

160. Intermediaires organiques du germanium divalent: III¹⁾ obtention de germynes γ -hydroxyles à partir de 3-chlorohydro- germyl-1-propanols et de 3-méthoxyhydrogermyl-1-propanols

par Jacques Barrau, Jacques Satgé et Michel Massol

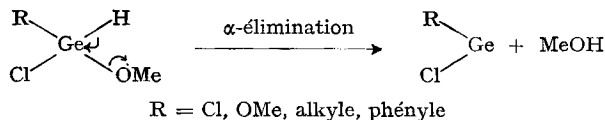
Laboratoire de chimie des organominéraux
Université Paul Sabatier 31077 – Toulouse-Cédex

(6. IV. 73)

Summary. 3-chlorohydrogermyl-1-propanols $\text{ClH}_2\text{Ge}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ and $\text{Cl}_2\text{HGe}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ are synthesized by action of mercury (II) chloride, in tetrahydrofuran, on 3-germyl-1-propanol $\text{H}_3\text{Ge}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$. By thermal effect these halohydrides released hydrochloric acid, with formation of oxagermacyclopentanes $\text{RHGeO}(\text{CH}_2)_3$ ($\text{R} = \text{H}$ or Cl); these derivatives decomposed by α -elimination with formation of γ -hydroxy divalent species of germanium $\text{RGe}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ ($\text{R} = \text{H}$ or Cl).

'Chlorine-methoxy' exchange using tributylmethoxygermane on $\text{Cl}_2\text{HGe}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ leads to the 3-méthoxyhydrogermyl-1-propanols $(\text{MeO})\text{ClHGe}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ and $(\text{MeO})_2\text{HGe}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$; α -decomposition on the germanium atom in these latter compounds leads to the formation of the same γ -hydroxypropylgermylenes. These functional divalent germanium species were characterized by insertion into some σ -bonds.

Introduction. – Nous avons récemment montré que les organoalcoxy et organoalcoxyhalogermanes du type $\text{GeHXR}(\text{OR})$ ($\text{R} = \text{alkyle, halogène, méthoxy, phényle}$) subissent une décomposition par α -élimination, conduisant à des espèces divalentes du germanium [2] [3]:



Ces «germylènes» obtenus sous forme associée non polymérisée [3] sont particulièrement réactifs et leurs applications en synthèse organométallique et organique sont importantes et variées [1]–[5].

Après ces résultats, nous nous sommes intéressés aux intermédiaires divalents du germanium fonctionnellement substitués. A cette fin notre travail s'est orienté vers l'étude des méthoxyhydrogermyl-3-propanols-1 du type $(\text{MeO})\text{RHGe}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ ($\text{R} = \text{Cl, MeO}$) qui peuvent conduire par α -élimination aux germynes fonctionnels γ -hydroxylés.

Résultats et discussion. – Les méthoxyhydrogermyl-3-propanols-1 sont obtenus par réaction d'échange «chlore-méthoxy» entre le tributylméthoxygermane et les chlorohydrogermyl-3-propanols-1 correspondants. Ces derniers sont préparés par chloration partielle des liaisons Ge-H du germyl-3-propanol-1 $\text{H}_3\text{Ge}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ au moyen du chlorure mercurique.

¹⁾ Partie II: Réf. [1].

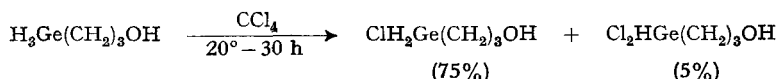
A. *Chlorohydrogermyl-3-propanols-1*. Les alcools γ -germaniés à liaison Ge-H ont été peu étudiés jusqu'ici. Seuls les dérivés des types $R_2HGe(CH_2)_3OH$ et $RH_2Ge(CH_2)_3OH$ ($R = Et, Bu, Ph$) ont été décrits [6]–[9], mais aucun alcool γ -germanié présentant simultanément les liaisons Ge-H et Ge-X ($X = \text{halogène, MeO}$) n'a encore été cité dans la littérature.

L'action à -10° de l'aluminohydrure de lithium dans l'éther sur l'acide trichlorogermyl-3-propanoïque $Cl_3Ge(CH_2)_3COOH$ [10] permet d'atteindre avec un rendement de 70% le germyl-3-propanol-1, $H_3Ge(CH_2)_3OH$.

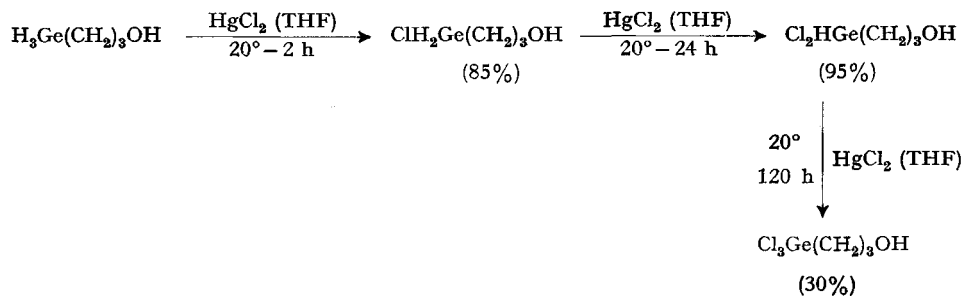
Cet hydrure conduit par chloration partielle (réalisée par différents halogénures organiques et minéraux) aux chlorohydrogermyl-3-propanols-1:

– l'action de l'éther chlorométhylque $ClCH_2OCH_3$ (agent chlorant très sélectif dans la synthèse des organochlorohydrogermanes GeH_2ClR , $GeHCl_2R$ et $GeHClR_2$ ($R = Et, Ph$) [11]–[14] [5] à partir des organomerganes GeH_3R et GeH_2R_2 s'est montrée décevante dans ce cas. Elle conduit à l'obtention de 10% seulement de chlorodihydrogermyl-3-propanol-1 $ClH_2Ge(CH_2)_3OH$ à côté des (3-germylpropoxy)-méthoxy-méthananes $H_3Ge(CH_2)_3OCH_2OCH_3$ et $ClH_2Ge(CH_2)_3OCH_2OCH_3$ (40% de l'alcool germanié de départ est récupéré);

– l'action du tétrachlorure de carbone n'est pas très sélective; utilisé en quantité stoechiométrique, cet halogénure conduit à un mélange de dérivés mono- et dichlorés à côté du dérivé de départ:



Par contre, l'emploi du chlorure mercurique $HgCl_2$ a donné comme dans le cas des alcoylhalogermanes [11]–[15] d'excellents résultats. Il permet d'atteindre aisément les dérivés mono- et dichlorés mais plus difficilement le dérivé trichloré. Une plus grande sélectivité peut être donnée à cette méthode en utilisant le chlorure mercurique en solution dans du THF:

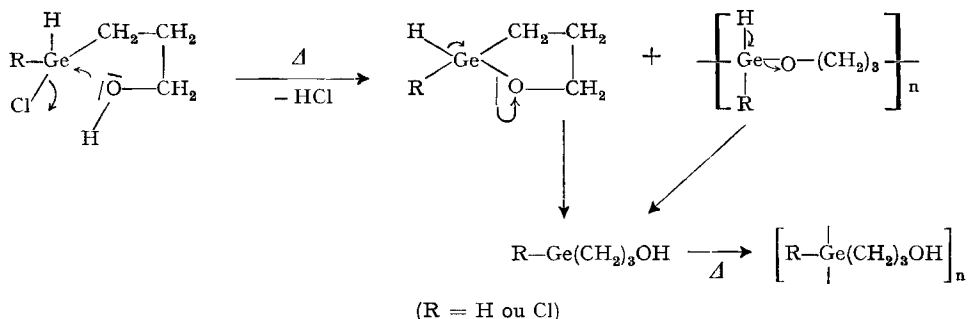


Les chlorohydrogermyl-propanols ainsi obtenus ont été caractérisés par analyse de RMN. et IR. (cf. tableau). Ils sont stables à la température ordinaire mais se décomposent à la distillation avec dégagement d'acide chlorhydrique pour conduire aux espèces divalentes du germanium $HGe(CH_2)_3OH$ et $ClGe(CH_2)_3OH$.

Une telle décomposition ne paraît pas procéder d'une α -élimination sur l'atome de germanium comme il est observé sur le trichlorogermane $GeHCl_3$ et ses éthers [16–20]. L' α -décomposition est liée dans ce dernier cas au caractère acide du proton

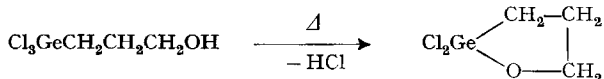
lié au métal [2]. Dans les chlorohydrogermylpropanols $\text{Cl}_n(\text{H})_{3-n}\text{Ge}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$, la polarité $\text{Ge}-\text{H}^{\delta-}\text{H}^{\delta+}$ est en effet moins prononcée; les fréquences d'absorption infrarouge $\nu_{\text{Ge-H}}$ de ces composés sont du même ordre de grandeur que celles de leurs homologues éthylés GeH_2ClEt et GeHCl_2Et , dérivés parfaitement stables qui présentent une polarité de la liaison germanium-hydrogène nettement moins marquée dans le sens $\text{Ge}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$ que celle observée pour GeHCl_3 [12]. (Les valeurs de $\nu_{\text{Ge-H}}$ sont respectivement 2096 et 2106 cm^{-1} pour $\text{ClH}_2\text{Ge}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ et $\text{Cl}_2\text{HGe}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$, 2090 et 2112 cm^{-1} pour GeH_2ClEt et GeHCl_2Et (12) (21) et 2154 cm^{-1} pour GeHCl_3 [12] [21]).

Il semble beaucoup plus probable qu'une décomposition avec départ d'acide chlorhydrique de façon essentiellement intramoléculaire, identique à celle observée à partir du phényldichlorogermyl-3-propanol-1 [22], conduise intermédiairement à des oxagermacyclopentanes du type $\text{RHGeO}(\text{CH}_2)_3$. De tels éthers cycliques germaniés à liaisons Ge-H subissent certainement comme leurs homologues linéaires les éthylméthoxygermanes [2]–[3] une rapide décomposition par mécanisme d' α -élimination pour conduire à des espèces divalentes du germanium:

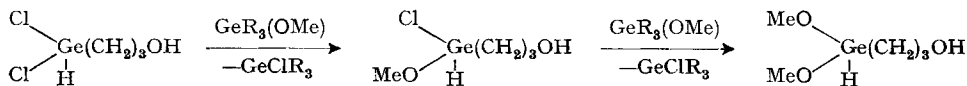


Les germylènes fonctionnels $\text{RGe}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ sont ainsi obtenus aux environs de 90° sous forme pâteuse plus ou moins télomérisée. Une analyse de RMN. permet de constater l'absence du signal caractéristique du groupement Ge-H de l'hydruire initial et la persistance du signal dû à la fonction alcool.

L'hypothèse du passage par un chlorohydro ou dihydrogermaoxacyclopentane instable semble étayée par le fait que le 3-trichlorogermyl-1-propanol se décompose thermiquement avec perte d'acide chlorhydrique et formation de dichlorogermoxacyclopentane stable caractérisé en IR., RMN. et spectrométrie de masse:

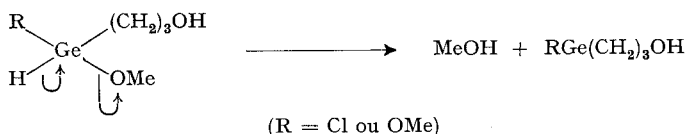


B. Methoxyhydrogermyl-3-propanols-1. La seule méthode de synthèse permettant d'accéder aux méthoxyhydrogermyl-propanols est la méthode d'échange «chlore-méthoxy» mise au point pour la synthèse des organométhoxygermanes [2] [5]:



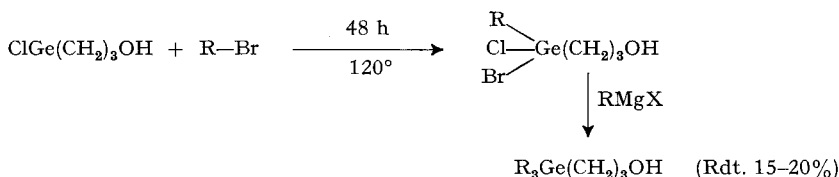
Ces dérivés comme leurs homologues éthylés $\text{GeHClEt}(\text{MeO})$ et $\text{GeHEt}(\text{MeO})_2$ sont instables. Ils peuvent néanmoins être caractérisés par RMN. (cf. tableau).

Leur décomposition par α -élimination conduit aux germylènes γ -hydroxylés:

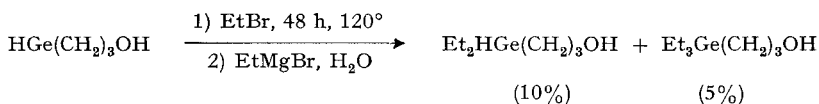


C. *Caractérisation des germylènes γ -hydroxylés.* Tout comme les alcoylhalogéno-germylènes [1]–[3]–[4], les germylènes fonctionnels ainsi obtenus, peuvent être caractérisés par insertion sur des liaisons σ carbone-halogène d'halogénures d'alkyles, métal-carbone d'organolithiens et germanium-halogène de GeCl_4 ²⁾.

C'est ainsi que confrontés avec les bromures d'éthyle ou de butyle ils conduisent après alkylation par RMgX aux alkylgermyl-3-propanols-1 correspondants déjà obtenus par d'autres voies [6] [7] [23]:

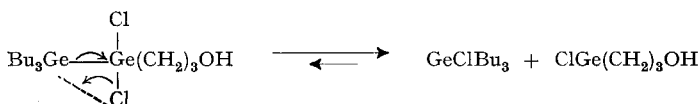


La même réaction avec $\text{HGe}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ conduit après alkylation non seulement au dérivé attendu $\text{R}_2\text{Ge}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$, mais aussi au trialkylgermyl-3-propanol-1 $\text{R}_3\text{Ge}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ provenant certainement de l'alkylation de l'alkyldibromogermyl-3-propanol-1 obtenu par halogénéation de la liaison Ge-H par le bromure d'alkyle:



Avec les organolithiens, la réaction est identique à celle observée sur l'iodure germaneux [24] et sur les dérivés du type GeClR (2) (R = alcoyl, phényle).

²⁾ Le germylène $\text{ClGe}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ obtenu après réaction d'échange entre $\text{Cl}_2\text{HGe}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ et $\text{GeBu}_3(\text{OMe})$ et α -décomposition du dérivé méthoxylé $(\text{MeO})\text{ClHGe}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ est inséparable du chlorure de germanium GeClBu_3 formé lors de l'échange. Ce germylène peut s'insérer sur la liaison Ge-Cl de GeClBu_3 [1] [5]. Cependant, le digermane $\text{Bu}_3\text{GeGeCl}_2(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ instable se décompose par α -élimination sur un atome de germanium pour redonner les produits de départ:

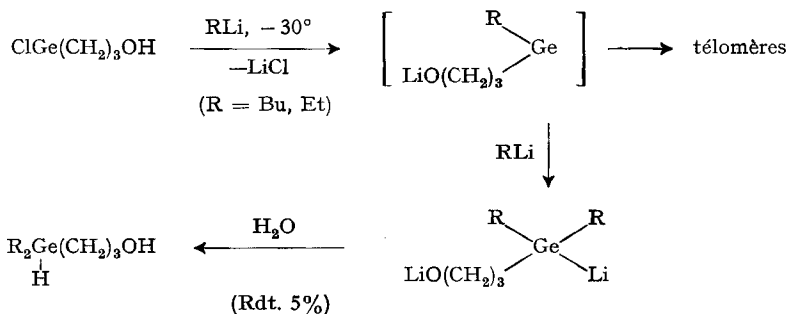


Caractéristiques spectrales I.R. et RMN.^{a)} de tous les organohydrogermanes synthétisés

Composé	$\nu(\text{Ge-H})$ cm^{-1}	$\delta(\text{Ge-H})$ ppm	$J_{\text{H-GeCH}_2}$ Hz	$\delta(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})$ (1) (2)	J_{1-2}	$\delta(\text{O}-\text{CH}_2-\text{O})$	$\delta(\text{O}-\text{CH}_3)$	$\delta(\text{Ge}-\text{CH}_3)$	$\delta(\text{Ge}-\text{CH}_2-\text{CH}_3)$
$\text{H}_3\text{Ge}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	2060	3,56 (t)	3,6	3,34 (t)	6,4	—	—	0,5-1,15 (m)	1,15-1,82 (m)
$\text{H}_3\text{Ge}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$	2070	3,55 (t)	3,2	3,35 (t)	6	4,45 (s)	3,17 (s)	0,6-1,08 (m)	1,3-1,95 (m)
$\text{ClH}_2\text{Ge}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$	2090	5,34 (t)	2,8	3,08 (t)	5,3	4,20 (s)	3,02 (s)	0,85-1,7 (m)	
$\text{ClH}_2\text{Ge}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	2096	5,55 (t)	2,9	3,20 (t)	5,7	—	—	0,6-1,2 (m)	1,2-1,9 (m)
$\text{Cl}_2\text{HGe}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	2106	6,89		3,12 (t)	5,6	—	—	1,0-1,65 (m)	
$(\text{MeO})\text{ClHGe}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$		6,43							
$(\text{MeO})_2\text{HGe}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$		6,16							

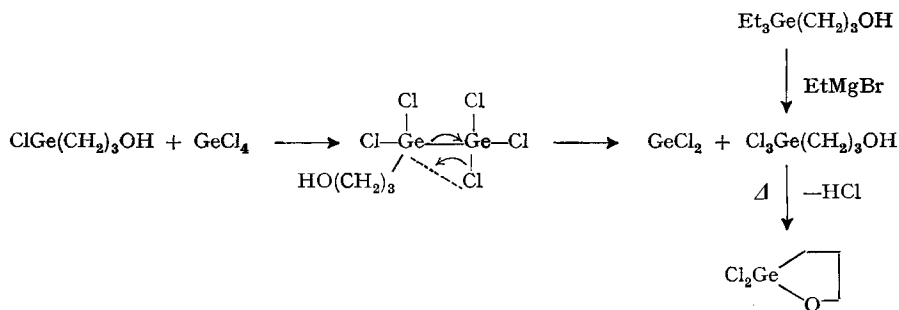
^{a)} Les spectres RMN. ont été réalisés dans C_6D_6 (référence interne = TMS).

On obtient après hydrolyse à côté de télomères de faibles quantités d'hydrure germanié:



L'insertion de ces germylènes fonctionnels sur la liaison Ge-Cl du tétrachlorure de germanium conduit à un digermane polychloré instable qui se décompose par α -élimination sur un atome de germanium.

Le trichlorogermyl-3-propanol-1 a été caractérisé par alkylation et par identification du dichloro-2,2-germa-2-oxa-1-cyclopentane issu de sa décomposition thermique.



Partie expérimentale

Toutes les réactions ont été réalisées en atmosphères d'azote ou d'argon. Les spectres IR. ont été enregistrés sur appareils *Perkin-Elmer* 337 et 457, les spectres RMN. ont été effectués sur appareil *Varian* T 60, en prenant le TMS comme référence interne. Les analyses chromatographiques ont été faites sur chromatographe *Aérogaph* A 90 (colonne SE 30 sur chromosorb, gaz vecteur: hélium).

Germyl-3-propanol-1 $\text{H}_3\text{Ge(CH}_2)_3\text{OH}$. Une solution étherée de 99,78 g d'acide trichlorogermyl-3-propanoïque (0,396 mol) obtenu selon [10], est ajoutée goutte à goutte à 37,92 g de LiAlH_4 dans l'éther (à -30°). On laisse revenir le mélange à la température ordinaire et après hydrolyse à l'eau froide, la phase aqueuse est extraite à l'éther et la phase organique séchée sur Na_2SO_4 . La distillation sous vide conduit à 67,30 g de germyl-3-propanol-1 (Rdt 72%).

Eb. $90^\circ/89$ Torr; n_D^{20} : 1,4689; d_4^{20} : 1,2651

$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{GeO}$ (134,70) Calc. C 26,77 H 7,49% Trouvé C 26,82 H 7,61%

Spectres IR. et RMN.: cf. tableau.

(Germyl-3-propoxy)-méthoxy-méthane $\text{H}_3\text{Ge(CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ et $\text{ClH}_2\text{Ge(CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$. L'addition goutte à goutte de 10,30 g d'éther chlorométhylique (0,128 mol) à 16,95 g de germyl-3-propanol-1 (0,126 mol) provoque une réaction exothermique. Le spectre RMN. du mélange réactionnel avant distillation permet de déceler la formation de 12% de $\text{ClH}_2\text{Ge(CH}_2)_3\text{OH}$ (cf. tableau). Au fractionnement on recueille:

1) 6,44 g de l'alcool germanié de départ $\text{H}_3\text{Ge}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ (38%)

2) 9,60 g de (germyl-3-propoxy)-méthoxy-méthane $\text{H}_3\text{Ge}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ (43%).

Eb. 60°/30 Torr; n_D^{20} : 1,4458; d_4^{20} : 1,1758

$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{GeO}_2$ (178,75) Calc. C 33,59 H 7,89% Trouvé C 33,76 H 7,98%

3) 5,10 g de (chlorogermyl-3-propoxy)-méthoxy-méthane $\text{ClH}_2\text{Ge}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ (19%).

Eb. 94°/15 Torr; n_D^{20} : 1,4810; d_4^{20} : 1,3481

$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{GeO}_2\text{Cl}$ (213,20) Calc. C 28,16 H 6,14 Cl 16,63%
Trouvé „ 27,98 „ 6,28 „ 16,37%

4) Environ 4 g de résidus indistillables.

Spectres IR. et RMN. des fractions 2 et 3, cf. tableau.

Chlorodihydrogermyl-3-propanol-1 $\text{ClH}_2\text{Ge}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$. Sous azote, 7,60 g de HgCl_2 (0,028 mol) dissous dans 25 cm³ de THF sont ajoutés goutte à goutte, en 3 h, à 4 g de germyl-3-propanol-1 (0,030 mol) placés dans un ballon muni d'une agitation mécanique et surmonté d'un réfrigérant. L'addition terminée, l'agitation est maintenue jusqu'à ce que tous les sels de mercure soient réduits en mercure métallique. Le THF est éliminé par évaporation sous vide. Le spectre RMN. du mélange met alors en évidence la formation de 82% de $\text{ClH}_2\text{Ge}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ (cf. Tableau). 0,7 g seulement d'une fraction contenant 90% de chlorodihydrogermyl-3-propanol-1 peut être isolé à la distillation sous vide (Eb.: 82°/13 Torr).

Si, au cours de cette distillation, le chauffage est modéré et peu prolongé (90° pendant 5 min.), le liquide visqueux restant au fond du ballon est identifié comme étant du germylène $\text{HGe}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ [spectre RMN.: on note la disparition du triplet à $\delta = 5,55$ ppm caractéristique du groupement germanium-hydrogène de $\text{ClH}_2\text{Ge}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$, la persistance du signal dû à la fonction alcool et l'existence d'un massif étalé entre 2,70 ppm et 4,30 ppm correspondant aux signaux Ge-H et $\text{CH}_2\text{-O}$ du germylène (intégration 3 H)].

Un chauffage élevé et prolongé lors de la distillation laisse déposer le germylène sous forme de poudre, correspondant à l'espèce divalente polymérisée.

Dichlorohydrogermyl-3-propanol-1 $\text{Cl}_2\text{HGe}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$. 13,58 g de HgCl_2 (0,050 mol) dissous dans 40 cm³ de THF et 3,48 g de $\text{H}_3\text{Ge}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ (0,026 mol) sont confrontés dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment. Le spectre RMN. permet de constater la formation de 93% $\text{Cl}_2\text{HGe}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ (cf. Tableau).

Un essai de distillation sous 0,6 Torr s'accompagne d'un départ de HCl et conduit à 0,6 g d'une fraction contenant 87% de $\text{Cl}_2\text{HGe}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ (Eb.: 99°/0,6 Torr) et à un résidu visqueux identifié comme étant du germylène $\text{ClGe}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$; sous chauffage plus intense ce résidu jaunit et se solidifie.

Méthoxyhydrogermyl-3-propanols-1 $(\text{MeO})\text{ClHGe}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ et $(\text{MeO})_2\text{HGe}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$. La formation des méthoxyhydrogermyl-3-propanols-1 ainsi que leur décomposition ont pu être mises en évidence par spectrographie RMN. (cf. tableau). $(\text{MeO})\text{ClHGe}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ et $(\text{MeO})_2\text{HGe}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ sont préparés en confrontant en quantités stoechiométriques à température ordinaire le dichlorohydrogermyl-3-propanol-1 et le tributylméthoxygermane. Après mélange des 2 réactifs en solution dans le pentane, directement dans le tube de RMN., un nouveau signal Ge-H caractéristique du monométhoxyhydrohydrure, apparaît dans le spectre et simultanément le signal Ge-H du chlorohydrure initial disparaît. Après quelques minutes, le signal Ge-H du diméthoxyhydrohydrure apparaît à son tour, si l'on a utilisé la quantité stoechiométrique de $\text{GeBu}_3(\text{OMe})$ (2 mol). Enfin, au bout d'un temps variable mais bref tous les signaux Ge-H ont disparus à leur tour.

Dichloro-2, 2-germa-2-oxa-1-cyclopentane $\text{Cl}_2\text{GeO}(\text{CH}_2)_3$. 4,1 g de $\text{H}_3\text{Ge}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ (0,030 mol) sont traités par 24,76 g de HgCl_2 (0,091 mol) dissous dans du THF. Un essai de distillation du mélange réactionnel après 48 h., provoque un départ de HCl et conduit à l'obtention d'un résidu visqueux. L'addition d'hexane à ce résidu provoque l'apparition de cristaux blancs. Ces cristaux (1,65 g) sont récupérés par filtration et lavés plusieurs fois à l'hexane (Rdt. 26%). Les spectres RMN., de masse et IR. permettent d'identifier le dichloro-2,2-germa-2-oxa-1 cyclopentane: F. 124–126°.

$\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2\text{GeO}$ (201,55) Calc. C 17,87 H 2,99 Cl 35,17%
Tr. „ 17,87 „ 3,18 „ 34,93%

IR.: $\nu(\text{Ge}-\text{O}-\text{C}) = 1060 \text{ cm}^{-1}$. RMN. (dans CCl_4): $\delta \text{O}-\text{CH}_2 = 4,0 \text{ ppm}$ (t), (2H , $J_{\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2} = 5,6 \text{ Hz}$); $\delta \text{Ge}-\text{CH}_2$ et $\text{Ge}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 =$ massif entre 1,65 et 2,40 ppm.

Le spectre de masse de ce composé révèle l'existence d'un pic moléculaire M^+ , m/e 201.

Insertion des germylènes $\text{RGe}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ sur les halogénures d'alkyle. a) *Action de $\text{ClGe}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ sur le bromure de butyle:* 6,10 g de dichlorohydrogermyl-3-propanol-1 (0,030 mol) en solution dans l'hexane sont mélangés à 8,25 g de tributylméthoxygermane (0,030 mol). Lorsque l'échange (suivi en CPV. par la transformation du trialkylalcoxygermane en halogénure correspondant) est terminé, on chasse l'hexane sous vide. Le résidu (mélange $\text{GeClBu}_3\text{-ClGe}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$) est prélevé sous atmosphère d'argon et confronté dans un tube scellé à 4,81 g de bromure de butyle (0,030 mol) (24 h., 120°).

Après traitement par 0,150 mol de bromure de butylmagnésium et hydrolyse, la distillation permet de recueillir à côté de 8,40 g de GeBu_4 , 1,99 g de $\text{Bu}_3\text{Ge}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ (Rdt. 22%) déjà décrit (23) (Eb. $141^\circ/1 \text{ Torr}$).

b) *Action de $\text{ClGe}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ sur le bromure d'éthyle:* 0,030 mol de $\text{ClGe}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ obtenus selon la méthode précédente sont confrontés dans un tube scellé avec 3,92 g de bromure d'éthyle (0,036 mol) (24 h., 120°). Par action de 0,150 mol de EtMgBr , hydrolyse et distillation, on obtient 1,05 g de $\text{Et}_3\text{Ge}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ (Rdt. 16%) (Eb. $106^\circ/10 \text{ Torr}$, litt. [8] $89\text{--}90^\circ/3 \text{ Torr}$).

c) *Action de $\text{HGe}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ sur le bromure d'éthyle:* 3,80 g de HgCl_2 (0,014 mol) dissous dans 25 cm^3 de THF, sont ajoutés goutte à goutte à 2 g de germyl-3-propanol-1 (0,015 mol). Au bout de 24 h., le THF est éliminé par évaporation sous vide et le mélange maintenu à $80\text{--}90^\circ$. De fréquentes spectres RMN. permettent de suivre la décomposition du chlorodihydrogermyl-3-propanol-1. Lorsque le triplet caractéristique de cet alcool ($\delta \text{Ge}-\text{H}_2 = 5,55$) a totalement disparu, le résidu visqueux est prélevé et confronté dans un tube scellé à 3,24 g de bromure d'éthyle (0,030 mol) (24 h., 120°). Après traitement par 0,060 mol de bromure d'éthylmagnésium et hydrolyse, une analyse CPV. du mélange réactionnel permet de mettre en évidence la formation de 5% de $\text{Et}_3\text{Ge}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ et de 10% de $\text{Et}_2\text{HGe}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ décrits par ailleurs [8] [7].

Action de germylène $\text{ClGe}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ sur les organolithiens. Le germylène $\text{ClGe}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ est préparé à partir de 4,10 g de dichlorohydrogermyl-3-propanol-1 (0,020 mol) et 5,49 g de tributylméthoxygermane (0,020 mol). Le mélange $\text{GeClBu}_3\text{-ClGe}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$, dissous dans l'éther, est placé dans un ballon équipé d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome. L'ensemble est refroidi à -30° . On ajoute alors lentement 0,080 mol d'éthyl- ou de butyl-lithium, en solution respectivement dans le benzène ou l'hexane.

On laisse revenir lentement le milieu réactionnel à température ordinaire. Après hydrolyse par une solution aqueuse diluée de HCl , une analyse CPV. de la phase organique met en évidence la formation de 5% environ de l'alcool $\text{Et}_2\text{HGe}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ [7] ou $\text{Bu}_2\text{HGe}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ [6] suivant le cas.

Action du germylène $\text{ClGe}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ sur le tétrachlorure de germanium. 4,28 g de GeCl_4 (0,020 mol) et 0,020 mol de $\text{ClGe}(\text{CH}_2)_3\text{OH-GeClBu}_3$ (obtenu toujours suivant le même mode opératoire par action de 4,10 g de dichlorohydrogermyl-3-propanol-1 sur 5,49 g de tributylméthoxygermane) sont placés en tube scellé sous atmosphère d'azote sec et maintenus à 30° . Le mélange réactionnel laisse précipiter lentement une phase huileuse orangée identifiée à du dichlorogermylène GeCl_2 . Après 36 h., on peut isoler par décantation 1,35 g de GeCl_2 (Rdt. 45%).

L'alkylation de l'autre phase par 0,150 mol de EtMgBr conduit à 1,65 g de $\text{Et}_3\text{Ge}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ (Rdt. 37%).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Massol, J. Barrau & J. Satgé, Inorg. Nuclear Chem. Letters., 7, 895 (1971).
- [2] M. Massol, J. Satgé, P. Rivière & J. Barrau, J. Organometallic Chem., 22, 599 (1970).
- [3] M. Massol, P. Rivière, J. Barrau & J. Satgé, C. r. hebdomadaire Séances Acad. Sci., Ser. C., 270, 237 (1970).
- [4] M. Massol, J. Barrau, P. Rivière & J. Satgé, J. Organometallic Chem., 30, 27 (1971).
- [5] P. Rivière, Thèse, Toulouse (1971).
- [6] M. Lesbre, J. Satgé & M. Massol, C. r. hebdomadaire Séances Acad. Sci., Ser. C., 258, 2842 (1964).
- [7] M. Massol, J. Barrau & J. Satgé, J. Organometallic Chem., 25, 81 (1970).

- [8] N.G. Dzhurinskaya, V.F. Mironov & A.D. Petrov, Doklady Akad. Nauk. SSSR., 138, 1107 (1961).
- [9] P. Rivière & J. Satgé, J. Organometallic Chem., (1973) sous presse.
- [10] V. F. Mironov, E.M. Berliner & T.K. Gar, Ž. obšč. Chim., 37, 962 (1967).
- [11] J. Satgé, Thèse, Toulouse (1961). Ann. Chim., 6, 519 (1961).
- [12] M. Massol, Thèse, Toulouse (1967).
- [13] M. Massol & J. Satgé, Bull. Soc. chim. France, 9, 2737 (1966).
- [14] P. Rivière & J. Satgé, Bull. Soc. chim. France, 11, 4039 (1967).
- [15] H.H. Anderson, J. Amer. chem. Soc., 82, 3016 (1960).
- [16] O.M. Nefedov & M.N. Manakov, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 5, 1021 (1966).
- [17] C.W. Moulton & J.G. Miller, J. Amer. chem. Soc., 78, 2702 (1956).
- [18] M. Lesbre & J. Satgé, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci., Ser. C., 252, 1966 (1961).
- [19] O.M. Nefedov, S.P. Kolesnikov, V.I. Sheinchenko & Yu. N. Sheinker, Doklady Akad. Nauk. SSSR., 162, 589 (1963).
- [20] O.M. Nefedov & S.P. Kolesnikov, Izvest. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim., 201 (1966).
- [21] R. Mathis, J. Satgé & F. Mathis, Spectrochim. Acta., 18, 1463 (1962; R. Mathis, M. Barthelat & F. Mathis, Spectrochim. Acta, 26 A, 1993 (1970).
- [22] P. Rivière & J. Satgé, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci., Ser. C., 272, 413 (1971).
- [23] M. Lesbre & J. Satgé, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci., Ser. C., 247, 471 (1958).
- [24] F. Glockling & K.A. Hooton, J. chem. Soc., 1849 (1963).

161. A Novel Synthesis of 1-Aryl-9-alkyl-2,3,3a,4,9,9a-hexahydro-1H-pyrrolo[2,3-b] quinoxalines by Lithium Aluminium Hydride Reduction of N-Phenyl-1-benzimidazolyl-succinimides

by Quazi Ahmed, Theodor Wagner-Jauregg

Forschungsabteilung der Siegfried AG., CH-4800 Zofingen

Ernst Pretsch and Josef Seibl

Laboratorium für Organische Chemie der ETH, Zürich

Herrn Dr. Ch. E. Barrelet zum 70. Geburtstag gewidmet

(24. IV. 73)

Summary. The N-substituted 1-benzimidazolyl-succinimides **6a-v** (Scheme 1, Table 1 and 2) have been prepared by the reaction of benzimidazole and its derivatives with maleimides. Reduction of the N-cyclohexyl and N-cyclo-octyl substituted 1-benzimidazolyl-succinimides **6i-k** with lithium aluminium hydride gives the normally expected substituted (N-alkyl-3-pyrrolidinyl)benzimidazoles **14i-k**. However by LiAlH_4 -reduction of the N-phenyl substituted 1-benzimidazolyl-succinimides **6a-h** mainly the 1-aryl-9-alkyl-2,3,3a,4,9,9a-hexahydro-1H-pyrrolo[2,3-b]quinoxalines **7a-h** are obtained. The mechanism of this unusual reduction has been elucidated.

Reactions of benzimidazole and its derivatives with acrylonitrile [1] and acrylamide [2], acetylenedicarboxylic esters [3]–[6], ethyl and methyl propiolates [6], dimethyl azodicarboxylate [7], cyclohexyl isocyanate [8] and diphenylketene [9] have been reported. They give either compounds with new five-, six- or seven-membered rings or 1:1-addition products such as **1**, **2**, and **3** or both types together.

There seems to be no example for the reaction of benzimidazole and substituted benzimidazoles with N-aryl- and N-alkyl-maleimides, which prompted us to undertake such a study. Treatment of benzimidazoles **4** with 1 mol of maleimides **5** in boiling