

INTERMÉDIAIRES ORGANIQUES DU GERMANIUM DIVALENT I. SYNTHÈSE DE GERMANES α OU β FONCTIONNELS PAR INSERTION DE GERMYLENES SUR LES LIAISONS C-X DE DÉRIVÉS ORGANIQUES HALOGÉNÉS

M. MASSOL, J. BARRAU, P. RIVIÈRE ET J. SATGÉ

Laboratoire de Chimie des Organominéraux, Faculté des Sciences, 31 Toulouse (France)

(Reçu le 19 janvier 1971)

SUMMARY

The organic derivatives of divalent germanium (germylenes) of the type: $R(Cl)Ge$: (R = alkyl, phenyl, chlorine) obtained by decomposition at room temperature of the methoxychlorohydrogermane $R(Cl)(MeO)GeH$, were condensed on various organic halo derivatives. The insertion of the germynes on the halogen-carbon bond of β -ethylenic halo-compounds, α -haloketo derivatives, acid chloride or α -haloethers, leads to the formation of functionally substituted α or β organopolyhalogermanes some of which can not be prepared by other ways.

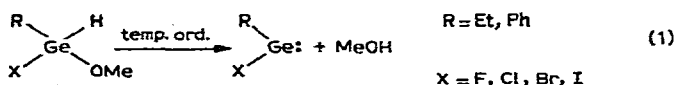
These insertion derivatives can be characterized by NMR and IR spectroscopy, as well as by chemical route. In some cases, the functional germanes isolated by reduction or alkylation of the insertion products have been synthesized independently by new chemical ways.

RÉSUMÉ

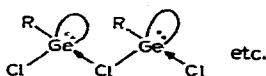
Les dérivés organiques du germanium(II) ("germylènes") du type $R(Cl)Ge$: (R = alcoyl, phényl, chlore) obtenus par décomposition à température ordinaire des méthoxychlorohydrogermanes $R(Cl)(MeO)GeH$, ont été condensés sur divers réactifs organiques halogénés. L'insertion du germylène sur la liaison $X-C$ de composés halogénés β éthyliques, de dérivés carbonylés α halogénés, de chlorures d'acides ou d'éthers α halogénés, conduit à des organopolyhalogénogermanes α ou β fonctionnels souvent inaccessibles par d'autres voies. Ces dérivés d'insertion ont pu être caractérisés par spectrographie RMN et IR ainsi que par voie chimique. Dans certains cas les germanes fonctionnels isolés après réduction ou alcoylation ont été synthétisés indépendamment par de nouvelles voies.

INTRODUCTION

La décomposition à température ordinaire des organométhoxyhalohydrogermanes $R(X)(MeO)GeH$ nous a permis d'obtenir par α -élimination, divers dérivés organiques du germanium(II)¹⁻³:



Contrairement aux dérivés divalents R_2Ge et R(H)Ge qui se polymérisent à température ordinaire avec formation de polygermanes^{3,4}, les espèces divalentes monohalogénées R(X)Ge paraissent stables à l'état à température ordinaire. L'absence de liaison Ge-Ge dans ces dérivés conduit à proposer des associations par liaisons datives entre les paires libres de l'atome d'halogène et l'orbitale 3p vacante du germanium³, ce qui correspondrait à un "état singulet" pour l'espèce divalente germaniée.



Le présent travail a permis de proposer une structure identique pour le chlorure germaneux Cl_2Ge préparé dans les mêmes conditions à partir de $\text{Cl}_2(\text{MeO})\text{GeH}$ [cf. résultats, discussion (1)].

Le caractère électrophile de ces germylènes explique la synthèse relativement aisée de germa-1 cyclopentènes-3 par condensation sur des diènes conjugués² et peut s'interpréter par la présence d'une orbitale p vacante sur le germanium.

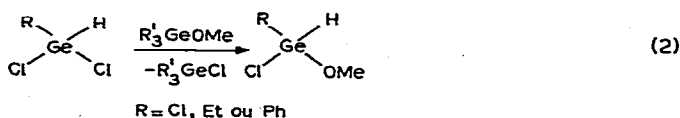
A côté des réactions des carbènes⁵, des dihalosilylènes X_2Si ⁶, ou des organostannylènes R_2Sn ⁷ sur des dérivés halogénés, on connaît quelques réactions d'insertion de dihalogermylènes X_2Ge ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) sur des liaisons carbone-halogène de dérivés organiques. Cl_2Ge (formé à partir de HGeCl_3 , $2\text{Et}_2\text{O}$) a pu être condensé sur l'éther chlorométhyle ou sur le chlorure de benzyle; il conduit aux trichlorures germaniés $\text{Cl}_3\text{GeCH}_2\text{OCH}_3$ et $\text{Cl}_3\text{GeCH}_2\text{Ph}$ ^{8,9}. De même le dibromure germaneux réagit sur le bromure d'allyle, conduisant au tribromoallylgermane¹⁰, tandis que l'iodure germaneux I_2Ge permet d'isoler divers triiodoorganogermanes par condensation sur le trifluoroiodométhane¹¹ ou sur des iodures organiques RCH_2I ($\text{R} = \text{H, CH}_3$ ^{12,13}, ou $\text{R} = n\text{-propyl, OCH}_3, \text{COOC}_2\text{H}_5$ ¹⁴).

Nous exposons dans ce mémoire la condensation des germylènes R(X)Ge sur la liaison carbone-halogène de divers composés organiques halogénés. Ces réactions constituent une méthode de synthèse d'organopolyhalogermanes fonctionnellement substitués en α ou β du germanium.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

(1). Préparation des espèces organiques du germanium divalent

Les germylènes R(Cl)Ge utilisés dans toutes nos réactions d'insertion ont été préparés selon la réaction (1), par décomposition des organométhoxychlorohydrogermanes. Ces derniers sont obtenus soit par réaction d'échange "chlore-méthoxy" entre l'hydrogermane polyhalogéné et un méthoxytriorganogermane, (dans le cas où $\text{R} = \text{Cl, Et}$ ou Ph), soit par méthylation partielle de l'éthyl(ou phényl)dichlorogermane au moyen de méthanolate de lithium pour $\text{R} = \text{Et}$ ou Ph



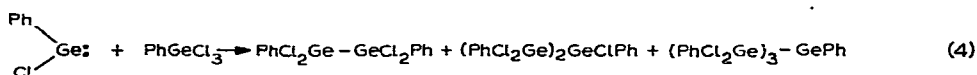
La réaction d'échange chlore-méthoxy est ici appliquée au trichlorogermane* en solution dans le pentane. Le méthoxydichlorohydrogermane $\text{Cl}_2(\text{MeO})\text{GeH}$ très instable³ conduit au dichlorure germaneux, isolé pour la première fois sous forme liquide et ne présentant pas de bande $\nu(\text{Ge}-\text{Ge})$ en IR. Sous effet thermique, à l'abri de l'air, la forme liquide se transforme en un solide jaune comparable au produit obtenu par décomposition directe à la chaleur du trichlorogermane^{15,16,4} ou de ses étherates^{8,9}. A l'hydrolyse les formes liquide ou solide conduisent au même précipité jaune d'oxyde germaneux GeO . Toutes les réactions d'insertion de GeCl_2 ont été étudiées à partir de la forme liquide.

(2). Réactions d'insertion des germylènes sur divers halogénures d'alcoyle

Après l'action des organochlorogermylènes sur l'acide chlorhydrique concentré qui conduit aux chlorohydrogermanes correspondants³;

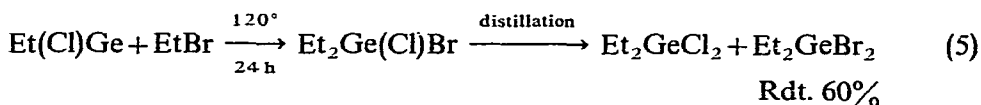


les mêmes germylènes ont été confrontés avec divers organopolyhalogénogermanes. Les di, tri ou tétragermanes polychlorés ont été isolés à partir du phényltrichlorogermane¹⁷.



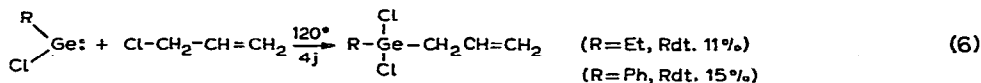
Parallèlement à ces réactions les chlorogermylènes ont été condensés sur des halogénures d'alcoyle saturés ou insaturés. Les liaisons carbone-brome se sont toujours révélées plus réactives que les liaisons C-Cl dans ces réactions d'insertion.

Bromure d'éthyle. Sous effet thermique l'éthylchlorogermylène conduit par insertion sur le bromure d'éthyle aux dihalogénures germaniés.



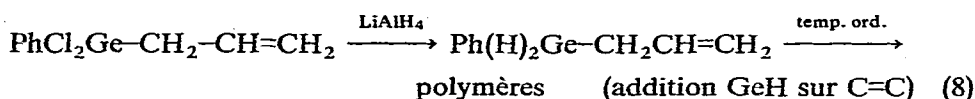
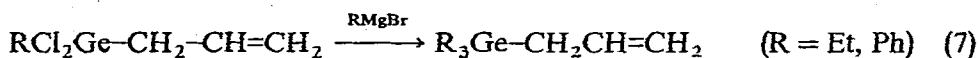
La même réaction avec le chlorure germaneux conduit à un mélange d'éthyltrihalogermanes (Rdt. 75%).

Chlorure d'allyle. Dans le cas du chlorure d'allyle le rendement de la réaction d'insertion est plus faible en raison de la réaction compétitive de condensation du germylène sur l'insaturation carbone-carbone qui conduit à des polymères.

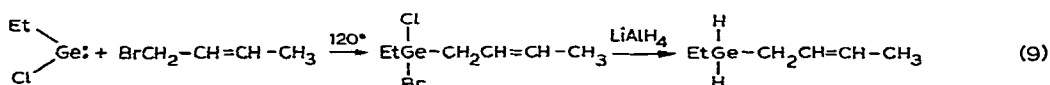


* En l'absence de solvant et sous effet thermique, le dichlorure germaneux est isolé sous forme solide jaune dans l'action de Bu_3GeOMe sur HGeCl_3 ³⁵.

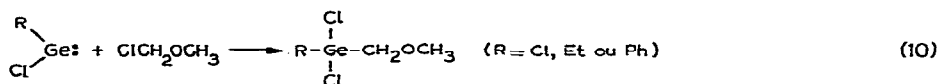
Avec le dichlorure germaneux, on note la formation prépondérante de polymères $[-CH(CH_2Cl)CH_2Ge(Cl)_2-]_n$. Cependant, lorsque $GeCl_2$ et le chlorure d'allyle sont mélangés à basse température (-80°), puis portés à 120° , le trichloroallylgermane^{18,19} est isolé avec un rendement de 55 %. Les dérivés allyliques dichlorés obtenus ont été soit alcoylés, soit réduits :



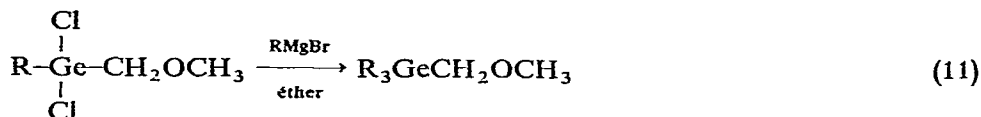
Bromure de crotyle. L'éthylchlorogermylène conduit avec le bromure de crotyle à un mélange de dichloro- et de dibromocrotylgermane. Par alcoylation ce mélange donne le triéthylcrotylgermane déjà décrit²⁰, avec un excellent rendement (76 %). L'éthylcrotylgermane est isolé (Rdt. 79 %) après réduction du même mélange par $LiAlH_4$.



Éther chlorométhylique. L'addition des germylènes sur l'éther chlorométhylique au reflux de ce dérivé, a permis de préparer divers (méthoxyméthyl)chlorogermanes.

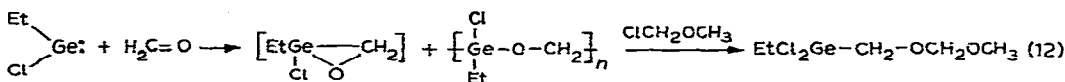


L'alcoylation des liaisons $Ge-Cl$ conduit aux triorganogermanes correspondants :



Nous avons en outre étudié l'action de $EtClGe$ sur l'éther chlorométhylique à plus haute température (140°) et observé à côté du produit d'insertion normal $EtCl_2GeCH_2OCH_3$ (I) la formation d'un second dérivé $EtCl_2GeCH_2OCH_2OCH_3$ (II). Le pourcentage de ce dérivé (II) dans le mélange atteint 90 % en milieu chlorhydrique. L'obtention de (II) peut être interprétée par la formation intermédiaire d'un dérivé du type $[-Ge(Et)(Cl)OCH_2-]_n$ dû à l'insertion du germylène sur le formol (formé par thermolyse ou hydrolyse acide de $ClCH_2OCH_3$) suivie d'un clivage des liaisons $Ge-O$ par l'éther chlorométhylique en excès.

Cette hypothèse est confirmée par l'action du formol gazeux sur l'éthylchlorogermylène, en milieu éther chlorométhylique et au reflux de ce dernier, qui conduit presque exclusivement au même (germylméthoxy)-méthoxy-méthane :



(3). Réactions d'insertion des germylènes sur les dérivés halogénés carbonylés

De nombreux dérivés carbonylés des éléments du groupe IVB, et en particulier les acylgermanes et β céto germanes R_3GeCOR' et R_3GeCH_2COR' (R = alcoyl, phényl) ont été synthétisés (cf. article de Brook²¹). Plusieurs dérivés du même type, mais halogénés sur le germanium sont également décrits: $PhCl_2GeCOCHPh_2$ ²⁴ et >Ge(X)CH_2COOR ^{14,22,23}.

Nous avons tenté de synthétiser des composés à motif $Ge(X)_2C(O)-$ et $Ge(X)_2CH_2C(O)-$ par insertion des chlorogermylènes sur la liaison C-X d'halogénures d'acides et d' α halocétone et α haloesters.

Les dérivés à deux liaisons Ge-X, α ou β carbonylés ainsi obtenus ont été identifiés par analyses physicochimiques RMN, mais leur faible stabilité ou des réactions de clivage consécutives à l'insertion du germylène ne permettent pas de les isoler. Leur structure est confirmée après réaction d'alcoylation ou de réduction.

(a). Cas des dérivés carbonylés α chlorés: $R'COCH_2Cl$. La chloroacétone et la chloroacétophénone ont été confrontés sous effet thermique modéré (50–60°) à l'éthyl et au phényl-chlorogermylène. L'analyse RMN (cf. Tableau 1) du mélange réactionnel révèle la formation d'un dérivé d'insertion germanié β carbonylé:

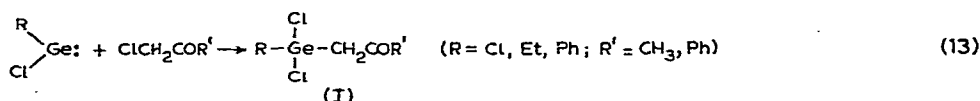


TABLEAU 1

CARACTÉRISTIQUES RMN DE NOUVEAUX β CÉTOGERMANES À LIAISON Ge-Cl^a

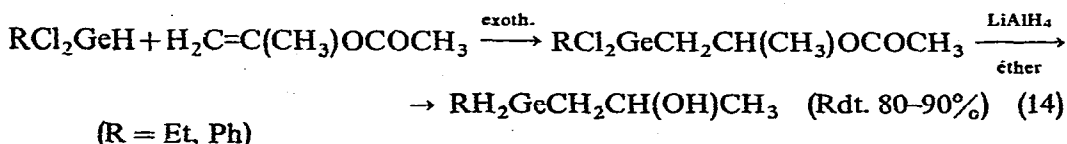
Composé	$\delta(COCH_3)$ (ppm)	$\delta(CH_2CO)$ (ppm)
$EtCl_2GeCH_2COCH_3$	2.03	3.18
$PhCl_2GeCH_2COCH_3$	1.95	3.15
$Cl_3GeCH_2COCH_3$	1.90	3.55
$EtCl_2GeCH_2COPh$		3.44
$PhCl_2GeCH_2COPh$		3.60

^a Spectres réalisés dans CCl_4 .

Cependant divers autres signaux dans le spectre RMN du mélange brut correspondent à des produits secondaires formés en faible quantité. L'un deux à δ 2.08 (s) ou δ 2.40 (s) ppm permet d'identifier la cétone CH_3COR correspondant à la réduction de la chlorocétone de départ ($R = CH_3$ ou C_6H_5).

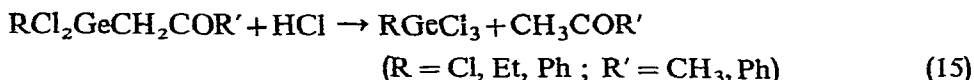
La distillation du mélange réactionnel conduit uniquement à la cétone de réduction (acétone ou acétophénone) et au chlorure germanié $RGeCl_3$ ($R = Cl, Et, Ph$), sans aucune trace de dérivé d'insertion (I).

La formation intermédiaire de ce dérivé (I) est prouvée cependant par voie chimique. L'alcool β germanié $R(H_2)Ge-CH_2CHOH-R'$ est obtenu avec un rendement de 15 à 20 % par réduction du mélange réactionnel au moyen de $LiAlH_4$. Ce même dérivé est préparé par ailleurs (cas où $R' = CH_3$) par réduction de $RCl_2GeCH_2CH-(CH_3)OCOCH_3$ obtenu par hydrogermylation de l'acétate d'isopropényle au moyen de $EtCl_2GeH$ ou de $PhCl_2GeH$.



Le mécanisme de formation de ces cétones CH_3COR au cours de ces réactions d'insertion a été élucidé.

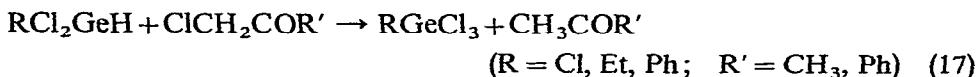
L'obtention de cétone non chlorée, peut s'effectuer par clivage du dérivé d'insertion par l'acide chlorhydrique.



La présence de traces de méthanol dans le germylène initial peut expliquer la formation de HCl par solvolysé de la chlorocétone mais, on doit retenir essentiellement pour la formation de HCl, un phénomène d'énolisation-crotonisation de la cétone initiale catalysé par l'espèce divalente du germanium*. L'eau formée dans cette crotonisation doit provoquer l'hydrolyse partielle du germylène en donnant HCl et l'oxyde $(\text{RGeO})_n$ que l'on a caractérisé chimiquement (clivage par HCl). De plus la formation dans le cas de PhCl_2Ge , de dérivés de condensation du chlorohydrure PhCl_2GeH sur la cétone de réduction (alcool α germanié notamment $\text{PhCl}_2\text{GeC}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ mis en évidence par RMN et caractérisé par des réactions annexes de condensation de cet hydrure sur l'acétone^{29,30}, conduit à admettre la formation de cet hydrure à partir de HCl formé in situ³:



On peut de ce fait envisager, la réduction partielle de la chlorocétone par le chlorohydrure RCl_2GeH ainsi formé:



Cette hypothèse est confirmée par le fait que l'addition de galvinoxyl au mélange réactionnel provoque une augmentation du pourcentage d'insertion (30 %), lié à une diminution du pourcentage de réduction radicalaire**¹⁷.

Dans le cas de l'interaction: phénylchlorogermylène-chlorocétone la quantité de cétone (acétone ou acétophénone) formée est toujours inférieure à celle observée dans le cas de l'éthylchlorogermylène, ce qui correspond à la condensation de PhCl_2GeH sur le groupe carbonyle de CH_3COR ^{29,30}.

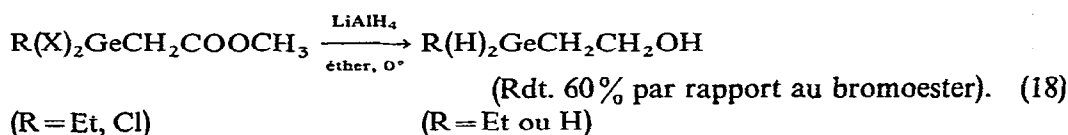
(b). *Cas des esters, α -halogénés: ROCOCH_2X .* Nous avons confronté dans les mêmes conditions que précédemment, le bromoacétate de méthyle à l'éthylchlorogermylène. Un mélange d'éthyl (chlorobromo-, dichloro- et dibromo-) germylacétate

* De nombreuses réactions d'addition du trichlorogermane dans l'éther, sur des cétones et aldéhydes sont interprétées par la formation de cétones ou aldéhydes éthyléniques issus d'une crotonisation de ces dérivés carbonyles, favorisée par la présence d'une espèce divalente de germanium (GeCl_2)²⁵⁻²⁸.

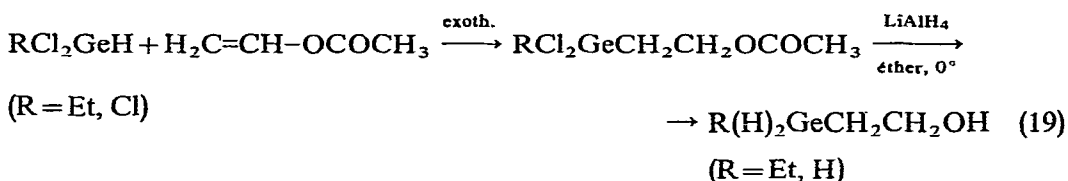
** La réduction d'une chlorocétone par un hydrure du type RCl_2GeH ou même Cl_3GeH dans l'éther a été réalisée indépendamment des réactions d'insertion des germylènes (cf. partie expérimentale). Le caractère radicalaire de cette réduction (inhibition par le galvinoxyl) correspond à la rupture homolytique très aisée de la liaison Ge-H dans ce type d'halogénohydrure²⁹⁻³¹.

de méthyle est obtenu ($\text{EtX}_2\text{GeCH}_2\text{COOCH}_3$) avec un rendement de 75 %. Avec le dichlorure germaneux la réaction avec le bromoester est très vive, l'ester germanié halogéné doit être comme dans le cas précédent réduit ou alcoylé pour pouvoir être caractérisé.

La réduction du produit d'insertion par LiAlH_4 permet d'isoler un alcool β germanié à liaison GeH :



Ces mêmes alcools sont obtenus à partir des dérivés de condensation de EtCl_2GeH ou Cl_3GeH^* sur l'acétate de vinyle



Par action du bromure d'éthylmagnésium sur $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{X}_2\text{GeCH}_2\text{COOCH}_3$ en solution dans l'éther nous avons pu isoler le triéthylgermylacétate de méthyle $\text{Et}_3\text{GeCH}_2\text{COOCH}_3$ (Rdt. 15 à 20 %) [IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1725 cm^{-1} ; RMN: $\delta(\text{GeCH}_2)$: 1.82 (s), $\delta(\text{OCH}_3)$ 3.53 (s) ppm], correspondant à l'alcoylation exclusive des liaisons germanium-halogène. Ce dérivé est identifié à l'ester déjà décrit par Lutsenko *et al.*³²; nous avons pu préparer également cet ester selon la méthode de Fessenden³⁷, par réaction de Réformatsky entre le triéthylchlorogermane et le bromoacétate de méthyle.



Récemment Chvalovsky *et al.*³⁴ ont signalé la formation de (carbétoxyméthyl) triméthylgermane $\text{Me}_3\text{GeCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ par alcoylation de $\text{Cl}_3\text{GeCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ préparé à partir de GeCl_4 et de bromoacétate d'éthyle en présence de zinc. Les auteurs ne signalent également que l'alcoylation des liaisons $\text{Ge}-\text{Cl}$ sans modification de la fonction ester en β du germanium.

(c). *Cas des chlorures d'acide.* Les chlorogermylènes R(Cl)Ge (R = Et ou Ph) ont été confrontés à 80° au chlorure d'acétyle. L'insertion conduit à un acylgermane $\text{RCl}_2\text{GeCOCH}_3$ qui s'est révélé très instable et qui ne peut être caractérisé que par le signal CH_3-CO en RMN: $\delta(\text{CH}_3)$ 2.18 ppm pour R = Et ainsi que R = Ph. On note dans la décomposition, la formation prépondérante de diacétyle $\delta(\text{CH}_3)$ 2.26 ppm qui s'accompagne d'une duplication du reste germanié, le digermane formé, lui même instable, conduit au trichlorure germanié^{17,35}.

* La condensation de EtCl_2GeH sur l'acétate de vinyle conduit exclusivement au dérivé linéaire; celle de Cl_3GeH conduit au mélange des deux isomères linéaire et ramifié: $\text{Cl}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ (50 %) et $\text{Cl}_3\text{GeCH}(\text{CH}_3)\text{OCOCH}_3$ (50 %). Par réduction, on obtient à côté de l'alcool β germanié $\text{H}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, l'alcool α germanié $\text{H}_3\text{GeCH}(\text{OH})\text{CH}_3$.



La même réaction est observée dans l'action de EtClGe , de PhClGe (80° , 24 h) ou de Cl_2Ge sur le chlorure de l'acide diphénylacétique. L'acylgermane $\text{RCl}_2\text{GeCOCHPh}_2$ ($\text{R} = \text{Cl}$, Et ou Ph) est formé avec un rendement plus faible (30 et 45 %) que dans l'action directe de l'hydrogermane RCl_2GeH ($\text{R} = \text{Ph}$ ou Cl) sur le diphénylcétène^{24,36}. On isole l' α dicétone $(\text{Ph}_2\text{CH-CO})_2$ de façon quasi quantitative si l'on prolonge l'effet thermique.

CONCLUSION

Sous effet thermique les germylènes se polycondensent avec formation d'enchaînements germaniés $(\text{RClGe})_n$ à liaison³ Ge-Ge . Les germylènes ainsi polymérisés, se sont avérés, comme les polygermanes, inactifs vis à vis des halogénures organiques, dans les conditions où les germylènes "associés" s'insèrent aisément. Les réactions d'insertion, sur les liaisons C-X s'accordent avec un état singulet caractérisé par la présence d'une orbitale vide et d'une paire libre sur le germanium.

Dans ces réactions d'insertion, les germylènes paraissent se comporter comme des réactifs électrophiles vis à vis des substrats halogénés. Nous avons constaté d'une manière générale que leur réactivité pour un même dérivé RX , croît dans l'ordre: $\text{EtClGe} < \text{PhClGe} < \text{Cl}_2\text{Ge}$. Cet accroissement de réactivité peut s'expliquer par une augmentation du caractère électrophile du germylène en fonction des effets $(-I)$ croissants des substituants sur le germanium. Ce type d'attaque électrophile peut aussi expliquer que les dérivés bromés soient plus réactifs que les dérivés chlorés.

L'étude cinétique du mécanisme de l'insertion des germylènes sur les liaisons C-X est actuellement envisagée en fonction de l'influence des substituants sur le Ge et sur le carbone du substrat. L'étude de la stéréochimie de ces réactions d'insertion doit nous permettre d'élucider ces mécanismes, ainsi que de préciser la structure électronique des germylènes étudiée par ailleurs par des mesures magnétiques.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

En RMN, tous les déplacements chimiques sont données par rapport au TMS pris comme référence interne.

(A). Préparation des chlorogermylènes à partir des méthoxychlorohydrogermanes

(1). *Chlorure germaneux* (Cl_2Ge). A 23 g environ de trichlorogermane, (35 g de mélange $\text{GeCl}_4 + \text{HGeCl}_3$ préparé suivant³⁷) placés dans 50 ml de pentane, on ajoute goutte à goutte 24.2 g (0.1255 mole) de triéthylméthoxygermanium. Après une élévation de température, il se forme un liquide visqueux, jaune clair, plus dense que le pentane et non miscible. La phase inférieure ainsi formée (17 g, Rdt. 94 %) est décantée à l'abri de l'air puis placée sous vide poussé pendant 1 à 2 h afin d'éliminer le méthanol formé lors de la décomposition de $\text{Cl}_2(\text{MeO})\text{GeH}$. Une analyse infrarouge du produit visqueux obtenu révèle encore la présence de traces de méthanol [légère bande $\nu(\text{OH})$]. L'analyse élémentaire (Trouvé: Cl , 46.28. GeCl_2 calc. Cl , 49.41 %) montre l'obtention de chlorure germaneux presque stoechiométrique $\text{Ge}_1\text{Cl}_{1.85}$ [forme (I)]. Par chauffage vers $30-40^\circ$, la forme liquide (I) donne un précipité blanc-jaune

non stoechiométrique ($\text{Ge}_1\text{Cl}_{1.40}$) correspondant vraisemblablement au mélange de sous chlorures (Ge_2Cl_3)_n et (GeCl)_n.

La masse moléculaire de GeCl_2 liquide ne peut être déterminé par cryoscopie dans le benzène, le dichlorure germaneux se polymérise instantanément au contact de ce solvant.

(2). *Ethylchlorogermylène (EtClGe)*. L'éthylchlorogermyle EtCl_2GeH (9.0 g, 0.0518 mole) est ajouté, sans solvant, en une seule fois, à 0.0518 mole de méthanolate de lithium dans l'hexane. Après élimination du chlorure de lithium par filtration et de l'hexane et du méthanol par évaporation sous vide, 6.5 g d'un liquide visqueux translucide identifié à l'éthylchlorogermylène sont recueillis (Rdt. 92 %). (Trouvé: Cl, 24.90. $\text{C}_2\text{H}_5\text{ClGe}$ calc.: Cl, 25.86 %.) Masse moléculaire: Cryométrie (benzène): PM calc. monomère: 137.00. PM trouvé: 624 (sensiblement 4 fois celle du monomère). Par ébulliométrie dans le même solvant, la masse moléculaire (PM trouvé: 233) est voisine de celle du dimère.

(3). *Phénylchlorogermylène (PhClGe)*. Selon la méthode précédente, 8.90 g (0.040 mole) de phényldichlorogermyle et 0.040 mole de méthanolate de lithium conduisent à 7.20 g (Rdt. 97 %) de phénylchlorogermylène sous forme d'un liquide visqueux. (Trouvé: Cl, 18.05. $\text{C}_6\text{H}_5\text{ClGe}$ calc.: Cl, 19.15 %.) Masse moléculaire: Cryométrie (benzène): PM calc. monomère: 185.15. PM trouvé: 762 (voisine de celle du tétramère).

(B). Réactions d'insertion des germylènes sur les halogénures d'alcoyle

(1). Action de l'éthylchlorogermylène sur le bromure d'éthyle

On chauffe à 120° en tube scellé, pendant 24 h, 5.0 g (0.0365 mole) d'éthylchlorogermylène avec 3.97 g (0.0365 mole) de bromure d'éthyle. La distillation du mélange réactionnel permet d'isoler 2.1 g de diéthylchlorogermyle (Éb. $174^\circ/760$ mm) et 3.19 g de diéthyltribromogermyle (Éb.: $202\text{--}203^\circ/760$ mm) correspondant à un rendement global de 60 %.

(2). Action des germylènes sur le chlorure d'allyle

(a). *Allyltrichlorogermyle*. A -80° , 1.67 g (0.0218 mole) de chlorure d'allyle sont mélangés en tube scellé à 0.80 g de chlorure germaneux. Après retour à température ordinaire le mélange réactionnel est porté 4 jours à 120° . La distillation du produit brut conduit à 2.64 g de trichloroallylgermyle (Rdt. 55 %; Éb. $156\text{--}157^\circ/760$ mm; n_D^{20} 1.4941), identifié au dérivé déjà décrit¹⁸. L'alcoylation de ce dérivé par le bromure d'éthylmagnésium conduit au triéthylallylgermyle¹⁸ (Éb. $183^\circ/760$ mm; n_D^{20} 1.4596; d_4^{20} 1.0008).

(b). *Triéthylallylgermyle*. A 0.76 g de chlorure d'allyle (0.0100 mole) sont ajoutés vers -80° , 1.37 g d'éthylchlorogermylène (0.0100 mole). Le mélange est porté ensuite à 120° pendant 4 jours, puis traité par 6.20 g d'une solution d'éthyllithium à 5.32 % dans le benzène. Après traitement habituel, 0.70 g de triéthylallylgermyle sont obtenus (Rdt. 35 %).

(c). *Phénylallylgermanes*: $\text{Ph(H)}_2\text{GeCH}_2\text{CH=CH}_2$ et $\text{Ph}_3\text{GeCH}_2\text{CH=CH}_2$. A -30° , le phénylchlorogermylène (4.82 g; 0.0262 mole) est mélangé à 2.14 g de chlorure d'allyle (0.0280 mole). Le mélange est abandonné 12 h à température ambiante, puis porté à 80° pendant 7 jours. Le dérivé d'insertion formé $\text{Ph(Cl)}_2\text{GeCH}_2\text{CH=CH}_2$ [RMN: $\delta(\text{GeCH}_2)$ 3.62 ppm], ne peut être isolé par distillation. Le mélange réactionnel est traité à -20° par 2.0 g de LiAlH_4 , on obtient après hydrolyse et distillation

0.37 g de phénylgermane (Rdt. 14 %) et 1.62 g de phénylallylgermane $\text{Ph}(\text{H})_2\text{GeCH}_2\text{-CH=CH}_2$ (Rdt. 32 %). (Éb. $85^\circ/10\text{ mm}$; n_D^{20} 1.5320). RMN: $\delta(\text{GeH}_2)$ 4.43 (t); $\delta(\text{GeCH}_2)$ 2.00 (m); $\delta(\text{CH=CH}_2)$ système vinylique à 4.70–6.30 ppm. IR: $\nu(\text{GeH}_2)$ 2060; $\nu(\text{C=C})$ 1640 cm^{-1} . Ce dérivé se polycondense lentement à la température ordinaire en un dérivé solide insoluble dans les solvants usuels.

Le même mélange réactionnel traité in situ par 0.0540 mole de bromure de phénylmagnésium conduit à 2.47 g de mélange de $\text{Ph}_3\text{GeCH}_2\text{CH=CH}_2$ et Ph_4Ge (Rdt. 27 %). Le triphénylallylgermane a pu être purifié par recristallisation dans un mélange benzène/éther. [F. $90\text{--}92^\circ\text{C}$ (en accord avec la littérature³⁸). (RMN: $\delta(\text{Ge-CH}_2)$ 2.42 (d, t); $\delta(\text{CH=CH}_2)$ 4.70–6.30 ppm. IR: $\nu(\text{C=C})$, 1630 cm^{-1} .

(3). *Action de l'éthylchlorogermyle sur le bromure de crotylène*

(a). 1-Triéthylgermyl-2-butène: $\text{Et}_3\text{GeCH}_2\text{CH=CH-CH}_3$. Un mélange de 4.0 g d'éthylchlorogermyle (0.0291 mole) et de 4.0 g de bromure de crotylène (0.0290 mole) est chauffé à 120° en tube scellé pendant 10 h. Le mélange obtenu est traité par 43 g d'une solution à 5.32 % d'éthyllithium dans le benzène (0.0600 mole). Après hydrolyse et extraction, on recueille à la distillation 4.72 g de triéthylgermyl-1 butène-2 (%cis/trans: 83/17) (Rdt. 76 %) (Éb.: $86^\circ/15\text{ mm}$; n_D^{20} 1.4658; d_4^{20} 0.9974). identifié au dérivé déjà préparé par addition 1–4 des hydrogermanes sur les diènes-1,3²⁰.

(b). 1-Ethylgermyl-2-butène: $\text{Et}(\text{H})_2\text{GeCH}_2\text{-CH=CH-CH}_3$. La réduction à 0° par LiAlH_4 de 0.0277 mole du dérivé d'insertion conduit après traitement habituel à 2.10 g d'éthylcrotylgermane $\text{Et}(\text{H}_2)\text{Ge-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_3$ (Rdt. 79 %). (Éb. $94\text{--}95^\circ/760$; n_D^{20} 1.4522; d_4^{20} 1.0216). (Trouvé: C, 45.52; H, 8.95; $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{Ge}$ calc.: C, 45.39; H, 8.88 %). IR: $\nu(\text{GeH})$ 2040 cm^{-1} . RMN (solvant C_6D_6): $\delta(\text{GeH}_2)$ 3.85 ppm (quint.) $J(\text{HGeCH}_2)$ 3 Hz; $\delta(\text{CH=CH})$ massif entre 5–5.8 ppm; $\delta(\text{C-CH}_3)$ 1.58 ppm (d).

(4). *Action des chlorogermyles sur l'éther chlorométhyle*

(a). (Méthoxyméthyl)trichlorogermane: $\text{Cl}_3\text{GeCH}_2\text{OCH}_3$. L'éther chlorométhyle (1.37 g; 0.0171 mole) est ajouté à 2.45 g de chlorure germaneux liquide (0.0171 mole); une réaction très vigoureuse (la température atteint plus de 120°) est observée. A la distillation, on isole 3.31 g de (méthoxyméthyl)trichlorogermane (Rdt. 86 %) (Éb. $60^\circ/13\text{ mm}$; n_D^{20} 1.4891). RMN: $\delta(\text{GeCH}_2)$ 4.29; $\delta(\text{OCH}_3)$ 3.55 ppm identique au dérivé décrit^{8,9}.

(b). Ethyl(méthoxyméthyl)dichlorogermane: $\text{EtCl}_2\text{GeCH}_2\text{OCH}_3$. Aucune réaction exothermique n'est observée après mélange d'étherchlorométhyle et d'éthyl ou phénylchlorogermyle. Après un reflux ($55\text{--}60^\circ$) de 8 jours, 3.0 g (0.022 mole) d'éthylchlorogermyle et 2.2 g de $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$ (excès de 20 %) conduisent à 2.7 g d'éthyl(méthoxyméthyl)dichlorogermane (Rdt. 57 %). (Éb. $69^\circ/19\text{ mm}$; n_D^{20} 1.4764; d_4^{20} 1.3984). (Trouvé: C, 21.55; H, 4.26; Cl, 32.78. $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{OGe}$ calc.: C, 22.07; H, 4.63; Cl, 32.58 %). RMN: $\delta(\text{GeCH}_2)$ 3.94; $\delta(\text{OCH}_3)$ 3.42 ppm.

(c). Triéthyl(méthoxyméthyl)germane: $\text{Et}_3\text{GeCH}_2\text{OCH}_3$. L'action dans 50 ml d'éther de 0.0500 mole de bromure d'éthylmagnésium sur 2.7 g (0.0125 mole) de $\text{EtCl}_2\text{GeCH}_2\text{OCH}_3$ donne après 15 h de reflux, hydrolyse et extraction, 1.95 g de triéthyl(méthoxyméthyl)germane (Rdt. 78 %) (Éb. $108^\circ/15\text{ mm}$; n_D^{20} 1.4487; d_4^{20} 1.0331). (Trouvé: C, 46.58; H, 9.72. $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{OGe}$ calc.: C, 46.21; H, 9.84 %). RMN: $\delta(\text{GeCH}_2\text{O})$ 3.30; $\delta(\text{OCH}_3)$ 3.23 ppm.

(d). Phényl(méthoxyméthyl)dichlorogermane: $\text{PhCl}_2\text{GeCH}_2\text{OCH}_3$ et triphényl(méthoxyméthyl)germane $\text{Ph}_3\text{GeCH}_2\text{OCH}_3$. Un mélange de 3.50 g (0.0189 mole) de PhClGe et de 1.71 g (0.0200 mole) de $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$, porté à reflux pendant 8 jours,

conduit à 1.75 g de phényl(méthoxyméthyl)dichlorogermane (Rdt. 35 %) (Éb. 105°/13 mm). RMN: $\delta(\text{GeCH}_2)$ 4.10; $\delta(\text{OCH}_3)$ 3.40 ppm, inséparable toutefois de faibles quantités de PhGeCl_3 dû à un clivage partiel du produit d'insertion par l'éther chlorométhylque en excès.

Le produit obtenu traité par 0.0400 mole de bromure de phénylmagnésium en solution dans l'éther nous a conduit à 1.92 g de triphényl(méthoxyméthyl)germane (Rdt. global: 29 %; F. 79°). (Trouvé: C, 69.05; H, 5.92. $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{OGe}$ calc.: C, 68.84; H, 5.77 %.) RMN: $\delta(\text{Ge}-\text{CH}_2)$ 4.00; $\delta(\text{OCH}_3)$ 3.35 ppm.

(e). (Éthylchlorogermyleméthoxy)méthoxyméthane: $\text{EtCl}_2\text{GeCH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_3$. L'éthylchlorogermyleméthoxy (4.70 g (0.0345 mole)) est chauffé en tube scellé à 140° pendant 14 h en présence de 3.0 g d'éther chlorométhylque (10% d'excès). On recueille à la distillation:

i. 1.40 g d'éthyl(méthoxyméthyl)dichlorogermane (Rdt. 19%) déjà décrit.

ii. 1.78 g d'un dérivé plus lourd que nous avons purifié par chromatographie en phase vapeur [colonne aux silicones GESF 96 sur Fire-Brick 60/80; 150°, gaz vecteur Hélium (débit 30 ml/min)] et identifié après analyse spectrographique, masse moléculaire et analyse élémentaire à l'éthylchlorogermyleméthoxy)méthoxyméthane $\text{EtCl}_2\text{GeCH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ (Rdt. 20%). (Éb. 92°/12 mm; n_D^{20} 1.4786; d_4^{20} 1.4313). (Trouvé: C, 23.66; H, 4.50; Cl, 33.18. PM (benzène), 243. $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{Ge}$ calc.: C, 24.25; H, 4.88; Cl, 32.58 %. PM, 247.6.) RMN: $\delta(\text{GeCH}_2)$ 3.97; $\delta(\text{OCH}_2\text{O})$ 4.57; $\delta(\text{OCH}_3)$ 3.32 ppm.

iii. 2.1 g de résidus visqueux correspondant à l'éthylchlorogermyleméthoxy n'ayant pas réagi et caractérisé par condensation sur le diméthylbutadiène^{2,3}.

Nous avons repris l'action de l'éther chlorométhylque en excès (2 g) et à reflux, avec 1.50 g de EtCl_2Ge en présence de quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré. Après 12 h de reflux, une analyse CPV relève la formation des produits germaniés $\text{EtCl}_2\text{GeCH}_2\text{OCH}_3$ (I) et $\text{EtCl}_2\text{GeCH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ (II) (I/II: 10/90). La même expérience sans acide chlorhydrique (B4b) conduit presque exclusivement au dérivé (I).

Enfin, si l'on fait buller pendant 2 h, un excès de formol gazeux à température ordinaire sur un mélange de 1.60 g de EtCl_2Ge et 2.5 de $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$ aucune réaction exothermique n'est observée. Mais après 12 h à reflux de ce mélange une analyse CPV permet de mettre en évidence, comme précédemment la formation des dérivés (I) et (II) (I/II: 20/80).

(C). Réactions d'insertion des germyleméthoxys sur les dérivés carbonyles α -halogénés

(1). Action des chlorogermyleméthoxys sur la 1-chloro-2-propanone

(a). 1-(Organochlorogermyleméthoxy)-2-propanone $\text{RCl}_2\text{GeCH}_2\text{COCH}_3$. Un mélange de dichlorogermane ou d'éthyl- (ou phényl-) chlorogermyleméthoxy et de chloropropanone (20% en excès) fraîchement distillée, est chauffé en tube scellé à 60° pendant 48 h. La distillation du mélange réactionnel permet d'isoler dans chaque cas de l'acétone et le chlorure germanié (Rdt. $\approx 70\%$), GeCl_4 , EtGeCl_3 ou PhGeCl_3 selon les cas. Des résidus non identifiés ne peuvent être distillés.

L'analyse chromatographique en phase vapeur du mélange réactionnel brut montre également la formation d'acétone et du chlorure germanié; mais ne permet pas de mettre en évidence la formation d'un dérivé d'insertion.

Cependant si l'on suit le déroulement de la réaction par RMN on note l'appari-

tion sur le spectre de deux singulets aux environs de 1.90–2.0 ppm et 3.10–3.60 attribués respectivement au méthylène et au méthyle du dérivé d'insertion $\text{RCl}_2\text{Ge}-\text{CH}_2\text{COCH}_3$ (Tableau 1). Dans le cas de (PhGeCl) deux signaux à δ 3.72 (2 protons) et δ 1.95 ppm (3 protons) attribuables à $\text{PhCl}_2\text{GeC}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$ apparaissent au cours de la réaction.

En infrarouge, l'absorption $\nu(\text{C}=\text{O})$ du dérivé d'insertion est masquée dans le spectre IR du produit brut par la bande $\nu(\text{C}=\text{O})$ du dérivé carbonyle initial. Dans certains cas, il apparait sous forme d'un épaulement, dans la région de 1690 cm^{-1} une absorption attribuable au dérivé d'insertion.

(b). 1-Éthylgermyl-2-propanol: $\text{Et}(\text{H})_2\text{Ge}-\text{CH}_2-\text{CHOHCH}_3$. Le mélange réactionnel obtenu après avoir confronté en quantité stoechiométrique; l'éthylchlorogermyle et la chloro-2-propanone (48 h à 60°) (0.0150 mole) a été traité en solution dans l'éther par une suspension de LiAlH_4 (excès de 50%) dans le même solvant. Après hydrolyse de l'excès d'hydruure et extraction, l'analyse, chromatographique et IR, révèle la formation d'une faible quantité (Rdt. 15%) d'un alcool à liaison Ge-H identifié au 1-(éthylgermyl)-2-propanol préparé par ailleurs.

Ethylldichlorogermane EtCl_2GeH (13.05 g; 0.072 mole) sont ajoutés à 7.2 g (0.072 mole) d'acétate d'isopropényle (réaction très exothermique). Après 1 h, la distillation permet d'isoler 17.5 g de 1-(éthylldichlorogermyle)-2-acétoxy propane $\text{EtCl}_2\text{GeCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCOCH}_3$ (Rdt. 80%). (Éb. $139^\circ/16\text{ mm}$; n_D^{20} 1.4767; d_4^{20} 1.3727). (Trouvé: C, 31.10; H, 5.35; Cl, 25.41. $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Ge}$ calc.: C, 30.72; H, 5.16; Cl, 25.14%). RMN (solvant C_6H_6): $\delta(\text{GeCH}_2)$ 1.68 (d); $\delta(\text{CH}_3)$ 1.14 (d); $\delta(\text{COCH}_3)$ 1.74(s)ppm; $\delta(\text{CHO})$ 5.05(sex.)ppm, J 6.3 Hz.

L'action de 6.70 g de LiAlH_4 dans l'éther sur 16.0 g de cet acétate (0.098 mole) conduit après traitement habituel à de l'éthanol et à 6.1 g de 1-éthylgermyl 2-propanol: $\text{Et}(\text{H})_2\text{GeCH}_2-\text{CHOHCH}_3$ (Rdt. 65%). (Éb.: $76.5^\circ/18\text{ mm}$; n_D^{20} 1.4652; d_4^{20} 1.1677). (Trouvé: C, 37.09; H, 8.81. $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{OGe}$ calc.: C, 36.90; H, 8.67%). IR: $\nu(\text{GeH})$ 2040; $\nu(\text{OH})$ 3350 cm^{-1} . RMN (solvant C_6H_6 : $\delta(\text{CH}_3)$ 1.20 (d); $\delta(\text{GeH}_2)$ 3.81 ppm (quint.), $J(\text{HGeCH}_2)$ 3 Hz; $\delta(\text{CH})$ 3.93 ppm (sex.), J 6.0 Hz.

(c). 1-(Phénylgermyl)-2-propanol: $\text{Ph}(\text{H})_2\text{GeCH}_2\text{CHOHCH}_3$. Comme dans le cas précédent l'alcool $\text{Ph}(\text{H})_2\text{Ge}-\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$ a été mis en évidence par chromatographie en phase vapeur, dans la phase étherée obtenue après traitement par LiAlH_4 du mélange réactionnel $\text{PhClGe} + \text{ClCH}_2\text{COCH}_3$ porté à 60° pendant 48 h. Cet alcool a été également préparé à partir de PhCl_2GeH et de l'acétate d'isopropényle.

Les deux dérivés ainsi identifiés sont:

i. Le 1-(phényldichlorogermyle)-2-acétoxy propane: $\text{PhCl}_2\text{GeCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCOCH}_3$ (Rdt. 67%). (Éb. $132^\circ/0.5\text{ mm}$; n_D^{20} 1.5315; d_4^{20} 1.4032). (Trouvé: C, 41.20; H, 4.51; Cl, 21.95. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Ge}$ calc.: C, 41.06; H, 4.40; Cl, 22.04%). RMN (solvant CCl_4): $\delta(\text{GeCH}_2)$ 2.16 (d); $\delta(\text{COCH}_3)$: 1.75 (s); $\delta(\text{CH}_3)$ 1.32 (d); $\delta(\text{CHO})$: 5.20 ppm (sex.), J 6.2 Hz.

ii. Le 1-(phénylgermyl)-2-propanol $\text{Ph}(\text{H})_2\text{GeCH}_2\text{CHOHCH}_3$ (Rdt. 60%). (Éb. $140^\circ/17\text{ mm}$; n_D^{20} 1.5464; d_4^{20} 1.2308). (Trouvé: C, 51.54; H, 6.90. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{OGe}$ calc.: C, 51.23; H, 6.75%). IR: $\nu(\text{GeH})$ 2055; $\nu(\text{OH})$ 3350 cm^{-1} . RMN (solvant CD_3COCD_3): $\delta(\text{GeH}_2)$ 4.42 (t), $J(\text{HGeCH}_2)$ 3 Hz; $\delta(\text{GeCH}_2)$ 1.46 ppm (d, t); $\delta(\text{CH})$ 4.05 ppm (sex.), J 6.5 Hz; $\delta(\text{CH}_3)$ 1.22 ppm (d).

(2). Action des chlorogermyle sur la chloroacétophénone

(a). Comme précédemment, il n'a pas été possible d'isoler par distillation

les dérivés formés lors de l'action des germylènes EtClGe et PhClGe sur un excès de chloroacétophénone à 60° pendant 48 h. Au fractionnement dans les deux cas on récupère de l'acétophénone (Rdt. 60% dans le cas de EtGeCl , et 14% dans celui de PhGeCl , par rapport à la quantité théorique de chloroacétophénone). L'analyse RMN du mélange brut met en évidence la formation des chlorogermylacétophénone (cf. Tableau 1).

(b). *Réduction de la chloroacétophénone par l'éthylchlorogermane*. L'éthylchlorogermane (1.73 g; 0.0100 mole) et 1.55 g (0.0100 mole) de chloroacétophénone sont mélangés en tube scellé et portés à 140°C pendant 48 h. La distillation permet de recueillir 1.65 g de EtGeCl_3 et 0.96 g d'acétophénone PhCOCH_3 (Rdt. 80%). (Éb. $202^\circ/760$ mm).

(3). *Action des chlorogermylènes sur le bromoacétate de méthyle*

(a). *2-(Ethylgermyl)-1-éthanol*: $\text{Et(H)}_2\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Un mélange de 5.4 g d'éthylchlorogermylène (0.0394 mole) et de 6.02 g (0.0394 mole) de bromoacétate de méthyle est maintenu à 60° pendant 48 h. Le mélange obtenu par distillation entre 55° et $110^\circ/15$ mm est réduit par 3.73 g (0.0985 mole) de LiAlH_4 dans l'éther. Après reflux (1 h) et traitement habituel, on recueille 3.26 g de 2-(éthylgermyl)-1-éthanol (Rdt. 60%). (Éb. $67^\circ/14$ mm; n_D^{20} 1.4697; d_4^{20} 1.2138.) (Trouvé: C, 32.45; H, 8.32. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{OGe}$ calc.: C, 32.30; H, 8.20%). IR: $\nu(\text{GeH})$ 2040; $\nu(\text{OH})$ 3300 cm^{-1} . RMN: Le spectre du produit pur est complexe en ce qui concerne le groupement hydroxyéthyl, car le CH_2 en α de l'hydroxyle et les protons liés au germanium résonnent sensiblement pour la même valeur du champ magnétique quel que soit le solvant (dans CCl_4 on note un multiplet à 3.70 ppm).

Le même alcool est isolé avec un rendement de 70% par réduction dans l'éther (4.22 g de LiAlH_4) de 9.6 g (0.0370 mole) de $\text{EtCl}_2\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ (Éb. $132^\circ/16$ mm; n_D^{20} 1.4810; d_4^{20} 1.4130) obtenu par action de 7.5 g de EtCl_2GeH et 3.70 g d'acétate de vinyle. ($\text{EtCl}_2\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$: RMN (pur): $\delta(\text{Ge}-\text{CH}_2)$ 2.0 ppm (t); $\delta(\text{CH}_2\text{O})$ 4.34 ppm (t), J 7.5 Hz; $\delta(\text{COCH}_3)$ 1.99 ppm (s).]

(b). *2-Germyl-1-éthanol*: $\text{H}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. On traite par 8.40 g de LiAlH_4 le mélange obtenu par action de 12.0 g de $\text{BrCH}_2\text{COOCH}_3$ sur 8.0 g de Cl_2Ge (0.0556 mole) (la réaction est exothermique). Après traitement habituel, on isole au fractionnement 1.10 g de $\text{H}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (Rdt. 15%) très oxydable (formation rapide d'un précipité jaune). (Éb. $57-58^\circ/40$ mm; n_D^{20} 1.4518; d_4^{20} 1.2571). RMN (dans C_6H_6): $\delta(\text{GeCH}_2)$ multiplet (1.0–1.45 ppm); $\delta(\text{Ge}-\text{H}_3)$ et $\delta(\text{CH}_2\text{O})$ massif entre 3.10 et 3.75 ppm. IR: $\nu(\text{Ge}-\text{H})$ 2080 cm^{-1} .

A 15 g d'acétate de vinyle (0.0174 mole) fraîchement distillé, on ajoute goutte à goutte pendant 1 h, 44.6 g de mélange Cl_3GeH , GeCl_4 ³⁷; la température est maintenue vers $50-60^\circ\text{C}$. Après 2 h de contact, 14 g de dérivé d'addition (Rdt. 30%) sont séparés par distillation de polymères très visqueux non identifiés.

L'analyse RMN du produit de condensation révèle la formation de deux isomères* d'addition en proportion 50/50: linéaire $\text{Cl}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$. RMN: (produit pur) $\delta(\text{GeCH}_2)$ 2.53 ppm (t); $\delta(\text{CH}_2\text{O})$ 4.46 ppm (t) (J 6.8 Hz); $\delta(\text{COCH}_3)$ 2.03 ppm (s) et ramifié $\text{Cl}_3\text{Ge}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCOCH}_3$. RMN (produit pur): $\delta(\text{GeCH})$ 4.82 ppm (qua.); $\delta(\text{CH}_3)$ 1.66 ppm (d), (J 7.0 Hz); $\delta(\text{COCH}_3)$ 2.20 ppm (s). Caracté-

* La formation d'un seul isomère est signalée par Dzhurinskaya *et al.*³⁹ pour la même réaction de condensation.

ristiques de ce mélange: Éb. 105–106°/14 mm; n_D^{20} 1.4802; d_4^{20} 1.6125. Après traitement de 13.30 g de ce mélange par 7.0 g de LiAlH_4 selon les techniques habituelles on isole par distillation 1.50 g (Rdt. 25%) d'un alcool à liaison GeH [$\nu(\text{OH})$ 3300 intense, $\nu(\text{Ge-H})$ 2100 cm^{-1}], correspondant au mélange d'isomères $\text{H}_3\text{GeCH}(\text{OH})\text{-CH}_3$ et $\text{H}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. L'alcool primaire est identifié par CPV et RMN à l'alcool obtenu précédemment par réduction de $\text{Cl}_3\text{GeCH}_2\text{COOCH}_3$. En RMN l'alcool secondaire présente les caractéristiques suivantes: $\delta(\text{GeH}_3)$ 3.75 ppm; $\delta(\text{CH})$ 4.0 ppm (qua.) (J 7.50 Hz); $\delta(\text{CH}_3)$ 1.36 ppm (d).

(c). *Triéthylgermylacétate de méthyle* $\text{Et}_3\text{GeCH}_2\text{COOCH}_3$. Après un chauffage à 60° pendant 48 h, un mélange de 3.8 g d'éthylchlorogermyle et 4.23 g de bromoacétate de méthyle, est traité par 0.050 mole de bromure d'éthylmagnésium en solution étherée. Après reflux (5 h) et traitement habituel la rectification conduit à 2.1 g d'une fraction légère (Éb.: 100° à 170°/760 mm) dans laquelle est identifié par CPV et RMN du triéthylgermane Et_3GeH (10%) et à 0.66 g de triéthylgermylacétate de méthyle (Rdt. 15%) (Éb.: 99–100°/14 mm; n_D^{20} 1.4571; d_4^{20} 1.1061, comparable au dérivé déjà décrit par Lutsenko³².

Le même dérivé est isolé avec un rendement de 17% par action du bromure d'éthylmagnésium (0.0520 mole) sur 4.80 g de mélange obtenu par action à température ordinaire 2.0 g de Cl_2Ge sur 2.80 g de $\text{BrCH}_2\text{COOCH}_3$.

Une solution de 10 g (0.0512 mole) de triéthylchlorogermyle et de 7.84 g (0.0512 mole) de bromoacétate de méthyle, dans 50 ml d'un mélange benzène/éther (1/1) est ajoutée goutte à goutte pendant une $\frac{1}{2}$ h à une solution benzénique de 3.35 g (0.0512 mole) de zinc en poudre préalablement activé par de l'iode. Lorsque l'addition est terminée, le reflux est maintenu pendant 48 h, 200 ml d'eau sont ensuite ajoutés au milieu réactionnel, la phase benzénique est séparée, lavée à l'eau et séchée sur MgSO_4 . La distillation conduit à 3.20 g (Rdt. 28%) de $\text{Et}_3\text{GeCH}_2\text{COOCH}_3$ (Éb.: 98–100°/14 mm; n_D^{20} 1.4568).

(D). *Action des chlorogermyles sur les chlorures d'acide*

(1). *Cas du chlorure d'acétyle*. Un mélange de 3.17 g d'éthylchlorogermyle (0.0231 mole) et de 2 g de chlorure d'acétyle (excès de 10%) est maintenu à 80° en tube scellé pendant 12 h. La distillation du produit réactionnel, même sous pression réduite (13 mm), ne permet pas d'isoler l'acylgermane attendu, mais conduit à 1.75 g d'éthyltrichlorogermyle et à 0.60 g de diacétyle. Un résidu polymérisé dont une fraction est constituée d'éthylchlorogermyle reste au fond du ballon. L'étude RMN du mélange avant distillation permet de déceler la présence de l'acylgermane $\text{EtCl}_2\text{-GeCOCH}_3$ [$\delta(\text{CH}_3)$ 2.18 ppm] et la formation de EtGeCl_3 et $\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$.

Dans les mêmes conditions expérimentales le phénylchlorogermyle 2.87 g (0.0155 mole) et 1.30 g de CH_3COCl ont conduit au phényldichloroacylgermane $\text{PhCl}_2\text{GeCOCH}_3$ [$\delta(\text{CH}_3)$ 2.18 ppm] non isolable; le fractionnement conduit également au diacétyle et au phényltrichlorogermyle.

(2). *Cas du chlorure de l'acide diphenylacétique*. Dans le cas de EtClGe et de PhClGe un mélange équimoléculaire de germyle et de chlorure de l'acide diphenylacétique est porté à 80° pendant 24 h. Une analyse RMN du mélange réactionnel montre les signaux caractéristiques des groupes CH des dérivés d'insertion (Rdt. 28%)*. RMN: $\text{EtCl}_2\text{GeCOCHPh}_2$, $\delta(\text{CH})$ 5.68 ppm; $\text{PhCl}_2\text{GeCOCHPh}_2$, $\delta(\text{CH})$

* Ces rendements sont calculés par RMN grâce aux intégrations des signaux caractéristiques du chlorure d'acide initial et du dérivé d'insertion.

5.70 ppm. Dans le cas du chlorure germaneux la réaction est exothermique avec formation d'un liquide jaune clair, l'analyse RMN permet encore d'identifier le produit d'insertion (Rdt. 45 %). RMN: $\text{Cl}_3\text{GeCOCHPh}_2$, $\delta(\text{CH})$ 5.60 ppm.

Dans tous les cas, le mélange réactionnel évolue lentement à température ambiante avec précipitation de 1,1,4,4-tétraphényl-2,3-butanedione $\text{Ph}_2\text{CHCOCO-CHPh}_2$ (F. 133°) qui est recristallisée dans le toluène.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. MASSOL, J. SATGÉ, P. RIVIÈRE ET J. BARRAU, in M. I. BRUCE AND F. G. A. STONE (Ed.), *Communication au IVe Symposium sur la chimie organométallique, Progress in organometallic chemistry*, Bristol 1969, H₃.
- 2 M. MASSOL, P. RIVIÈRE, J. BARRAU ET J. SATGÉ, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 270 (1970) 237.
- 3 M. MASSOL, J. SATGÉ, P. RIVIÈRE ET J. BARRAU, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 599.
- 4 O. M. NEFEDOV ET M. N. MANAKOV, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 5 (1966) 1021.
- 5 W. KIRMSE, *Carbene chemistry*, Academic Press, 1964.
- 6 O. M. NEFEDOV ET M. N. MANAKOV, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 5 (1966) 1021; ref. 23, 24 et 39.
- 7 W. P. NEUMANN, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2 (1963) 165.
- 8 O. M. NEFEDOV, S. P. KOLESNIKOV, V. I. SHEICHENKO ET YU. N. SHEINKER, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 162 (1965) 589.
- 9 O. M. NEFEDOV ET S. P. KOLESNIKOV, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1966) 201.
- 10 T. K. GAR ET V. F. MIRONOV, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1965) 855.
- 11 H. C. CLARK ET C. J. WILLIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1960) 898.
- 12 E. A. FLOOD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55 (1933) 4935.
- 13 E. A. FLOOD, L. S. FOSTER ET K. L. GODFREY, *Inorg. Syn.*, 3 (1950) 64.
- 14 M. LESBRE, P. MAZEROLLES ET G. MANUEL, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 257 (1963) 2303.
- 15 C. W. MOULTON ET J. G. MILLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 2702.
- 16 M. LESBRE ET J. SATGÉ, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 252 (1961) 1976; J. SATGÉ, *Ann. chim. (Paris)*, 6 (1961) 519.
- 17 P. RIVIÈRE ET J. SATGÉ, *Syn. Inorg. Metalorg. Chem.*, 1 (1971) 13.
- 18 A. D. PETROV, V. F. MIRONOV ET I. E. DOLGY, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk.*, (1956) 1146.
- 19 V. R. MIRONOV, N. G. DZHURINSKAYA, T. K. GAR ET A. D. PETROV, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk.*, (1962) 460.
- 20 J. SATGÉ, M. MASSOL ET M. LESBRE, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 241.
- 21 A. G. BROOK, *Advan. Organometal. Chem.*, 7 (1968) 95.
- 22 YU. I. BAUKOV, I. YU. BELAVIN ET I. F. LUTSENKO, *Zh. Obshch. Khim.*, 35 (1965) 1092.
- 23 I. F. LUTSENKO, YU. I. BAUKOV ET G. S. BURLACHENKO, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 496.
- 24 J. SATGÉ ET P. RIVIÈRE, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 71.
- 25 O. M. NEFEDOV, S. P. KOLESNIKOV ET B. L. PERLMUTTER, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 617.
- 26 S. P. KOLESNIKOV, B. L. PERLMUTTER ET O. M. NEFEDOV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 180 (1968) 112.
- 27 T. K. GAR ET V. F. MIRONOV, *Zh. Obshch. Khim.*, 36 (1966) 1709.
- 28 V. R. MIRONOV, T. K. GAR, V. Z. ANISIMOVA ET E. M. E. M. BERLINER, *Zh. Obshch. Khim.*, 37 (1967) 2323.
- 29 P. RIVIÈRE ET J. SATGÉ, *Bull. Soc. Chim. France*, (1967) 4039; *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 272 (1971) 413.
- 30 P. RIVIÈRE, *Thèse*, Toulouse, 1971.
- 31 M. MASSOL, *Thèse*, Toulouse, 1967.
- 32 YU. I. BAUKOV, G. S. BURLACHENKO ET I. F. LUTSENKO, *Zh. Obshch. Khim.*, 35 (1965) 1173.
- 33 R. J. FESSENDEN ET J. S. FESSENDEN, *J. Org. Chem.*, 32 (1967) 3535.
- 34 M. KRUMPOLC ET V. CHVALOVSKY, *Syn. Inorg. Metalorg. Chem.*, 1 (1971) 51.
- 35 E. J. BULTEN, *Thèse*, T.N.O., Utrecht. (1969).
- 36 P. RIVIÈRE ET J. SATGÉ, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 267 (1958) 267.
- 37 A. D. PETROV, V. F. MIRONOV ET N. G. DZHURINSKAYA, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 128 (1959) 302.
- 38 H. GILMAN ET C. W. GEROW, *J. Org. Chem.*, 22 (1957) 334.
- 39 N. G. DZHURINSKAYA, V. F. MIRONOV ET A. D. PETROV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 138 (1961) 1107.