu par action du sodium sur le BNB dans un mélange toluène, THF à 0°C ($g = 2.0067$, $a(\text{N}) = 10.80$, $a(\text{H}_{\text{ar}}) = 1.3 \text{ G}$).

L'action dans les mêmes conditions (toluène 0°C) du 'BuLi sur le BNB permet l'observation du terbutoxyanilino radical $\text{R} = \text{'Bu}$ (Fig. 2 (B)).

De cette étude il ressort que la réaction de transfert monoélectronique entre un organolithien et le BNB libère bien transitoirement un radical $\text{R}^{\cdot}$ dont le piégeage par le BNB génère l'adduit paramagnétique

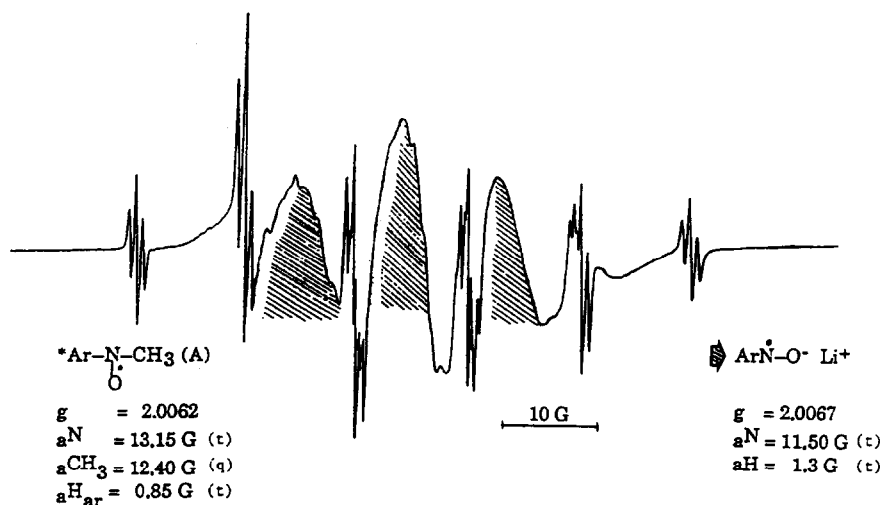
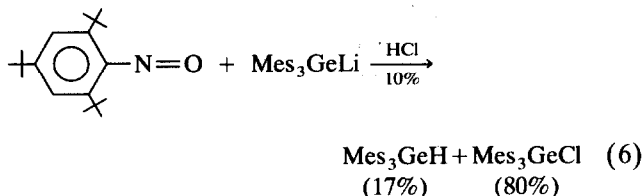
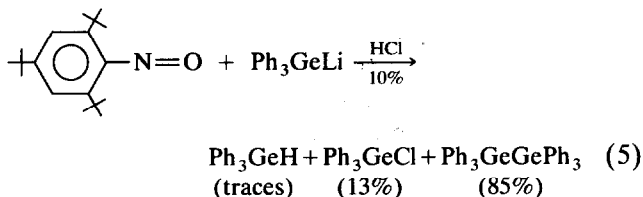


Fig. 1. Conforme à la littérature [3] $g = 2.0060$, $a(\text{N}) = 13.03$, $a(\text{CH}_3) = 12.30$, $a(\text{H}_{\text{ar}}) = 0.81 \text{ G}(\text{C}_6\text{H}_6)$.

de type I ou II principalement observé au cours de ces réactions.

2.2. Etude de la réaction entre le BNB et les organogermyllithiums

Dans cette réaction, il se confirme que les effets stériques autour du germanium jouent un rôle prépondérant sur l'orientation de la réaction vers la formation de digermane ou d'adduit *O*-germanié.



Il est possible de transposer à ce cas l'hypothèse précédente (cf. Schéma 2) puisque le BNB est utilisé couramment comme piègeur de spin [4].

Ce mécanisme qui permet d'expliquer la formation des produits réactionnels caractérisés est étayé par l'observation en RPE de l'intermédiaire réactionnel paramagnétique [B] caractéristique de la formation du radical $\text{R}_3\text{Ge}^\cdot$.

En effet, l'action de Ph_3GeLi sur le BNB dans le toluène à -30°C conduit bien à l'observation par RPE du triphénylgermoxyanilino radical [B] correspondant identifié à partir de la faible valeur relative du facteur g et de la constante $a(\text{N})$ et au contraire de la valeur

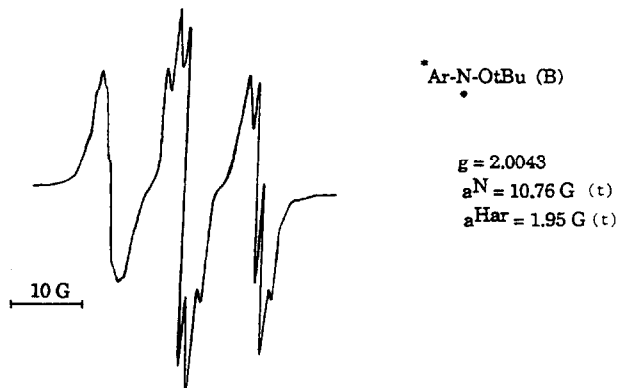
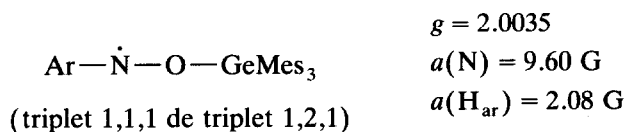


Fig. 2. Conforme à la littérature [3] ($g = 2.0040$, $a(\text{N}) = 10.26$, $a(\text{H}_{\text{ar}}) = 1.95$ G; C_6H_6).

relativement élevée de la constante $a(\text{H}_{\text{ar}})$ comparativement aux radicaux nitroxydes correspondants (Fig. 3).

Le même phénomène est observé dans le cas de l'action de Mes_3GeLi sur le BNB.



Ces réactions conduisent donc finalement à la formation prépondérante de composés germoxyanilino [C]. Dans le cas du triphénylgermyllithium, la lithiogermolyse possible du germoxyanilino [C] donne majoritairement le digermane observé. Cette dernière réaction de lithiogermolyse rendue difficile pour des raisons stériques dans le cas de Mes_3GeLi explique la quasi absence de digermane. Le clivage en milieu acide (HCl) du germoxyanilino [C] permet dans ce cas à partir du

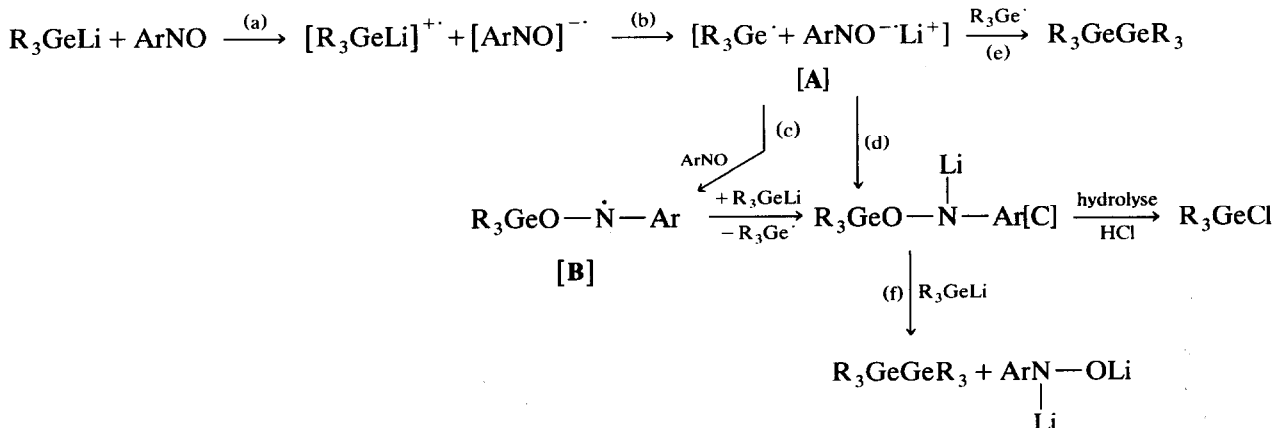


Schéma 3.

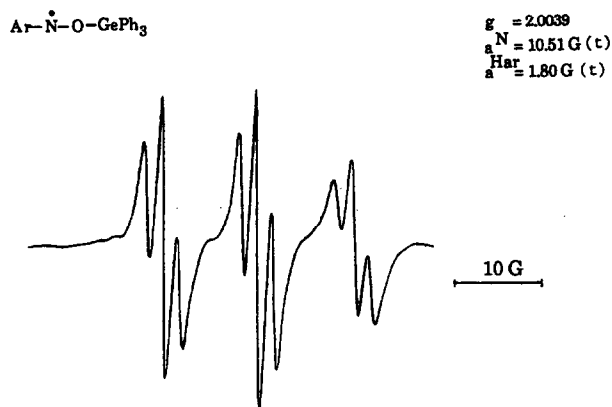


Fig. 3.

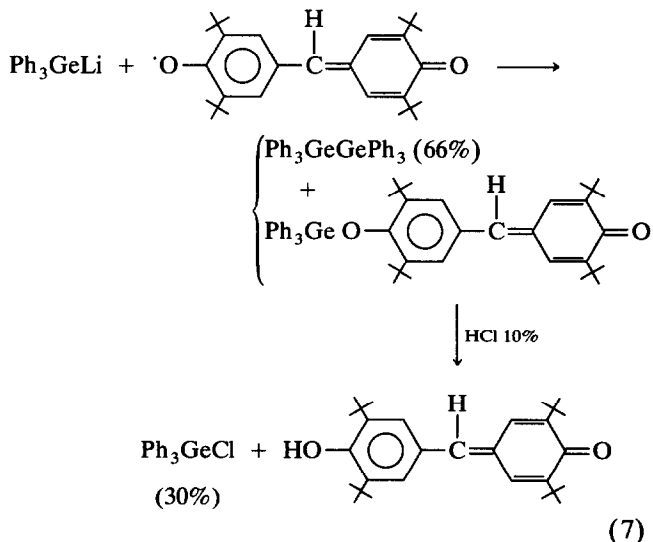
Mes_3GeCl formé d'apprécier le rendement de la réaction de transfert monoélectronique initiale. Notre hypothèse mécanistique (formation de $\text{R}_3\text{Ge}^\cdot$) se trouve donc par ce fait, qualitativement confirmée.

Dans le but d'affiner l'analyse des processus réactionnels, nous avons réalisé l'étude suivante.

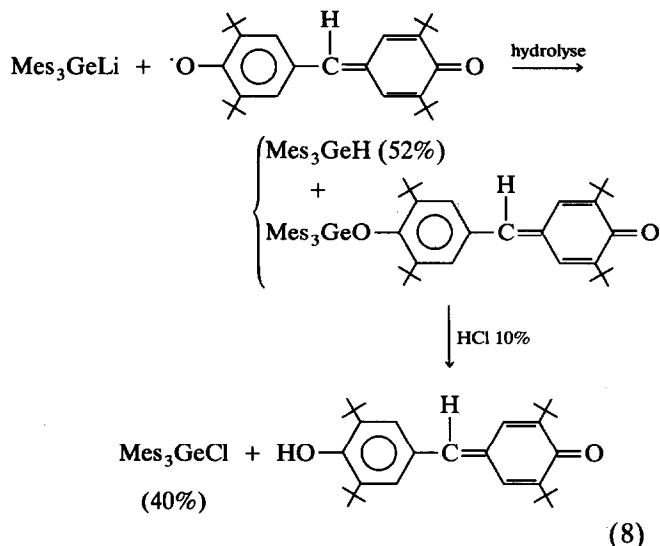
2.3. Etude d'une réaction par transfert monoélectronique entre un germéyllithium et une espèce paramagnétique fortement conjuguée: le radical galvinoxyle

L'action d'un germéyllithium peu encombré sur le radical galvinoxyle [5] conduit aussi à la formation de digermane et d'adduit *O*-germanié.

Ceci a pu être vérifié dans le cas de Ph_3GeLi à partir duquel nous avons obtenu le digermane et également l'adduit *O*-germanié. Ce dernier a été caractérisé par clivage acide (HCl), conduisant à la formation du chlorogermane, du quinophénol et du catéchol correspondants (réaction (7)):



Dans le cas de Mes_3GeLi nous n'avons pas observé le digermane correspondant mais nous avons pu caractériser l'adduit *O*-germanié par clivage acide (réaction (8)):



Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que le radical centrogermanié $\text{Mes}_3\text{Ge}^\cdot$ qui se duplique très lentement à cause de l'encombrement stérique [6] est plus rapidement piégé par le radical galvinoxyle conduisant à un adduit *O*-germanié dont la lithiogermolyse est rendue très difficile du fait de ce même encombrement stérique.

L'étude de ces réactions par RPE nous a permis d'apporter des éléments en faveur du mécanisme proposé. Dans ce cas, le processus est inversé: au départ le substrat est paramagnétique et donne un signal intense en RPE [5]: $g = 2.0041$, $a(\text{H}) = 5.77$, $a(\text{H}_{\text{ar}}) = 1.35 \text{ G}$ (d, quint).

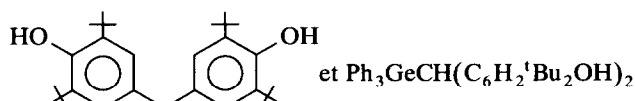
Lorsque l'on ajoute quelques gouttes d'une solution diluée de galvinoxyle dans le toluène à une suspension de Mes_3GeLi dans le toluène à -30°C , on observe immédiatement une décroissance rapide du signal dû au galvinoxyle puis l'apparition d'un signal faible mais cependant caractéristique du radical $\text{Mes}_3\text{Ge}^\cdot$ [6]. La disparition du signal du galvinoxyle montre qu'un transfert monoélectronique du germéyllithium vers ce radical aromatique le transforme en un anion diamagnétique. Cependant la faible intensité du signal correspondant à $\text{Mes}_3\text{Ge}^\cdot$ observé après disparition de celui intense du galvinoxyle semble également indiquer l'existence d'une réaction secondaire de piégeage du radical centrogermanié par ce piègeur de spin. Nous avons cherché à vérifier cette réaction de couplage radicalaire.

Ainsi un mélange de digermane $\text{Mes}_3\text{GeGeMes}_3$ et de traces de galvinoxyle montre en RPE le signal caractéristique (d, quint) du piègeur de spin. Par con-

tre sous irradiation UV on observe une décroissance rapide de ce signal puis l'apparition du signal caractéristique de $\text{Mes}_3\text{Ge}^\cdot$ [6] produit dans la photolyse du digermane et observable lorsque le galvinoxyle présent dans le milieu a été totalement consommé.

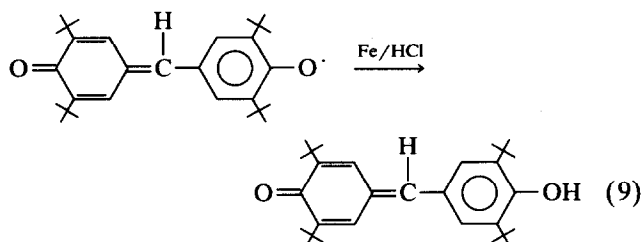
Il ressort de cette étude que le transfert monoélectronique de R_3GeLi vers le galvinoxyle transforme ce dernier en un sel diamagnétique avec expulsion d'un radical $\text{R}_3\text{Ge}^\cdot$ qui réagit lui-même sur le galvinoxyle (Schéma 4).

Une réaction d'addition secondaire de $\text{R}_3\text{Ge}^\cdot$ sur l'adduit *O*-germanié (Schéma 4) ne peut être totalement écartée puisque l'on observe le diphenol

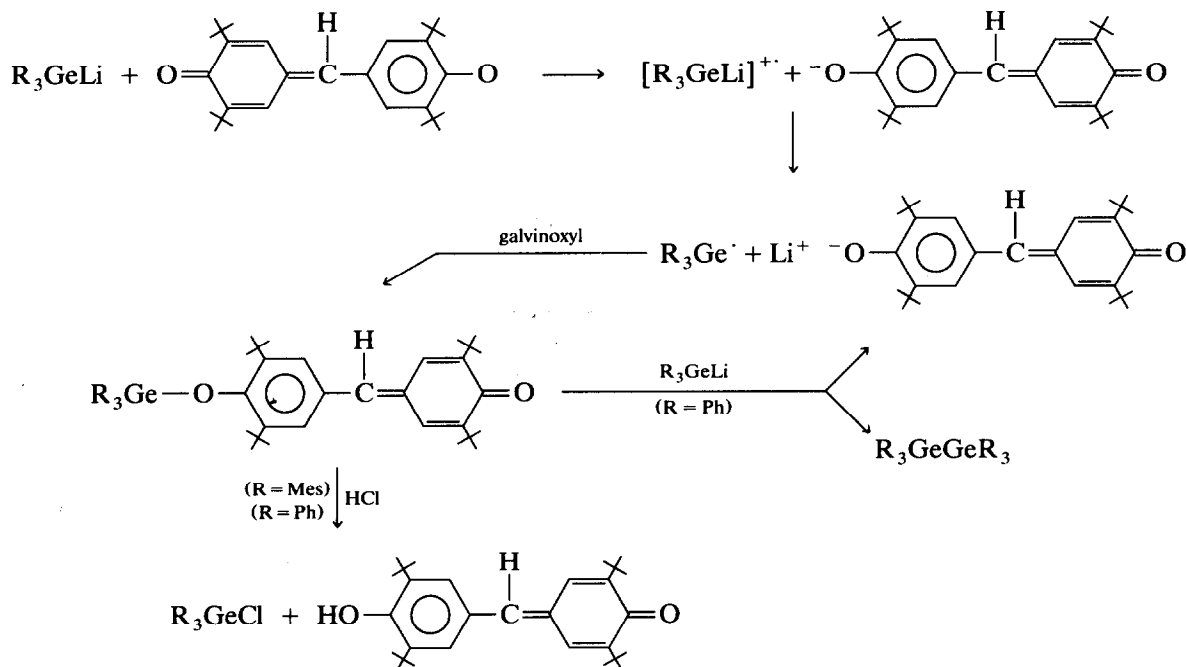


dans les produits d'hydrolyse (cf. Partie expérimentale).

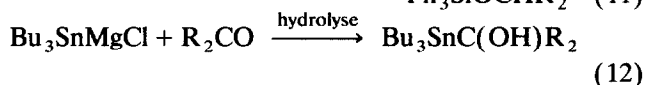
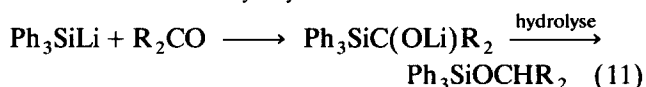
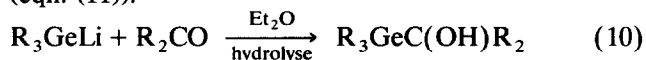
Le quinophénol issu de la réaction d'hydrolyse a été synthétisé par ailleurs par hydrogénation du galvinoxyle (réaction (9)).



En conclusion (par référence à la littérature [7-9]), il ressort que les germylanions présentent vis à vis des

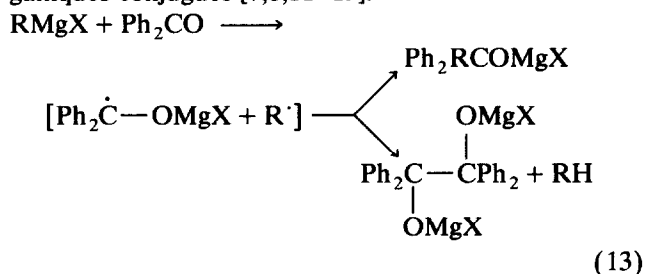


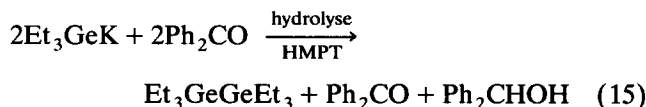
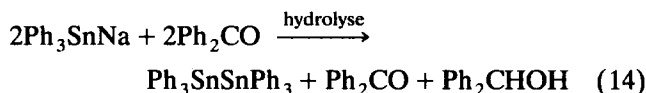
composés carbonylés simples une activité nucléophile classique proche de celle de la chimie des dérivés isologues du carbone et de l'étain conduisant à la formation d'alcools α -métallés (éqn. (10, 12)). Les silylanions en effet se distinguent dans ces mêmes réactions par la formation prépondérante d'alcoxsilane [7,10] (produit thermodynamiquement le plus stable) (éqn. (11)).



(R = alkyl, H)

Nous retrouvons par contre dans l'action des germylanions sur les dérivés carbonylés arylés fortement conjugués, la tendance générale de tous les anions du groupe 14 à donner des réactions par transfert monoélectroniques avec des accepteurs d'électrons organiques conjugués [7,8,11-19]:





3. Conclusion

Les études développées dans ce mémoire montrent que le type de transfert monoélectronique étudié conduit à deux réactions principales. Une recombinaison radicalaire hétéronucléaire à l'intérieur de la cage de solvant donne un adduit dont la formation peut être partiellement ralentie par l'intervention d'effets stériques qui favorisent alors la réaction compétitive homonucléaire à l'extérieur de la cage de solvant avec formation de digermane. Cependant dans le cas où l'adduit réactionnel peut subir une réaction secondaire de lithiogermolyse, ces deux réactions au départ compétitives deviennent alors complémentaires pour la formation de digermane. Dans le cas où l'accepteur d'électrons organique peut fonctionner comme un piègeur de spin, une nouvelle voie d'accès aux digermanes est alors ouverte (Schéma 5).

4. Partie expérimentale

Tous les dérivés à liaison germanium-métal sont sensibles à l'hydrolyse et à l'oxydation et sont manipulés sous rampe à vide en atmosphère inerte (argon). Tous les solvants utilisés sont rigoureusement anhydres. Les composés décrits dans ce mémoire ont été caractérisés à l'aide des techniques et analyses usuelles: CPV Varian Aerograph 1400 et HP 5890 (colonne SE 30, référence interne Bu_4Ge Température initiale: 40°C , Température finale: 280°C ; Vitesse: $20^\circ\text{C}/\text{min}$; Température injecteur: 280°C ; Température détecteur: 280°C); RMN ^1H Varian EM 360A à 60 MHz et AC 80 Bruker; IR Perkin-Elmer 457 et 1600 série FT IR; RPE Bruker ER 200 équipé d'un gauss-mètre à sonde RMN Bruker et d'un fréquence mètre EIP. Les spectres de masse ont été enregistrés sur Ribermag R10-10H (impact électronique) et GCMS sur HP 3989A (impact électronique). Les points de fusion ont été mesurés à l'aide d'un microscope à platine chauffante Reichert. Les analyses élémentaires ont été réalisées par les services de Microanalyse du CNRS et de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse.

4.1. Action de Mes_3GeLi sur la tétraphénylcyclopentadiénone

A une suspension de Mes_3GeLi [20] (1 mmol) dans 4 ml de THF est ajoutée une solution de 0.38 g (1

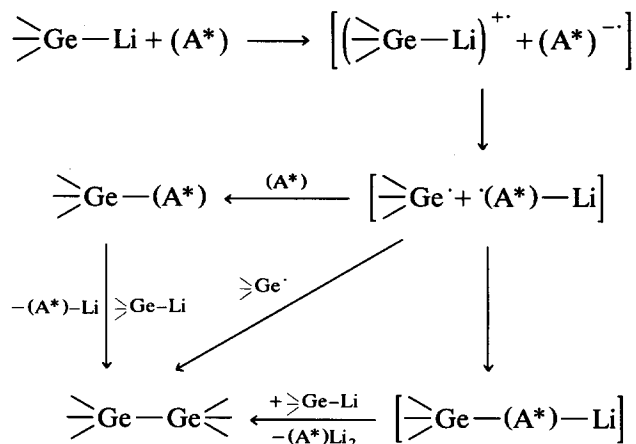
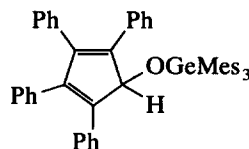


Schéma 5. A^* = composé fonctionnel fortement conjugué à liaisons C=O ou C=N et surtout à LUMO très basse.

mmol) de tétraphénylcyclopentadiénone dans 8 ml de THF goutte à goutte à 0°C . La solution de couleur orange foncé est alors laissée 1.5 h à température ambiante puis concentrée sous pression réduite avant d'être reprise par 10 ml de MeOH et filtrée pour donner 0.27 g de précipité (m.p. $140\text{--}145^\circ\text{C}$) identifié à l'adduit *O*-germanié:



RMN ^1H (C_6D_6): $\delta(\text{ppm})$ = p- CH_3 : 2.05 (s); CH: 4.79 (s); C_6H_5 : 6.47–7.15 (m); o- CH_3 : 2.31 (s); C_6H_2 : 6.54 (s). Masse (EI): M^+ 816 (2%), Mes_3Ge 431 (32%), $\text{Ph}_4\text{C}_5\text{HO}$ 385 (3%), $\text{Ph}_4\text{C}_5\text{HOH}$ 386 (12%).

Un mélange réactionnel identique en solution dans 10 ml d'éther est traité en totalité par 4 ml d'HCl 10%. Après séchage sur Na_2SO_4 et concentration sous pression réduite, le résidu obtenu est analysé par ^1H RMN et dosé par CPV par rapport à une référence interne: Mes_3GeH (36%), Mes_3GeCl (64%).

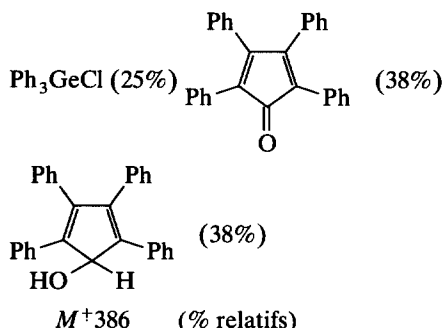
Dans toutes les expériences suivantes, les adduits *O*- et *N*-germaniés seront caractérisés de façon analogue par clivage acide (HCl 10%) et dosés à partir du chlorogermane formé.

4.2. Action de Ph_3GeLi sur la tétraphénylcyclopentadiénone

A une solution de Ph_3GeLi [21] (1 mmol) est ajoutée à 0°C une solution de 0.38 g (1 mmol) de tétraphénylcyclopentadiénone dans 8 ml de THF. La coloration fonce progressivement en s'intensifiant avec formation d'un précipité blanc. Après 1 h à 0°C le mélange est abandonné 2 h à température ambiante puis filtré pour

donner 0.16 g (53%) d'un solide blanc (m.p. 348–350°C) identifié à $\text{Ph}_3\text{GeGePh}_3$ [21].

Le filtrat est ensuite hydrolysé par 4 ml d'une solution d'HCl à 10%, puis extrait à l'éther et séché sur Na_2SO_4 . Cette solution est concentrée sous pression réduite et le résidu (0.54 g) est analysé par RMN ^1H et CPV/Masse:



4.3. Action de Ph_3GeLi sur le tétracyanoquinodiméthane (TCNQ)

A une solution de Ph_3GeLi [21] (1 mmol) sont ajoutés à température ambiante 0.20 g (1 mmol) de TCNQ dissout à chaud dans 30 ml de toluène. Après 12 h la solution est décantée puis canulée, le précipité est ensuite hydrolysé par HCl 10%, la solution est filtrée pour récupérer 0.05 g (17%) de $\text{Ph}_3\text{GeGePh}_3$, puis extraite à l'éther (2×5 ml) et séchée sur Na_2SO_4 . Après concentration sous pression réduite le résidu (0.25 g) est analysé par RMN ^1H et CPV: Ph_3GeH (43%), Ph_3GeCl [21] (40%).

4.4. Action de Ph_3GeLi sur le méthyl violet

A une solution de Ph_3GeLi [21] (1 mmol) est ajoutée une solution de 0.36 g (1 mmol) de méthyl violet dans 8 ml de THF à 0°C. Le mélange est laissé 30 min à 0°C puis 2 h à température ambiante et ensuite chauffé à 40°C pendant 1.5 h. La solution est hydrolysée par 4 ml d'HCl à 10%, extraite à l'éther (2×5 ml) et séchée sur Na_2SO_4 . Après concentration sous pression réduite, le résidu (0.70 g) est redissous dans 4 ml de THF et analysé par RMN ^1H et CPV: Ph_3GeH (44%), Ph_3GeCl (46%), $(\text{Ph}_3\text{Ge})_2$ (10%).

4.5. Action de la fluorénone sur Ph_3GeLi

Une solution de 0.18 g (1 mmol) de fluorénone dans 1 ml de THF et 1 ml de Et_2O est ajoutée à 0°C sur une solution de 2 mmol de Ph_3GeLi [21]. Le mélange est abandonné 1 h, à température ambiante puis hydrolysé par 4 ml de HCl 10%, il est ensuite filtré après ajout de 5 ml d'éther pour donner 0.41 g (68%) d'un solide blanc (m.p. 348–350°C) identifié à $\text{Ph}_3\text{GeGePh}_3$ [21]. La phase étherée est ensuite séchée sur Na_2SO_4 et concentrée sous pression réduite, le résidu (0.40 g) est

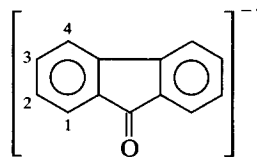
ensuite analysé par RMN ^1H et CPV: Ph_3GeH (51%) (Rdt. 33%), Ph_3GeCl (traces) fluorénone* (24%) et fluorénol* (24%) (% relatifs).

4.6. Action de Ph_3GeLi sur la fluorénone

Une solution de Ph_3GeLi [21] (2 mmol) est ajoutée à -10°C à une solution de 0.40 g de fluorénone (2 mmol) en solution dans 3 ml d'éther. Après 30 min à cette température le mélange est laissé à température ambiante pendant 40 min puis hydrolysé avec 2 ml d'une solution d'HCl à 10% et extrait avec 2×5 ml d'éther. La solution étherée est ensuite séchée sur Na_2SO_4 et concentrée sous pression réduite, l'analyse du résidu (1.12 g) par RMN ^1H et CPV montre la composition suivante: Ph_3GeCl (60%) (Rdt. 98%), $\text{Ph}_3\text{GeGePh}_3$ (traces) fluorénone (20%) fluorénol (20%) (% relatifs).

4.6.1. Etude par RPE

L'analyse par RPE du mélange réactionnel obtenu en ajoutant à une suspension de Mes_3GeLi dans le toluène une solution de fluorénone dans le toluène permet d'observer à -33°C le spectre du radical anion fluorényle [2].



(Toluène -33°C) $\text{MeCN}(-30^\circ\text{C})$ [2]
 $g = 2.0039$

$a(\text{H}^1) = 2 \text{ G}$	$a(\text{H}^1) = 2.01 \text{ G}$
$a(\text{H}^2) = 3 \text{ G}$	$a(\text{H}^2) = 3.01 \text{ G}$
$a(\text{H}^3) = 0.5 \text{ G}$	$a(\text{H}^3) = 0.67 \text{ G}$
quint. de mult.	$a(\text{H}^4) < 0.2 \text{ G}$

4.7. Action de Ph_3GeLi sur le 2,4,6-tri-*t*-butylnitrosobenzène (BNB)

A une solution de Ph_3GeLi (0.23 mmol) dans 1 ml de THF et 1 ml d' Et_2O est ajoutée à -20°C une solution de 0.064 g (0.23 mmol) de BNB dans 1 ml de THF, coloration orange. Le mélange est laissé 30 min à cette température puis 1 h à température ambiante, la solution est ensuite filtrée pour donner 0.06 g (85%) d'un solide blanc (m.p. 348–350°C) identifié à $\text{Ph}_3\text{GeGePh}_3$.

Le filtrat est ensuite traité par une solution d'HCl à 10% puis extrait par 2×5 ml d' Et_2O et séché sur Na_2SO_4 . La solution est concentrée sous pression

* Identifiés par comparaison à des échantillons commerciaux (Aldrich).

réduite et le résidu (0.07 g) est analysé par RMN ^1H et CPV: Ph_3GeH (traces), Ph_3GeCl (13%).

4.7.1. Etude par RPE

A partir d'un mélange de Ph_3GeLi et de BNB dans le toluène à -30°C , a été observé le signal de: Ar-N-O-GePh_3 (triplet 1,1,1 de triplets 1,2,1), $g = 2.0039$, $a(\text{N}) = 10.51$, $a(\text{H}_{\text{ar}}) = 1.80$ G.

4.8. Action de Mes_3GeLi sur le BNB

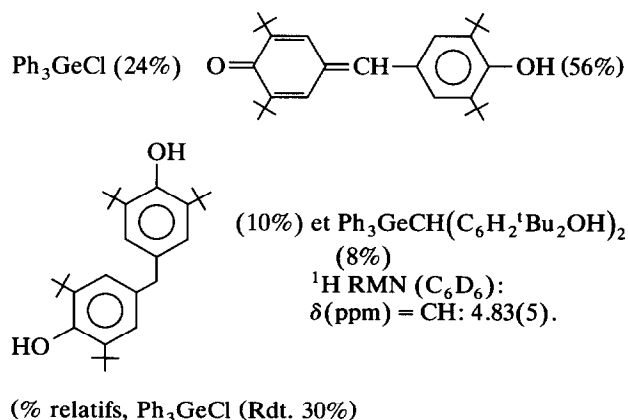
A une suspension de Mes_3GeLi [20] (0.23 mmol) dans 1 ml de THF est ajoutée à -20°C une solution de 0.064 g (0.23 mmol) de BNB dans 1 ml de THF, coloration orange puis jaune. Après 30 min à froid on abandonne le mélange 1 h à température ambiante avant de l'hydrolyser par 3 ml d'une solution d'HCl à 10%. Après extraction par 2×5 ml d' Et_2O et séchage sur Na_2SO_4 la solution est concentrée sous pression réduite et le résidu (0.15 g) est analysé par RMN ^1H et CPV: Mes_3GeH (17%); Mes_3GeCl (80%).

4.8.1. Etude par RPE

A partir d'un mélange de Mes_3GeLi et de BNB dans le toluène à -30°C , a été observé le signal de: Ar-N-O-GeMes_3 (triplet 1,1,1 de triplets 1,2,1), $g = 2.0035$, $a(\text{N}) = 9.60$, $a(\text{H}_{\text{ar}}) = 2.08$ G.

4.9. Action du radical galvinoxyle sur Ph_3GeLi

A une solution de Ph_3GeLi [21] (1 mmol) dans 2 ml de THF et 2 ml d' Et_2O est ajoutée à 0°C une solution de 0.42 g (1 mmol) de galvinoxyl dans 6 ml de THF, goutte à goutte, il y a disparition totale de la coloration violette du galvinoxyle et le mélange réactionnel prend une couleur rose fuschia. En fin d'addition, la solution est hydrolysée par 1.5 ml d'une solution d'HCl à 10%, goutte à goutte jusqu'à décoloration. La solution est alors filtrée pour donner 0.20 g (66%) de $\text{Ph}_3\text{GeGePh}_3$ (m.p. $348-350^\circ\text{C}$). Le filtrat est extrait à l'éther (2×5 ml) et la solution étherée est séchée sur Na_2SO_4 puis concentrée sous pression réduite. L'analyse du résidu (0.42 g) par RMN ^1H et CPV donne:



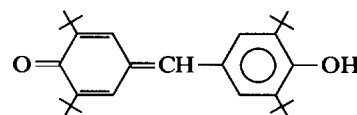
4.10. Action du radical galvinoxyle sur Mes_3GeLi

A une suspension de Mes_3GeLi [20] (1 mmol) dans 4 ml de toluène dégazé, est ajoutée une solution de 0.42 g (1 mmol) de galvinoxyl dans 4 ml de toluène à -78°C . Au bout de 2 h à -78°C on abandonne le mélange 12 h à température ambiante. Il est alors hydrolysé par 4 ml d'une solution d'HCl à 10% décanté puis séché sur Na_2SO_4 . Par concentration sous pression réduite, 0.87 g de résidu sont obtenus et analysés par RMN ^1H et dosés par CPV:

Mes_3GeCl (40%), Mes_3GeH (52%).

4.11. Réduction du radical galvinoxyle

A une solution de 0.20 g (0.5 mmol) de galvinoxyl dans 4 ml de THF, contenant 3 à 4 gouttes d'HCl 6N, sont ajoutés à température ambiante et par petites fractions 0.06 g (1.07 mmol) de poudre de fer. La solution se décolore pour devenir jaune orangé, elle est alors neutralisée par une solution saturée de NaHCO_3 puis extraite à l'éther (2×5 ml) et séchée sur Na_2SO_4 . La solution est concentrée sous pression réduite et le résidu (0.20 g) est repris par 3 ml de pentane puis laissé sous courant d'argon durant 2 h. Les cristaux formés sur les parois sont récupérés par grattage pour donner 0.07 g d'un solide orange (m.p. $150-155^\circ\text{C}$) identifié à:



(Rdt. 34%)

RMN ^1H (C_6D_6): $\delta(\text{ppm}) = ^t\text{Bu}(\text{quinonique}): 1.55-1.47$ (s), OH: 5.20 (s), $\text{C}_6\text{H}_2(\text{Ar}): 6.99$ (d) et 7.78 (d), C_6H_2 : 7.39 (s), $^t\text{Bu}(\text{Ar}): 1.34$ (s), CH: 6.87 (s), $J = 2.5$ Hz. IR (CDCl_3) $\nu(\text{OH})$ 3429, $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1793 cm^{-1} . Masse (EI) M^+ 422 (17%); $[\text{M}-\text{Me}]$ 407 (23%); $[\text{M}-^t\text{Bu}]$ 365 (31%). Trouvé: C, 82.44; H, 10.25. Analyse $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{O}_2$ calc.: C, 82.41; H, 10.01%.

Bibliographie

- 1 P. Rivière, A. Castel, Y. H. Ko et D. Desor, *J. Organomet. Chem.*, **386** (1990) 147.
- 2 P. B. Ayscough et R. Wilson, *J. Chem. Soc.*, (1963) 5412.
- 3 W. E. Zubarev, V. N. Belewskii et L. T. Bugaenko, *Russ. Chem. Rev.*, **48** (1979) 729.
- 4 P. Schmidt et K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 2493.
- 5 P. D. Bartlett et T. Funakoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, **84** (1962) 2596.
- 6 M. J. S. Gynane, M. F. Lappert, P. I. Riley, P. Rivière et M. Rivière-Baudet, *J. Organomet. Chem.*, **202** (1980) 5.
- 7 N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev et O. A. Kruglaya, *Organometallic Reactions*, Vol. 5, Wiley Interscience, New York, 1975, p. 101.
- 8 J. P. Quintard et M. Pereyre, *Reviews on Si, Ge, Sn and Pb compounds*, Vol. IV, 1980, p. 151.

- 9 I. S. Biltueva, D. A. Bravo-Zhivotovskii, T. I. Vakul'skaya, N. S. Vyazankin et M. G. Voronkov, *Metalloorg. Khim.*, **1** (1988) 789.
- 10 M. N. Bakola-Chritianopoulou, *J. Organomet. Chem.*, **308** (1986) C24.
- 11 P. Rivière, M. Rivière-Baudet et J. Satgé, *Germanium, Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 2, Pergamon Press, 1982, Chap. 10.
- 12 J. Satgé, M. Massol et P. Rivière, *J. Organomet. Chem.*, **56** (1973) 1.
- 13 W. Kaim, *Acc. Chem. Res.*, **18** (1985) et réf. citées.
- 14 E. C. Ashby, Wei-Yang Su et T. N. Pham, *Organometallics*, **4** (1985) 1493.
- 15 H. J. S. Winkler et H. Winkler, *J. Org. Chem.*, **32** (1967) 1695.
- 16 R. Corriu, C. Guerin, B. Henner et Q. Wang, *J. Organomet. Chem.*, **365** (1989) C7.
- 17 K. Mizuno, K. Nakanishi, J. Chosa, T. Nguyen et Y. Otsuji, *Tetrahedron Lett.*, **30** (1989) 3689.
- 18 C. Blomberg et H. S. Mosher, *J. Organomet. Chem.*, **13** (1968) 519.
- 19 (a) M. Chanon, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1982) 197; (b) M. Chanon et M. L. Tobe, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **21** (1982) 1; (c) M. Julliard et M. Chanon, *Chem. Rev.*, **83** (1983) 425.
- 20 A. Castel, P. Rivière, J. Satgé, Y. H. Ko et D. Desor, *J. Organomet. Chem.*, **397** (1990) 7.
- 21 M. Lesbre, P. Mazerolles et J. Satgé, *The Organic Compounds of Germanium*, Wiley-Interscience, New York, 1971.