

COMPOSÉS ORGANOMÉTALLIQUES À CYCLE MOYEN

III*. SYNTHÈSE DU MÉTHYL-1 GERMA-1 OXA-12 BICYCLO [5.4.1] DODÉCANE PAR CYCLISATION TRANSANNULAIRE

PIERRE MAZEROLLES et ALFRÉDA FAUCHER

Laboratoire des Organométalliques, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex (France)

(Reçu le 25 avril 1973)

SUMMARY

Dehydrocondensation of 6-methyl-6-germacycloundecan-1-ol in the presence of Raney nickel leads to an oxagermabicyclododecane through a transannular process. This compound is also formed by intramolecular addition of 6-germacycloundecan-1-one in the presence of zinc dust.

The structure of this bicyclic oxagerma derivative has been determined by chemical reactions (cleavage of the germanium-oxygen bond by LiAlH_4 and CH_3COCl) and spectroscopic methods (IR, NMR and mass spectrometry).

RÉSUMÉ

La deshydrocondensation du méthyl-6 germa-6 cycloundécanol-1 en présence de nickel de Raney conduit à un oxagermabicyclododécane par cyclisation transannulaire. Ce dérivé se forme également par condensation intramoléculaire de la germa-6 cycloundécanone-1 en présence de zinc. La structure du dérivé bicyclique oxagermanié a été déterminée par voies chimique (clivages de la liaison germanium-oxygène par LiAlH_4 et CH_3COCl) et spectroscopique (IR, RMN et spectrométrie de masse).

INTRODUCTION

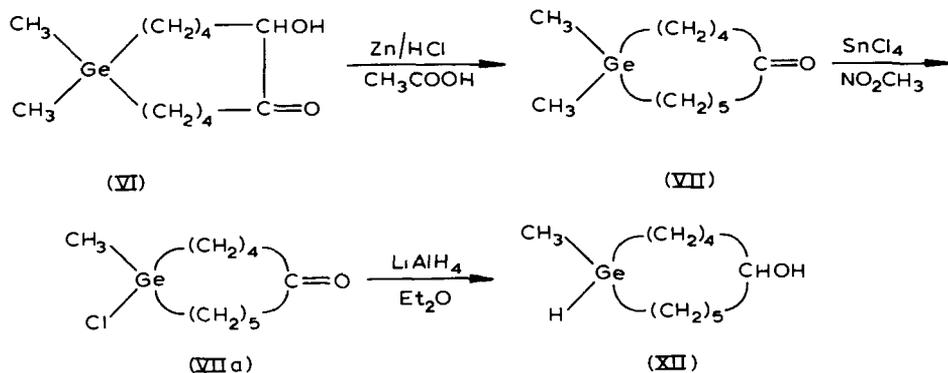
On trouve, dans la littérature, de nombreux exemples de réactions transannulaires dans les cycles de taille moyenne, faisant intervenir une élimination d'eau, d'hydracides ou d'halogènes^{2,3}.

Par contre, en chimie organométallique, par suite du petit nombre de métallo-cycloalcanes de taille moyenne connus, ce type de réaction est très peu développé. On peut toutefois citer, en chimie du silicium, des réactions de pontage transannulaire^{4,5}, qui ont lieu au terme d'un processus intermoléculaire. Nous décrivons ci-dessous un exemple original de cyclisation transannulaire intramoléculaire, en série organogermaniée.

* Partie II voir réf. 1

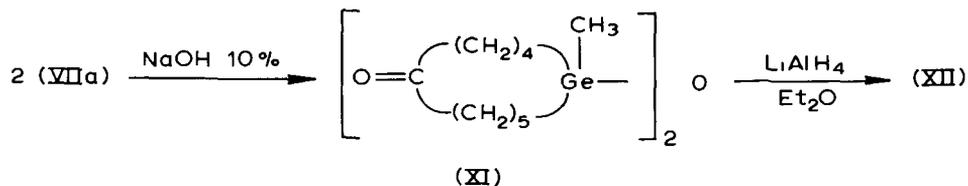
SYNTHÈSES

Pour réaliser une telle cyclisation, nous avons envisagé une réaction d'élimination susceptible de s'effectuer dans des conditions douces et de façon univoque. Nous avons choisi la déshydrocondensation d'un germacyclanol (XII) à onze chaînons, ce dérivé étant accessible en deux étapes à partir de la diméthylgermacycloundécanone (VII), précédemment décrite⁶.

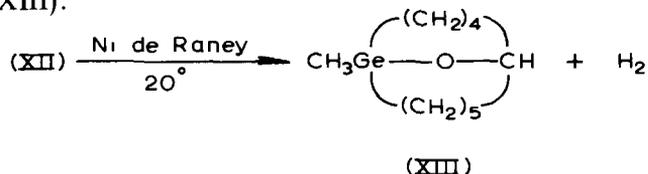


Par suite de la présence de la fonction cétone, le clivage d'un groupement méthyle ne peut être aisément effectué par les méthodes habituelles: $(\text{CH}_3\text{COCl}-\text{Al}_2\text{Cl}_6)^{7,8}$; $(\text{X}_2-\text{Al}_2\text{X}_6)^{9,10}$.

Les halogénures d'étain et de mercure utilisés sans solvant ne nous ont pas conduit au résultat attendu; par contre, la méthode de clivage préconisée par Bulten et Noltes¹¹, utilisant le chlorure stannique dans le nitrométhane nous a permis de cliver, de façon sélective, un groupement méthyle; la réduction par LiAlH_4 dans Et_2O du dérivé chloré ainsi obtenu, conduit au germacycloundécanol (XII). Cependant, ce dernier composé renferme une petite fraction de têtes difficiles à éliminer par distillation. Il est préférable de transformer au préalable le dérivé chloré (VIIa) en oxyde correspondant. Celui-ci, facile à purifier, donne également après réduction, le germacycloundécanol (XII):

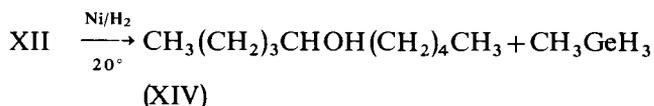


Cet alcool perd lentement H_2 par chauffage. En présence de nickel de Raney, la déshydrocondensation, plus rapide, permet d'obtenir l'oxagermabicyclododécane (XIII):

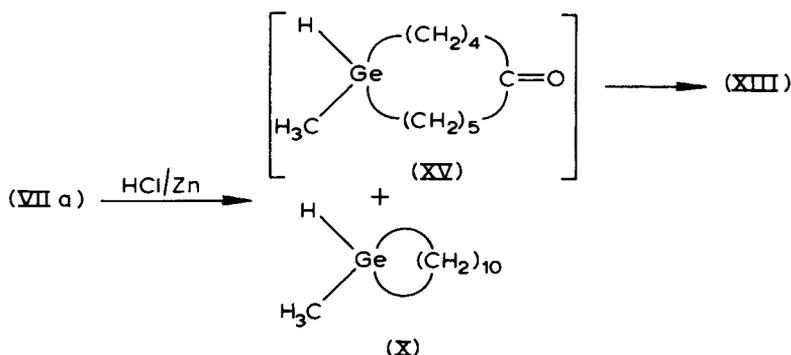


Ce dérivé donne en CPV deux pics (inséparables par chromatographie préparative) identifiés ultérieurement aux isomères *cis* et *trans*.

Nous observons en outre, au cours de cette réaction, une faible fraction de têtes (identifiée au décanol-5) résultant de l'hydrogénolyse des deux liaisons Ge-C intracycliques :



Le dérivé bicyclique (XIII) se forme également par cyclisation intramoléculaire de la méthyl-6 germa-6 cycloundécaneone (XV). Par action de l'acide chlorhydrique sur le chlorure (VIIa) en présence d'un excès de zinc, on observe la formation à côté du méthyl germacycloundécane (X) attendu, (résultant de la réduction de la liaison Ge-Cl¹² et du groupement carbonyle par l'hydrogène naissant) d'un dérivé identifié par CPV et par voie spectrale à l'oxagermabicyclododécane (XIII). Ce dérivé résulte de la cyclisation intramoléculaire, en présence de zinc, de la méthyl-6-germa-6 cycloundécaneone formée transitoirement par réduction partielle du chlorure (VIIa).

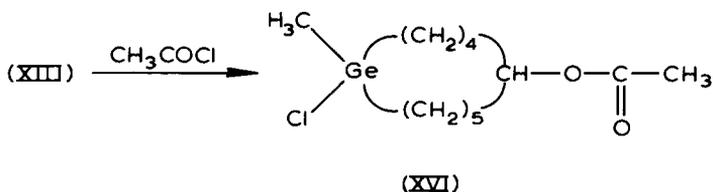


ÉTUDE STRUCTURALE

Réactivité chimique du dérivé (XIII)

La structure du dérivé (XIII) est confirmée par voie chimique. Par action de l'hydruure de lithium aluminium au reflux de l'éther, l'alcool de départ (XII) est régénéré.

Le chlorure d'acétyle clive également de façon quantitative à 60°, la liaison Ge-O intracyclique en donnant un ester cyclique chloré du germanium, caractérisé par voie spectrale (IR, RMN):



Propriétés spectrales

Spectres IR. Le spectre IR du germacyclanol (XII) présente les bandes d'absorption caractéristiques $\nu(\text{OH})$ à 3100–3500 et $\nu(\text{Ge-H})$ à 2000 cm^{-1} . Dans le spectre du produit déshydrocondensé, la bande $\nu(\text{Ge-H})$ est absente et on note l'apparition d'une bande vers 1080 cm^{-1} . Comme dans les germaoxacycloalcanes^{13,14}, cette bande, qui se déplace en présence de chloroforme, peut être attribuée à la vibration de valence $\nu(\text{C-O})$.

Le spectre IR du composé bicyclique (XIII) purifié par chromatographie en phase vapeur, (donc exempt de décanol-5 et de germacyclanol (XII)), présente encore une faible bande $\nu(\text{OH})$ à 3400 cm^{-1} . L'absence d'absorption à 850 cm^{-1} ($\nu(\text{Ge-O-Ge})$) exclut l'hypothèse d'une hydrolyse partielle de ce germoxacycloalcane. Il semble donc que la bande $\nu(\text{OH})$ soit attribuable à un faible pourcentage de germacyclanol(XIIIa) isomère, résultant de l'équilibre germatropique comparable à celui observé en série germacyclopentanique¹⁵:



Le spectre IR du dérivé résultant de l'action de LiAlH_4 sur le germoxane (XIII) est identique à celui du cyclanol (XII). L'apparition dans le spectre du composé (XVI) des bandes $\nu(\text{C=O})$ à 1730, $\nu(\text{C-O})$ à 1245, $\nu(\text{Ge-Cl})$ à 365 cm^{-1} , et la disparition de la bande $\nu(\text{C-O})$ de (Ge-O-C) confirment la coupure de la liaison Ge-O intracyclique par le chlorure d'acétyle.

Spectres de RMN. Les spectres de RMN à 60 MHz, permettent de suivre la réaction de déshydrocondensation: l'addition de sel d'euprium ($\text{Eu}(\text{fod})_3$) à un échantillon de cycloundécanol (XII) permet l'identification de tous les protons de la molécule (voir partie expérimentale). En particulier le signal relatif aux protons du groupement méthyle lié au germanium, apparaît sous la forme d'un doublet dédoublé, correspondant aux diastéréoisomères.

Le spectre de RMN du composé (XIII) confirme la structure attendue. Les deux isomères donnent des signaux CH_3Ge (et >CH) nettement séparés, dont les intensités relatives sont en bon accord avec les données de la chromatographie. L'addition de sel d'euprium montre que l'isomère le plus abondant se complexe de façon préférentielle. Par ailleurs nous n'avons pas observé, dans le spectre de ce composé, de signal se déplaçant par variation de température ou par addition d'eau lourde. On peut donc en déduire que le germacyclanol (XIIIa), décelé par IR, se trouve en proportion inférieure à 5% dans le mélange d'isomères (XIII).

L'acétate (XVI) donne un spectre de RMN en accord avec les données de l'IR. De plus, sa complexation par un sel d'euprium permet de mettre en évidence et de doser les deux diastéréoisomères (environ 1/1).

Spectres de masse. Cette technique apporte une confirmation supplémentaire de la structure du composé bicyclique (XIII): (pic moléculaire $M^+ = 244$ pour l'isotope ^{74}Ge et fragments germaniés caractéristiques).

Par ailleurs, l'identité des spectres de masse, tant en masse qu'en abondances relatives, correspondant aux deux pics chromatographiques du dérivé (XIII) confirme la présence des deux isomères *cis* et *trans*.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les déterminations spectrales ont été réalisées au moyen des appareils suivants : IR : Perkin-Elmer mod. 457 ; RMN : Varian A60 et T60 ; spectrométrie de masse : AEI MS 12 couplé avec un chromatographe. Les chromatographies en phase vapeur ont été effectuées sur Girdel 3000 RTF-1 ; colonne 10' × 1/4" SE 30 20%/chromosorb W 60/80. Les points de fusion ont été mesurés sur banc Kofler.

Diméthyl-5,5 germa-5 nonane diol-1,9 (I). $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}[(\text{CH}_2)_4\text{OH}]_2$

Ce composé a été préparé suivant une méthode précédemment décrite⁶. A partir de 45.4 g (261 mmoles) de diméthylchlorogermane, on obtient 51.5 g de glycol (I). Rdt. 80% ; Eb. 151°/1.5 mm ; n_D^{20} 1.4811 ; d_4^{20} 1.1230. (Trouvé : C, 48.47. H, 9.49 ; RM_D , 63.1. $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Ge}$ calc. : C, 48.25 ; H, 9.72% ; RM_D , 63.1).

Diméthyl-5,5 germa-5 dibromo-1,9 nonane (II). $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}[(\text{CH}_2)_4\text{Br}]_2$

Dans un ballon de 1 l muni d'un réfrigérant et d'un agitateur-vibreux on place 46.0 g (184 mmoles) de glycol (I) et 150 g de HBr à 48%. Le mélange est porté à l'ébullition et agité pendant 4 h. Après extraction à l'éther de pétrole et séchage sur Na_2SO_4 on recueille à la distillation 44.2 g de dibromure (II). Rdt. 63% ; Eb. 125°/0.5 mm ; n_D^{20} 1.5100 ; d_4^{20} 1.4952. (Trouvé : C, 32.08 ; H, 5.90 ; Br, 42.76 ; RM_D , 75.0. $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{Ge}$ calc. : C, 32.05 ; H, 5.91 ; Br, 42.65% ; RM_D , 75.6).

Diméthyl-5,5 germa-5 dicyano-1,9 nonane (III). $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}[(\text{CH}_2)_4\text{CN}]_2$

On porte au reflux pendant 10 h un mélange renfermant 40.6 g (108 mmoles) de dibromure (II), 27.0 g de KCN dissous dans 70 ml d'eau et 480 ml d'alcool absolu. On ajoute 0.2 g de chlorure cuivreux. Après décantation, la solution est concentrée et le résidu extrait au chloroforme. On distille 24.1 g de dinitrile (III). Rdt. 83% ; Eb. 158°/0.5 mm ; n_D^{20} 1.4714 ; d_4^{20} 1.0846. (Trouvé : C, 53.96 ; H, 8.34 ; N, 11.31 ; RM_D , 68.9. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Ge}$ calc. : C, 53.99 ; H, 8.30 ; N, 10.49% ; RM_D , 69.0).

Diméthyl-6,6 germa-6 undécane dioïque-1,11 (IV). $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}[(\text{CH}_2)_4\text{COOH}]_2$

On traite 22.6 g (100 mmoles) de dinitrile (III) par 33.5 g (597 mmoles) de potasse en solution dans 14 g d'eau et 140 g d'éthylène glycol. On fait bouillir jusqu'à ce que le dégagement d'ammoniac cesse. Le glycol est chassé et le résidu dissous dans 200 ml d'eau. La solution est acidifiée par HCl et le diacide extrait à l'éther. Après traitements habituels, on isole 15.2 g de diacide (IV). Rdt. 59% ; Eb. 192°/0.01 mm ; n_D^{20} 1.4790 ; d_4^{20} 1.1956. (Trouvé : C, 47.28 ; H, 7.88 ; RM_D , 72.3. $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{Ge}$ calc. : C, 47.26 ; H, 7.93% ; RM_D , 72.2).

Diméthyl-6,6 germa-6 undécane dioate d'éthyle-1,11 (V). $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}[(\text{CH}_2)_4\text{COOC}_2\text{H}_5]_2$

On place 15.2 g (50 mmoles) de diacide (IV), 80 ml d'alcool absolu, 40 ml de toluène et 0.5 g d'acide sulfurique. On distille lentement ce mélange ; le distillat est

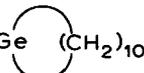
traité par 20 g de K_2CO_3 et recyclé. Le résidu est lavé à l'eau, extrait à l'éther de pétrole et séché. A la distillation, on recueille 17.3 g de diester (V). Rdt. 96 %; Eb. $130^\circ/0.08$ mm; n_D^{20} 1.4562; d_4^{20} 1.0797. (Trouvé: C, 53.43; H, 9.01; RM_D , 90.9. $C_{16}H_{32}O_4Ge$ calc.: C, 53.23; H, 8.93 %; RM_D , 91.2).

Diméthyl-7,7 germa-7 cycloundécanol-2 one-1 (VI).

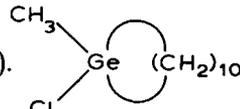
En utilisant le mode opératoire déjà décrit⁶, on traite en atmosphère d'argon 31.5 g (87 mmoles) de diester (V) par 8.1 g de sodium dans 1.5 l de xylène anhydre. Après addition de 22.4 ml d'acide acétique glacial et de 72 ml d'eau, la phase organique est décantée, séchée sur Na_2SO_4 et distillée. La fraction recueillie entre 156 et $160^\circ/4$ mm, recristallisée, donne 10.2 g d'acyloïne cyclique (VI) pure. Rdt. 43 %; F. $55-56^\circ$ (Trouvé: C, 52.65; H, 8.90. $C_{12}H_{24}O_2Ge$ calc.: C, 52.81; H, 8.86 %).

Diméthyl-6,6 germa-6 cycloundécanone (VII).

On ajoute goutte à goutte 45 ml de HCl concentré à un mélange de 7.2 g (26 mmoles) d'acyloïne (VI), 16 ml d'acide acétique glacial et 7.0 g de zinc en poudre en maintenant la température entre 75 et 80° . Au bout d'une heure, le zinc est séparé du mélange par décantation. Après neutralisation par une solution de Na_2CO_3 à 10 %, la phase organique est extraite à l'éther, séchée et concentrée. Après recristallisation dans le pentane, on isole 4.1 g de cétone (VII) pure. Rdt. 60 %. F. 34° . (Trouvé: C, 55.86; H, 9.10. $C_{12}H_{24}OGe$ calc.: C, 56.10; H, 9.41 %).

Diméthyl-1,1 germa-1 cycloundécane (VIII). $(CH_3)_2Ge$ 

Après élimination du pentane, le filtrat de la manipulation précédente renferme essentiellement le carbure (VIII) et une faible quantité de cétone (VII) et d'acyloïne (VI) non transformée. En traitant le mélange par $LiAlH_4$ les produits (VI) et (VII) sont facilement éliminés et on obtient par distillation 2.4 g de germacyclane (VIII) chromatographiquement pur. Rdt. 32 %; Eb. $87^\circ/0.25$ mm; n_D^{20} 1.4931; d_4^{20} 1.0662. (Trouvé: C, 59.39; H, 10.79; RM_D , 66.2. $C_{12}H_{26}Ge$ calc.: C, 59.33; H, 10.78 %; RM_D , 67.4).

Méthyl-1 chloro-1 germa-1 cycloundécane (IX). 

On chauffe 4 h à reflux un mélange de 5 g (20 mmoles) de diméthylgermacycloundécane (VIII), 25 ml de nitrométhane et 5.4 g (20 mmoles) de $SnCl_4$. On recueille à la distillation 4.8 g de dérivé chloré (IX). Rdt. 88 %; Eb. $93^\circ/0.12$ mm; n_D^{20} 1.5077; d_4^{20} 1.1840. (Trouvé: C, 50.37; H, 8.91; Cl, 13.63; RM_D , 66.3. $C_{11}H_{23}GeCl$ calc.: C, 50.17; H, 8.80; Cl, 13.46 %; RM_D , 66.9).

Méthyl-1 germa-1 cycloundécane (X).

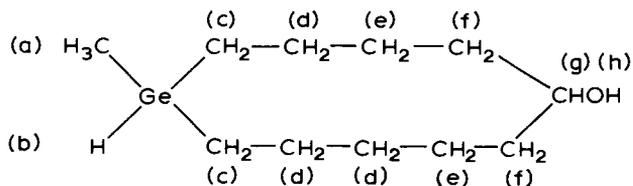
On traite 4 g (15 mmoles) de dérivé chloré (IX) par un excès de $LiAlH_4$ dans l'éther anhydre. Après hydrolyse et traitements habituels, on recueille à la distillation 3.2 g de germacyclane (X). Rdt. 92 %; Eb. $114^\circ/12$ mm; n_D^{20} 1.4964; d_4^{20} 1.0778. (Trouvé: C, 57.95; H, 10.36; RM_D , 62.1. $C_{11}H_{24}Ge$ calc.: C, 57.72; H, 10.56 %; RM_D , 62.9).

Autre mode de formation du dérivé (X)

On agite magnétiquement à 40° un mélange renfermant 1 g de méthyl-6 chloro-6 germa-6 cycloundécane (VIIa), 10 ml de HCl concentré et 10 g de zinc en poudre. On ajoute goutte à goutte 20 ml de HCl concentré en 30 min. Le mélange réactionnel est alors refroidi, extrait au pentane, neutralisé (Na₂CO₃ à 10%) et séché (Na₂SO₄). Après élimination du solvant, on obtient un résidu constitué par 2 produits (60/40) identifiés respectivement à l'hydrure (X) et à l'oxagermabicycane (XIII).

Oxyde de bis(méthyl-6 germa-6 cycloundécane) (XI)

On chauffe 4 h au reflux un mélange renfermant 5.4 g (21 mmoles) de cétone (VII), 40 ml de nitrométhane et 5.8 g (22 mmoles) de SnCl₄. Le solvant est chassé, et le méthyltrichlorostannane formé distillé sous vide poussé. La méthyl-6 chloro-6 germa-6 cycloundécane brute est transformée par la soude à 10% en oxyde (XI) de manière à éliminer, par distillation, les fractions légères. Poids obtenu: 2.9 g. Rdt. 55%; n_D²⁰ 1.5213. (Trouvé: C, 52.56; H, 8.33. C₂₂H₄₂O₃Ge₂ calc.: C, 52.87; H, 8.47%).

Méthyl-6 germa-6 cycloundécaneol (XII).

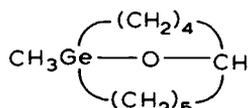
On fait tomber goutte à goutte une solution étherée de 2.9 g (6 mmoles) d'oxyde (XI) dans une suspension de LiAlH₄ (2 g dans 50 ml d'éther anhydre). Après 5 h d'ébullition, l'excès d'alanate de lithium est hydrolysé, et la phase organique extraite, séchée sur Na₂SO₄ et distillée. Poids d'alcool (XII) obtenu: 2.2 g. Rdt. 78%; Eb. 90°/0.01 mm; n_D²⁰ 1.5122; d₄²⁰ 1.1543. (Trouvé: C, 53.84; H, 9.96; RM_D, 63.7. C₁₁H₂₄OGe calc.: C, 53.94; H, 9.87%; RM_D, 64.5).

Spectre IR: bandes ν(OH) associée à 3100–3500 cm⁻¹ et ν(OH) libre (dans CCl₄) à 3610 cm⁻¹; bande ν(Ge–H) à 2000 cm⁻¹.

Spectres RMN (dans CCl₄): doublet (a) à 0.18 × 10⁻⁶; (J_{ab} 4 Hz); massif (c) entre 0.70 et 1.30 × 10⁻⁶; massif (d) + (e) + (f) de 1.20 à 1.90 × 10⁻⁶; singulet (h) à 3.05 × 10⁻⁶; massif (b) + (g) de 3.50 à 3.95 × 10⁻⁶. Par addition de 52.6 mg d'Eu(fod)₃ à 104.6 mg d'alcool (XII), on observe la séparation des signaux relatifs aux différents types de protons: le doublet (a) donne deux doublets centrés respectivement à 0.34 × 10⁻⁶ et 0.39 × 10⁻⁶; massif (c) de 1.0 à 1.70 × 10⁻⁶; massif (d) + (e) de 1.70 à 2.8 × 10⁻⁶; massif (f) de 2.90 à 3.80 × 10⁻⁶; les protons (b) et (g) donnent des signaux nettement séparés centrés respectivement à 4.10 × 10⁻⁶ et 6.50 × 10⁻⁶. Le proton (h) apparaît à 14.66 × 10⁻⁶; l'addition ultérieure de 10.7 mg de sel d'euprium permet la séparation et l'intégration des signaux relatifs aux protons (d) et (e). massifs centrés respectivement à 2.15 × 10⁻⁶ et 2.65 × 10⁻⁶.

L'alcool (XII) a été également préparé par réduction de la chlorogermacyclocoundécaneol intermédiaire. Dans ce cas, le produit est difficilement purifiable.

Méthyl-1, germa-1 oxa-12 bicyclo [5.4.1] dodécane (XIII)



Dans un erlenmeyer de 50 ml surmonté d'un réfrigérant relié à un nitromètre, on place 2.0 g (8 mmoles) d'alcool (XII), 2.5 g de Ni de Raney et un barreau magnétique. On agite le mélange à température ambiante jusqu'à cessation complète du dégagement gazeux. (Durée, 5 jours; vol. H₂ dégagé, 90% du vol. théorique). Après filtration et lavage à l'éther, on recueille à la distillation une faible fraction de têtes (identifiée par spectrométrie de masse et en CPV au décanol-5) et 1.8 g de dérivé bicyclique (XIII). Rdt. 90%; Eb. 112°/3 mm; n_D^{20} 1.5050; d_4^{20} 1.1852. (Trouvé: C, 54.39; H, 9.15; RM_D, 60.7. C₁₁H₂₂OGe calc.: C, 54.39; H, 9.13%; RM_D, 61.7. La CPV du dérivé (XIII) montre l'existence de deux produits (4/1) identifiés par voie spectrale aux deux stéréoisomères. La proportion des deux isomères reste inchangée après chauffage pendant 24 h à 150°.

Spectre IR: on observe une bande intense à 1080 (CCl₄) et à 1070 cm⁻¹ (CHCl₃) attribuable à la vibration de valence ν (C-O) (13) et une faible bande ν (OH) à 3400 cm⁻¹.

Spectre RMN (CCl₄): deux singulets (CH₃) à 0.20×10^{-6} et 0.30×10^{-6} d'intensités relatives 4/1; massif Ge(CH₂)₂ entre 0.80×10^{-6} et 1.20×10^{-6} ; deux massifs (C-H) entre 3.70×10^{-6} et 4.15×10^{-6} d'une part et entre 3.20×10^{-6} et 3.60×10^{-6} d'autre part, d'intensités relatives 4/1. Les autres protons de la molécule apparaissent sous forme d'un massif mal résolu entre 1.10×10^{-6} et 2.30×10^{-6} . Par addition d'Eu(fod)₃ seuls les signaux situés à 0.20×10^{-6} (CH₃) et à 3.9×10^{-6} (C-H) relatifs au même isomère, subissent un déplacement notable.

Les spectres de masse, relatifs aux deux pics chromatographiques du dérivé (XIII) sont identiques; les pics moléculaires apparaissent dans les deux cas à $M^+ = 244$, pour l'isotope ⁷⁴Ge. On note la présence de fragments germaniés caractéristiques à m/e 229, 215, 201, 174, 159, 145, 131, 117 et 89.

Action de LiAlH₄ sur (XIII)

On traite 0.38 g de composé (XIII) par un excès (2 g) de LiAlH₄ dans l'éther anhydre. Après hydrolyse et traitements habituels, on isole un produit dont les propriétés spectrales sont identiques à celles du cyclanol (XII).

Action de CH₃COCl sur (XIII)

Le composé (XIII) (0.50 g) traité à 50° par un excès (2 g) de chlorure d'acétyle est entièrement transformé en chloro-1 méthyl-1 germa-1 acétoxy-6 cycloundécane (XVI). Spectre IR: bandes ν (C=O) à 1730; ν (C-O) à 1245; ν (Ge-Cl) à 365 cm⁻¹. Spectres RMN: singulet (Ge-CH₃) à 0.65×10^{-6} ; singulet (CH₃-C=O) à 1.95×10^{-6} ; massif (C-H) entre 4.60×10^{-6} et 5.0×10^{-6} ; les autres protons donnent un massif entre 1.10×10^{-6} et 2.0×10^{-6} . L'addition de 74.7 mg de Eu(fod)₃ à 179 mg d'acétate (XVI) permet de dédoubler les signaux (Ge-CH₃) et (CH₃-C=O).

REMERCIEMENTS

Nous remercions vivement Monsieur G. Bourgeois (Institut du Pin Bordeaux), pour l'enregistrement et l'interprétation des spectres de masse.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 P. Mazerolles, A. Faucher et A. Laporterie, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 887
- 2 L. Masschelein-Kleiner, *Ind. Chim. Belge*, (1962) 137
- 3 A. C. Cope, M. M. Martin et M. A. MacKervey, *Quart. Rev., Chem. Soc.*, 20 (1966) 119
- 4 G. Fritz et M. Haehnke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 390 (1972) 185
- 5 G. Fritz et M. Haehnke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 390 (1972) 157
- 6 P. Mazerolles et A. Faucher, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 2134
- 7 E. Frannet, R. Calas et P. Gerval, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, 261 (1965) 1329
- 8 H. Sakurai, K. Tominaga, T. Watanabe et M. Kumada, *Tetrahedron Lett.*, (1966) 5493
- 9 M. Lesbre et P. Mazerolles, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, 246 (1958) 1708
- 10 V. F. Mironov et A. L. Kravchenko, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 6 (1965) 1026
- 11 E. J. Bulten et J. G. Noltes, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 18
- 12 R. West, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 6080
- 13 A. Marchand, M. T. Forel, M. Lebedeff et J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 69
- 14 J. Satgé et G. Dousse, *Helv. Chim. Acta*, 55 (1972) 2406
- 15 G. Manuel et P. Mazerolles, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 43