

*Journal of Organometallic Chemistry*, 74 (1974) 49–58  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## ETUDE DE L'ACTIVATION CATALYTIQUE DES REACTIFS DE GRIGNARD PAR LES COMPLEXES DU NICKEL DANS LA SERIE DES ORGANOGERMANES

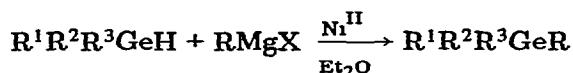
FRANCIS H. CARRE et ROBERT J.P. CORRIU

*Laboratoire associé au C.N.R.S. No.82, Laboratoire des Organométalliques, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060-Montpellier Cedex (France)*

(Reçu le 21 janvier 1974)

### Summary

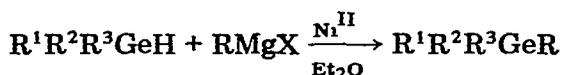
A new synthetic method for the formation of the carbon–germanium bond is described. Grignard reagents activated by catalytic quantities of nickel(II) complexes can substitute the germanium–hydrogen bond:



The yields depend on both the catalyst and the Grignard reagent. In every case, the stereochemistry of the original organogermane is retained.

### Résumé

Une nouvelle méthode de formation des liaisons carbone–germanium est étudiée. On montre que les réactifs de Grignard activés par des quantités catalytiques de complexes du nickel(II) sont susceptibles de substituer la liaison germanium–hydrogène:



On a observé que les rendements obtenus dépendent essentiellement du catalyseur et du réactif de Grignard. Dans tous les cas, la stéréochimie de la substitution est la rétention de la configuration.

### Introduction

Dans la chimie des composés organiques du germanium et du silicium, les méthodes les plus employées pour la formation des liaisons Si–C ou Ge–C sont d'une part l'action des organométalliques sur les silanes ou germanes fonction-

nels [1—5] et d'autre part l'hydrosilylation et l'hydrogermylation [4,6—11]. En ce qui concerne les organogermanes, il est également possible d'envisager la réaction des germyllithiums, facilement accessibles, avec un halogénure d'alkyle, une cétone, un aldéhyde, ou l'anhydride carbonique [12,13]. Toutefois, les germyllithiums ne sont eux-mêmes accessibles qu'à partir de triaryl- ou de diarylalkyl-germanes, ce qui limite l'emploi de cette dernière méthode.

Nous nous sommes précédemment intéressés à la formation de liaisons Si—C à partir de silanes. La liaison Si—H réagit facilement avec les lithiens et les sodiques [14]. Par contre, les réactifs de Grignard sont sans effet, sauf en présence de quantités catalytiques d'un complexe du nickel:  $(PPh_3)_2NiCl_2$  [15] (éqn. 1).



R' = allyl, benzyli, crotyle, méthyle

L'emploi des réactifs de Grignard activés par le nickel(II) évite la préparation plus délicate des organolithiens et des sodiques.

La synthèse de germanes tétrasubstitués optiquement actifs s'effectue en général par l'intermédiaire des chlorogermanes. Or ces chlorogermanes se racémisent très facilement. Il était donc intéressant d'étudier les possibilités de synthèse directe de composés tétrasubstitués à partir des germanes  $R_3GeH$  sans chloration intermédiaire. La substitution directe des hydrures de germanium par le Grignard d'allyle a été décrite [16,17] mais ne semble pas être une réaction générale des organomagnésiens.

## Résultats expérimentaux et discussion

### (1) Mise en évidence de l'activation catalytique des organomagnésiens par les complexes du nickel dans les réactions sur les organogermanes

*Généralités.* Des essais préliminaires nous ont montré que les réactions de substitution des germanes par les organomagnésiens activés par le nickel sont beaucoup plus lentes que dans le cas des silanes; pour ne pas avoir des temps de réaction trop longs, nous avons toujours opéré avec des quantités plus élevées de catalyseur: pour organosilanes [18]:  $R_3SiH$  1 éq.;  $R'MgX$  10 éq.;  $Ni^{II}$  0.02 éq.; et pour organogermanes:  $R_3GeH$  1 éq.;  $R'MgX$  20 éq.;  $Ni^{II}$  0.10 éq.

Nous allons exposer les résultats expérimentaux observés pour différents réactifs de Grignard  $RMgX$  ( $R = CH_3, CH_3CH_2, CH_2=CHCH_2$  et  $C_6H_5$ ) dans leurs réactions avec les germanes  $MePhNpGeH$  et  $i-PrPhNpGeH$ . Quelques réactions ont été effectuées avec  $Ph_3GeH$  et  $Ph_3GeD$ . Les catalyseurs que nous avons utilisés dans ce travail sont:  $NiCl_2, NiBr_2, (PPh_3)_2NiCl_2$  et bis(diphénylphosphino-1,2)éthane dichloronickel [(DPE) $NiCl_2$ ].

Toutes les réactions ont été effectuées à température ambiante dans l'éther anhydre et sous pression d'azote.

*Cas du bromure de méthylmagnésium.* En présence de 0.1 éq. de  $NiCl_2$ ,  $CH_3MgBr$  réagit très lentement avec le germane  $i-PrPhNpGeH$ . La réaction de

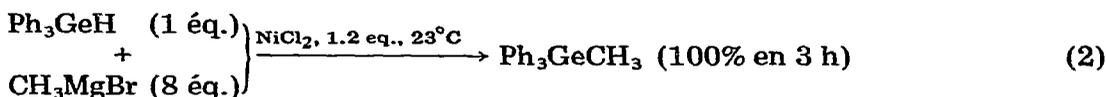
TABLEAU 1

REACTION DU BROMURE DE METHYLMAGNESIUM AVEC *i*-PrPhNpGeH EN PRESENCE DE 0.1 éq. DE NiCl<sub>2</sub>

Temps de reaction (jours)	<i>i</i> -PrPhNpGeH (%)	<i>i</i> -PrPhNpGeCH <sub>3</sub> (%)
1	100	0
6	≈ 100	traces
19	81	19

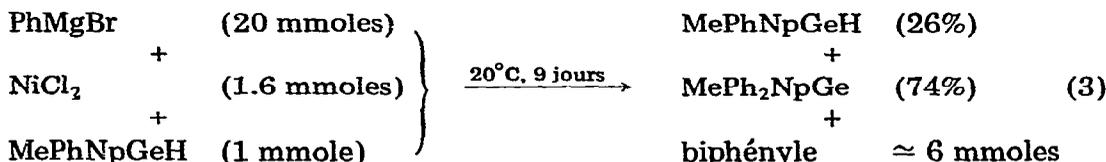
substitution semble avoir un temps d'initiation d'environ une semaine (Tableau 1).

Avec le triphénylgermane et des quantités non catalytiques de NiCl<sub>2</sub>, la substitution est totale en un temps très court (éqn.2).



*Cas du bromure de phénylmagnésium.* Parmi les organomagnésiens que nous avons étudiés, c'est PhMgBr qui est le moins réactif. Avec le germane MePhNpGeH, 0.1 éq. de NiCl<sub>2</sub> et 35 éq. de PhMgBr, nous n'avons pas observé de substitution après 6 jours. Après 11 jours, des traces du composé MePh<sub>2</sub>NpGe sont détectées par chromatographie sur couche mince.

Si l'on augmente la quantité de chlorure de nickel, on observe la substitution du germane mais il se produit une importante dimérisation du réactif de Grignard:



Cette réaction de dimérisation est gênante dans la mesure où le milieu réactionnel se prend en masse par précipitation du biphenyle.

*Cas du bromure d'allylmagnésium.* Le Tableau 2 montre les pourcentages de substitution obtenus avec CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>MgBr en présence de différents halogénures ou complexes du nickel. Les réactions ont été conduites dans les mêmes conditions à 23°C: 1 mmole de germane: 0.1 mmole de Ni<sup>II</sup> et 35 mmoles du réactif de Grignard.

En partant de germanes optiquement actifs, le réactif: [CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>MgBr +

SCHEMA 1

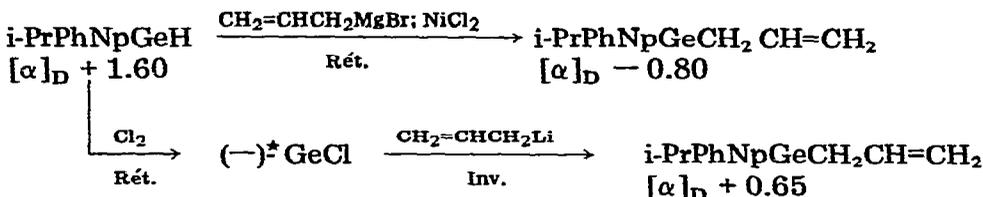
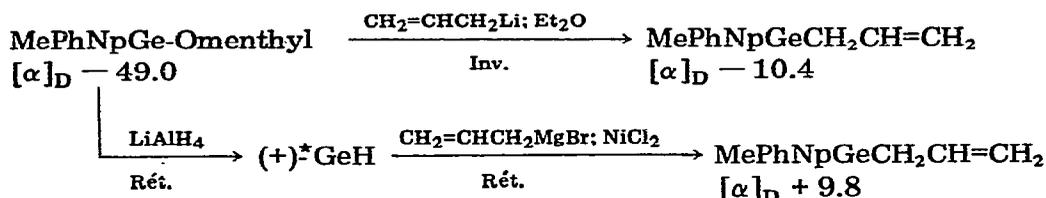


TABLEAU 2  
SUBSTITUTION DES GERMANES PAR LE BROMURE D'ALLYLMAGNESIUM

R <sub>3</sub> GeH	Catalyseur	R <sub>3</sub> GeCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> (%)		
		en 24 h	en 6 jours	en 13 jours
MePhNpGeH	NiCl <sub>2</sub>	27	37	53
MePhNpGeH	NiCl <sub>2</sub> (0.25 mmole)	99		
MePhNpGeH	NiBr <sub>2</sub>	23	33	55
MePhNpGeH	(DPE)NiCl <sub>2</sub>	26	47	56
MePhNpGeH	(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NiCl <sub>2</sub>	56	84	94
MePhNpGeH	sans catalyseur	0	0	0
i-PrPhNpGeH	NiCl <sub>2</sub>	17	26	35
i-PrPhNpGeH	(DPE)NiCl <sub>2</sub>	24	34	48
i-PrPhNpGeH	(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NiCl <sub>2</sub>	50	61	78

NiCl<sub>2</sub>] conduit à des réactions spécifiques dont les produits ont été obtenus précédemment [21]. Il est donc possible d'en établir la stéréochimie comme le montre les Schémas 1 et 2.

SCHEMA 2



Nous voyons que, dans les deux cas, la substitution de la liaison Ge—H s'effectue avec rétention de la configuration. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus en série organosiliciée [15,18]: tous les silanes R<sub>3</sub>SiH gardent leur configuration dans les substitutions catalysées par les complexes du nickel (II).

*Cas du bromure d'éthyl-magnésium.* Ce réactif de Grignard ne donne pas de substitution avec les silanes [18]. Par contre, nous avons montré que le système: (EtMgBr, Ni<sup>II</sup>) réduit très facilement les silanes fonctionnels R<sub>3</sub>SiX [22] (éqn.4) avec EtMgBr 10 éq.; (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiCl<sub>2</sub> 0.05 éq. et X = Cl, F, OCH<sub>3</sub>.



Le Tableau 3 montre que pour les germanes, la substitution est possible avec des rendements très différents suivant le catalyseur.

Nous avons pu montrer en outre que le bromure d'éthylmagnésium activé par Ni<sup>II</sup> peut échanger par un atome d'hydrogène le deutérium de Ph<sub>3</sub>GeD (Cf. Tableau 4). Cette réaction d'échange se produit très facilement avec les deutérosilanes [22] (éqn.5).



M = Si, Ge

TABLEAU 3  
SUBSTITUTION DES GERMANES PAR LE BROMURE D'ETHYLMAGNESIUM

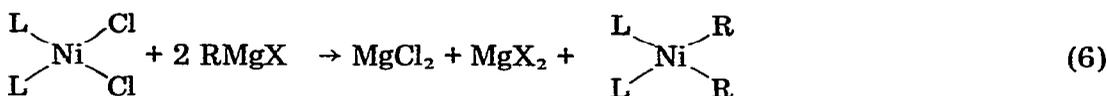
R <sub>3</sub> GeH	Catalyseur (0.1 éq.)	R <sub>3</sub> GeCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (%)	
		en 6 jours	en 19 jours
MePhNpGeH	NiCl <sub>2</sub>	18	22
MePhNpGeH	NiBr <sub>2</sub>	6	—
MePhNpGeH	(DPE)NiCl <sub>2</sub>	26	30
MePhNpGeH	(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NiCl <sub>2</sub>	15	15
MePhNpGeH	sans catalyseur	0	0
i-PrPhNpGeH	NiCl <sub>2</sub>	0.5	2
i-PrPhNpGeH	(DPE)NiCl <sub>2</sub>	2	—

Bien que nous observions ici une certaine proportion d'échange en l'absence de catalyseur, la présence du complexe (DPE)NiCl<sub>2</sub> se traduit par des vitesses du même ordre de grandeur que celles observées en série organosiliciée [22a].

(2) *Essai d'interprétation des résultats expérimentaux et discussion des mécanismes possibles*

Il faut distinguer le cas des magnésiens réducteurs de celui des magnésiens non réducteurs. Les magnésiens réducteurs possèdent un hydrogène mobile sur le carbone β et peuvent donner naissance dans certaines conditions à une oléfine par β-élimination. Les Grignard CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>MgBr, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr et CH<sub>3</sub>MgBr sont des réactifs non réducteurs puisqu'ils ne peuvent pas donner cette β-élimination.

*Cas des organomagnésiens non réducteurs.* Il semble que pour ces magnésiens, l'étape initiale la plus probable puisse être celle qui implique le passage par un composé nickel-alkyle (éqn.6).

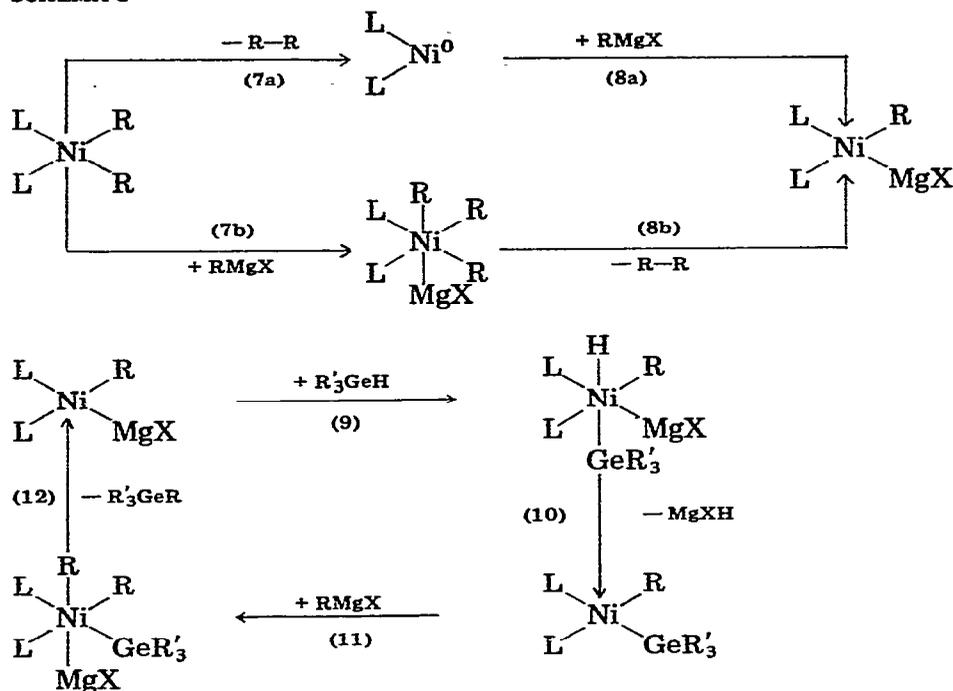


A partir de la réaction 6, nous pouvons envisager le schéma réactionnel 3 qui rend compte de façon simple de la substitution des germanes.

TABLEAU 4  
ECHANGES D/H PAR LE BROMURE D'ETHYLMAGNESIUM

EtMgBr +	Ph <sub>3</sub> GeD +	catalyseur	temps (min)	[GeH]
				[GeH + GeD]
9 éq.	1 éq.	—	3	0
9 éq.	1 éq.	0.1 éq. (DPE)NiCl <sub>2</sub>	3	0.20
9 éq.	1 éq.	—	8	0
9 éq.	1 éq.	0.1 éq. (DPE)NiCl <sub>2</sub>	8	0.28
9 éq.	1 éq.	—	128	0.5
9 éq.	1 éq.	0.1 éq. (DPE)NiCl <sub>2</sub>	128	62

SCHEMA 3



D'après le Schéma 3 l'entité qui catalyse la réaction de substitution est  $\text{L}_2\text{NiR(MgX)}$  (16 électrons de valence). Pour la formation de ce complexe, nous avons écrit deux voies possibles (a) et (b). L'élimination de l'hydrocarbure R-R dans une première étape (voie a) correspond à la formation d'une espèce instable à 14 électrons. Ce mécanisme réactionnel est en accord avec celui qui a été proposé en série organosilane [22b] et avec les travaux de Felkin et Swierczewski [23], qui proposent l'espèce  $\text{L}_2\text{Ni}$  qui subit ensuite l'addition oxydante du Grignard  $\text{RMgX}$  pour donner l'espèce  $\text{L}_2\text{NiR(MgX)}$ . Les mêmes auteurs expliquent ensuite grâce à cette espèce la formation d'oléfinés à partir des alcools allyliques [24]. La voie (b) respecte la règle des 16 et 18 électrons qui dit que seuls les complexes du nickel possédant 16 ou 18 électrons sur la couche de valence seront stables [25]. Les deux voies rendent cependant compte des faits expérimentaux.

A partir de l'entité  $\text{L}_2\text{NiR(MgX)}$ , nous avons une suite d'étapes d'addition et d'élimination au niveau du nickel (9 à 12) avec passages successifs par des espèces à 16 ou 18 électrons sur la couche de valence. Dans l'étape 10, on est amené à envisager la formation d'un hydruide de magnésium "MgXH". Ce composé a été invoqué par Valade et Metras dans leurs travaux sur la décomposition des réactifs de Grignard à haute température [26].

Les étapes d'initiation 7a ou 8b permettant d'arriver au complexe  $\text{L}_2\text{NiR(MgX)}$  expliquent la formation de l'hydrocarbure R-R. Celui-ci est facilement visible dans la plupart des cas: avec  $\text{PhMgBr}$  on observe la formation de biphenyle pour les grandes concentrations en  $\text{NiCl}_2$ ; dans le cas du magnésien d'allyle, il se forme aussi du biallyle [27]. Il a été également observé de l'éthane à partir du bromure de méthylmagnésium [24a].

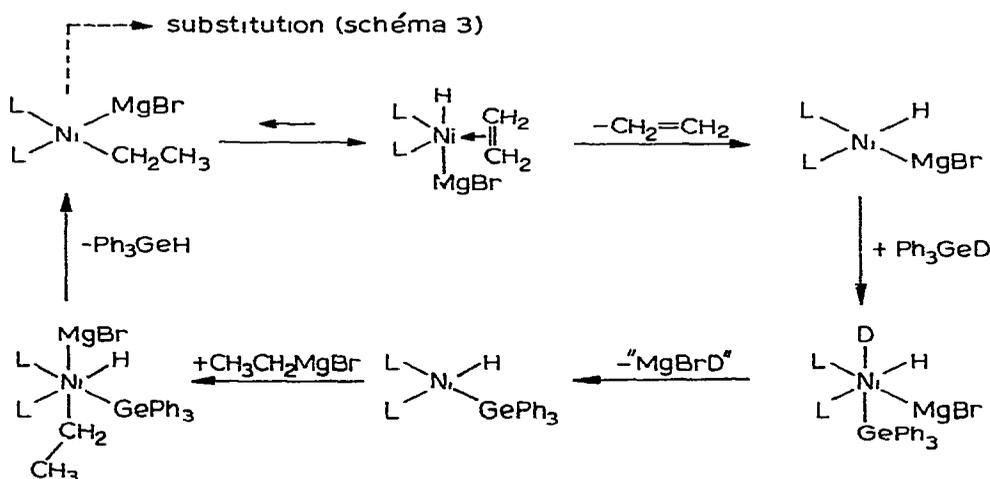
*Cas particulier du bromure d'allylmagnésium en présence de NiCl<sub>2</sub> ou de NiBr<sub>2</sub>.* Avec les halogénures de nickel, cet organométallique donne des rendements et des vitesses de réaction du même ordre de grandeur qu'avec les catalyseurs portant des ligands phosphorés. Dans ce cas, il se forme très certainement des complexes  $\pi$ -allyliques. On sait que le magnésien d'allyle donne du di- $\pi$ -allylnickel par réaction sur les halogénures de nickel [28]. Le di- $\pi$ -allylnickel est de couleur jaune, et c'est également la couleur qui est observée par dissolution des halogénures NiCl<sub>2</sub>, NiBr<sub>2</sub> ou du complexe (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiCl<sub>2</sub> dans le bromure d'allylmagnésium. Le complexe (DPE)NiCl<sub>2</sub> conduit plutôt à une couleur jaune-orangée. Il faut remarquer que tous les autres réactifs de Grignard donnent des milieux réactionnels bruns foncés ou noirs.

*Stéreo-chimie.* L'insertion du nickel dans la liaison Ge—H, (étape 9), se fait certainement avec rétention de la configuration comme dans le cas de la catalyse de l'hydrogermylation par d'autres métaux de transition [11]. D'autre part, la réaction du groupe R sur le groupe (GeR'<sub>3</sub>) appartenant au même complexe du nickel (étape 12), doit nécessairement être un processus qui conserve la configuration du germanium. Il s'ensuit que l'on observe bien la rétention de la configuration pour la substitution de la liaison Ge—H.

*Cas des organomagnésiens réducteurs.* Le bromure d'éthylmagnésium activé par les sels ou les complexes du nickel permet la réduction stéréospécifique des fluoro-, chloro-, et méthoxy-silanes [22], mais ne substitue pas la liaison Si—H [18]. L'emploi de silanes ou de germanes deutériés met en évidence l'échange D/H dans le milieu réactionnel.

Pour expliquer les propriétés réductrices de CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>MgBr en présence d'un catalyseur, nous pensons qu'il faut faire intervenir l'équilibre d'élimination de l'hydrogène du carbone  $\beta$ . Le Schéma 4 propose un cycle catalytique conduisant aux réactions d'échange D/H à partir de l'entité L<sub>2</sub>Ni(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)(MgBr).

SCHEMA 4



Nous pensons que le Schéma 4 rend compte de la plus grande facilité de l'échange par rapport à la substitution rencontrée en général pour le système

[EtMgBr, Ni<sup>II</sup>]. Il semble en effet que l'équilibre: NiEt/Ni, CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>, soit déplacé vers la formation d'éthylène: en général les complexes  $\pi$  du nickel sont connus pour être plus stables que les complexes  $\sigma$  [25].

## Conclusion

En ce qui concerne les réactions de substitution, les organogermanes peuvent réagir comme les silanes avec les organomagnésiens activés par les sels ou complexes du nickel. Dans les deux cas la stéréochimie observée est la rétention.

En série organosiliciée, les résultats obtenus dans l'activation des réactifs de Grignard réducteurs pouvaient faire penser à un phénomène radicalement différent du processus d'activation des réactifs de Grignard non réducteurs. L'extension de cette étude au cas des organogermanes permet de généraliser le phénomène de l'activation catalytique puisque nous avons montré qu'un même réactif peut conduire à la fois à la substitution et la réaction d'échange/réduction, cette dualité pouvant d'ailleurs être expliquée grâce à la même espèce catalytique.

## Partie expérimentale

### Appareillage et techniques d'analyse

De façon générale, les réactions avec les magnésiens activés par le nickel(II) ont été conduites sous atmosphère d'azote anhydre. On prélève à la seringue des fractions de 0.5 à 1 cm<sup>3</sup> pour suivre l'avancement réactionnel. Les analyses chromatographiques ont été réalisées à l'aide d'un appareil Girdel 75-FH-2 équipé d'une colonne capillaire d'OV17 de longueur 25 m et de diamètre 0.5 mm; gaz vecteur: azote; détection: ionisation de flamme. Les injections chromatographiques sont de 0.5  $\mu$ l maximum pour des solutions diluées de germanes dans l'éther (0.01 mole l<sup>-1</sup>).

### Préparation des catalyseurs

*NiCl<sub>2</sub>, NiBr<sub>2</sub>*. Ces halogénures anhydres ont été obtenus par séchage à 130° pendant 10 heures des halogénures hydratés commerciaux.

*(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiCl<sub>2</sub>*. Le chlorure de bis(triphénylphosphine)nickel a été préparé suivant la méthode de Venanzi [19].

*(DPE)NiCl<sub>2</sub>*. Le chlorure de 1,2-bis(diphénylphosphino)éthanenickel a été préparé suivant la méthode de Chatt [20].

### Réactions au bromure de méthylmagnésium

*i-PrPhNpGeH*. On dissout 12 mg de NiCl<sub>2</sub> anhydre dans 30 cm<sup>3</sup> de bromure de méthylmagnésium 1.2 N. Il y a coloration immédiate en brun. On ajoute alors 245 mg du germane *i-PrPhNpGeH* dilué par 2 cm<sup>3</sup> d'éther. On suit l'avancement réactionnel par prélèvements aux temps 1, 3, 6 et 19 jours. L'analyse par CPV donne les quantités relatives des germanes *i-PrPhNpGeH* et Me-*i-PrPhNpGe*.

*Ph<sub>3</sub>GeH*. On dissout 156 mg (1.2 mmole) de NiCl<sub>2</sub> dans 9 cm<sup>3</sup> de CH<sub>3</sub>MgBr 1.0 N. On refroidit dans un bain de glace pour éviter le reflux de l'éther. Après 30 min d'agitation, on ajoute alors 305 mg de triphénylgermane dissous dans le minimum d'éther. Après 2 h, un prélèvement analysé par CPV révèle des traces de germane et une grande quantité de méthyltriphénylgermane. Après 3 h, on ne peut plus détecter de Ph<sub>3</sub>GeH résiduel.

### Réactions du bromure de phénylmagnésium sur le méthylphényl-1-naphtylgermane

*En présence de 0.1 éq. de NiCl<sub>2</sub>.* On dissout 11 mg de NiCl<sub>2</sub> dans 14 cm<sup>3</sup> du magnésien PhMgBr 1.8 N. La coloration obtenue est noire; on ajoute alors 250 mg de MePhNpGeH (0.85 mmole) et l'on continue l'agitation. Après 11 jours, la chromatographie sur couche mince montre la formation d'une très faible quantité du composé MePh<sub>2</sub>NpGe (identifié avec un échantillon authentique). La quantité obtenue est trop faible pour apparaître en CPV.

*En présence de 1.6 éq. de NiCl<sub>2</sub>.* Avec 1 mmole de germane, 20 mmoles de PhMgBr et 1.6 mmoles de NiCl<sub>2</sub>, le milieu réactionnel s'épaissit progressivement et, après 9 jours, il se prend en masse par cristallisation du biphenyle (F. 69—70°C). Après filtration du biphenyle (0.93 g), hydrolyse et extraction à l'hexane, l'analyse par CPV donne: MePhNpGeH (26%) et MePh<sub>2</sub>NpGe (74%).

### Réactions du bromure d'allylmagnésium

Les réactions ont toutes été conduites dans les mêmes conditions à 23°C. Ordre d'introduction des réactifs et leurs proportions relatives: germane (MePhNpGeH ou i-PrPhNpGeH, 1 éq.) catalyseur Ni<sup>II</sup> (0.1 éq.) et CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>-MgBr (1.4 N, 35 éq.).

L'avancement réactionnel est suivi par des prélèvements de 0.5 cm<sup>3</sup> (seringue) et analyse par CPV. Les résultats obtenus sont donnés dans la partie théorique. Un essai a été effectué avec 0.25 éq. de NiCl<sub>2</sub> pour 1 éq. du germane MePhNpGeH; après 30 h, on ne peut plus détecter le germane de départ mais uniquement l'allylméthylphényl-1-naphtylgermane.

### Réactions du bromure d'éthylmagnésium

Les résultats donnés au Tableau 3 de la partie théorique ont été obtenus comme suit: Le catalyseur (0.1 mmole) et le germane (1 mmole) sont placés dans le réacteur sous atmosphère d'azote. On introduit en refroidissant (10°C) 23 cm<sup>3</sup> de bromure d'éthylmagnésium 1.5 N. On analyse par CPV des prélèvements de 1 cm<sup>3</sup> aux temps 1, 3, 6 et 19 jours. La plupart des réactions s'arrêtent après 6 jours.

### Echange D/H sur le deutéro-triphénylgermane (Ph<sub>3</sub>GeD)

*Sans catalyseur.* On dissout 800 mg de Ph<sub>3</sub>GeD dans 30 cm<sup>3</sup> du réactif EtMgBr 0.8 N.

*Avec (DPE)NiCl<sub>2</sub>.* On introduit d'abord 30 cm<sup>3</sup> de EtMgBr sur 140 mg de catalyseur et l'on rajoute Ph<sub>3</sub>GeD dans le minimum d'éther après dissolution totale du complexe du nickel.

Les prélèvements sont hydrolysés, extraits à l'éther, évaporés et analysés par spectroscopie IR (solvant CCl<sub>4</sub>). Il est très commode d'observer l'apparition de la fréquence  $\nu(\text{Ge-H})$  car la molécule ne présente aucune bande d'absorption dans le domaine 1900—2100 cm<sup>-1</sup>. Nous avons comparé les mélanges obtenus dans les réactions ci-dessus avec 4 mélanges étalons de composition Ph<sub>3</sub>GeH/Ph<sub>3</sub>GeD: 5/95, 14/86, 49/51 et 62/38; on mesure à chaque fois le rapport des intensités des pics  $\nu(\text{Ge-H})$  et  $\nu(\text{C-H arom.})$ .

*Réactions du bromure d'allylmagnésium sur les germanes optiquement actifs (+)-MePhNpGeH.* On dissout 344 mg de (+)-MePhNpGeH,  $[\alpha]_D^{25} + 24.1$ , et 41 mg de NiCl<sub>2</sub> dans 25 cm<sup>3</sup> de bromure d'allylmagnésium 1.65 N. Après 4 jours, on hydrolyse en milieu acide. L'extraction et la chromatographie sur alumine donnent 342 mg (Rdt. 88%) d'allylméthylphényl-1-naphtylgermane. Rotation spécifique:  $[\alpha]_D^{25} + 9.8$ ;  $[\alpha]_{365}^{25} + 17.6$  (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>).

*(+)-i-PrPhNpGeH.* On opère comme précédemment dans les mêmes conditions à partir de 380 mg de (+)-i-PrPhNpGeH,  $[\alpha]_D^{25} + 1.60$ . Après 7 jours, on obtient 182 mg (Rdt. 43%) d'allylisopropylphényl-1-naphtylgermane,  $[\alpha]_D^{25} - 0.80$  et  $[\alpha]_{365}^{25} - 6.55$  (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>).

## Bibliographie

- 1 V. Bazant et V. Chvalovsky, *Organosilicon Compounds*, Academic Press, New York, 1965.
- 2 L.H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanism and Silicon*, McGraw Hill, New York, 1965.
- 3 F. Glockling, *The chemistry of Germanium*, Academic Press, London, 1969.
- 4 M. Lesbre, P. Mazerolles et J. Satgé, *The organic compounds of Germanium*, John Wiley and Sons, London, 1971.
- 5 (a) R.J.P. Corriu et J.P. Massé, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 51.  
(b) R.J.P. Corriu et G. Royo, *J. Organometal. Chem.*, 40 (1972) 229.  
(c) R.J.P. Corriu, G.F. Lanneau et G. Royo, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 35.
- 6 H. Gilman et C.W. Gerow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 342.
- 7 M. Lesbre et J. Satgé, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 247 (1958) 471; 250 (1960) 2220.
- 8 N.G. Dzurinskaya, V.F. Mironov et A.D. Petrov, *Doklady Akad. Nauk SSSR (Engl. Transl.)*, 138 (1961) 574.
- 9 V.F. Mironov et T.K. Gar, *Izv. Akad. Nauk SSSR (Engl. Transl.)*, (1966) 453.
- 10 M. Lesbre, J. Satgé et M. Massol, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 256 (1963) 1548; 257 (1963) 2665; 258 (1964) 2842.
- 11 (a) R.J.P. Corriu et J.J.E. Moreau, *J. Organometal. Chem.*, 40 (1972) 55; (b) *Chem. Commun.*, (1971) 812; (c) *J. Organometal. Chem.*, 40 (1972) 73.
- 12 A.G. Brook et G.J.D. Pedit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2338.
- 13 C. Eaborn, R.E.E. Hill et P. Simpson, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) P1; 37 (1972) 267; 37 (1972) 275.
- 14 R.J.P. Corriu et J.P. Massé, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) 221.
- 15 R.J.P. Corriu et J.P. Massé, *Chem. Commun.*, (1970) 213.
- 16 H. Gilman et E.A. Zuech, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 3035.
- 17 J. Satgé, *Ann. Chim.*, 6 (1961) 519.
- 18 R.J.P. Corriu, J.P. Massé et B. Meunier, *J. Organometal. Chem.*, 55 (1973) 73.
- 19 L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, (1958) 719.
- 20 G. Booth et J. Chatt, *J. Chem. Soc.*, (1965) 3238.
- 21 (a) F. Carré et R. Corriu, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 395.  
(b) F. Carré et R. Corriu, *J. Organometal. Chem.*, (1973) a paraître.
- 22 (a) R.J.P. Corriu et B. Meunier, *J. Organometal. Chem.*, 65 (1973) 187.  
(b) E. Colomer, R.J.P. Corriu et B. Meunier, *J. Organometal. Chem.*, sous presse.
- 23 (a) C. Chuit, H. Felkin, C. Frajeran, G. Roussi et G. Swierczewski, *Chem. Commun.*, (1968) 1604.  
(b) H. Felkin et G. Swierczewski, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 266 (1968) 1611.
- 24 (a) G. Swierczewski, Thèse Université de Paris-Sud (Orsay), 1971.  
(b) H. Felkin et G. Swierczewski, *Tetrahedron Letters*, (1972) 1433.
- 25 G.E. Coates, M.L.H. Green et K. Wade, *Organometallic compounds*, Methuen, London, 1968, Vol.2.
- 26 M.B. Lacout-Loustalet, J.P. Dupin, F. Metras et J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, 31 (1971) 337.
- 27 B. Meunier, Thèse de Spécialité, Montpellier, 1971.
- 28 J.K. Beconsall, B.E. Job et S. O'Brien, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 423.