

attribuer la structure (I) au dérivé d'addition, par étude spectroscopique infrarouge et de résonance magnétique nucléaire.

Spectres Infrarouge: Les dérivés $R_2(X)GeCH_2CH_2COCH_3$ et $R_2(X)GeCH_2CH_2COOR'$ présentent une forte bande d'absorption $C=O$ à 1710 et 1745 cm^{-1} . L'absence d'une bande d'absorption $C=C$ dans la région 1600 cm^{-1} exclut l'addition 1-4 (III), signalée pour les trialkylsilanes et les alcoyldichlorosilanes⁵. Il n'a pas été observé d'addition sur le groupe carbonyle de la vinylméthylcétone, ni de réduction de cette cétone en alcool.

Spectres RMN: Les spectres de résonance magnétique nucléaire précisent en outre la structure linéaire des dérivés $R_2(X)GeCH_2CH_2C(O)R'$ (I), c'est-à-dire la fixation du groupement $R_2(X)Ge$ sur le carbone terminal de la double liaison éthylénique. Dans le cas de la vinylméthylcétone le spectre RMN (Fig. 1) confirme la structure $(C_2H_5)_2(Cl)Ge-CH_2^c-CH_2^b-C(O)-CH_3^a$. La présence d'un triplet aux valeurs de δ : 2.62, 2.74, 2.85 ppm par rapport au signal du TMS, indique la présence d'un $-CH_2-$ (b) en α d'un groupement $C=O$, et non d'un $-CH(CH_3)-$ dont le proton unique donnerait un quartet. D'autre part l'intégration du spectre fait ressortir un rapport d'intensité 3/2 pour le pic unique (2.12 ppm) correspondant au $-CH_3$ (a) et le triplet du $-CH_2-$ (b). Le signal à 1.14 ppm est celui des groupes C_2H_5- qui contient pro-

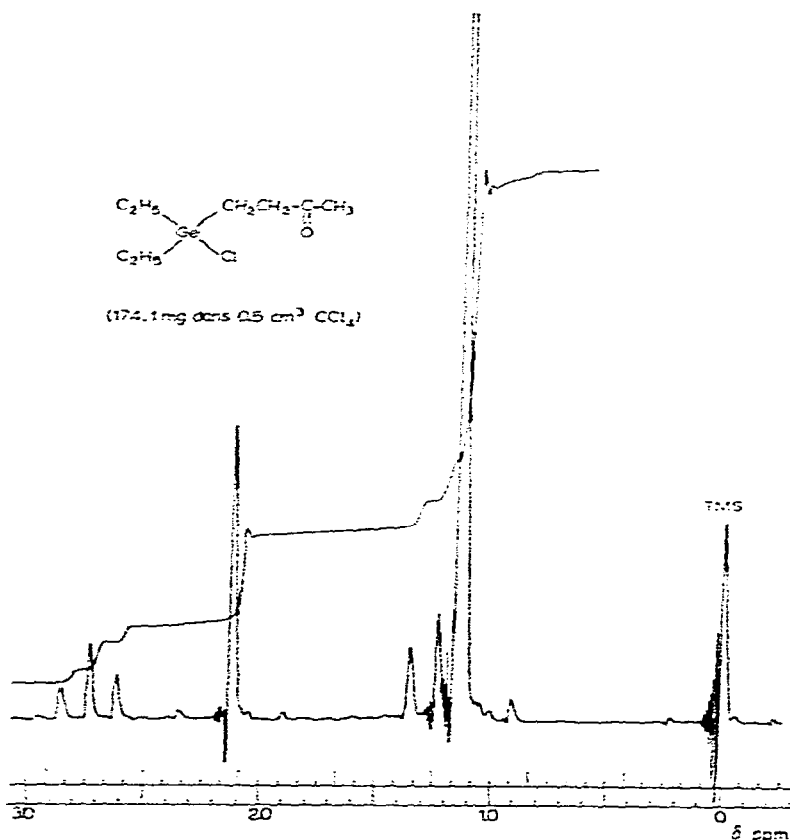
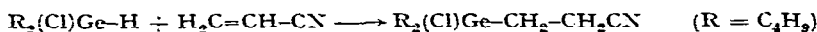


Fig. 1. Spectre RMN du diéthylchlorogermanyl-1 butanone-3 (174.1 mg dans 0.5 cm³ CCl₄).

bablement le troisième pic du triplet dû au $-\underline{\text{CH}}_2-$ (c) en α du Ge. Cette structure linéaire est confirmée par infrarouge: la fréquence du $\text{C}=\text{O}$ à 1710 cm^{-1} ne correspond pas à un groupement $\text{C}=\text{O}$ cétonne en α du germanium qui absorbe vers 1690 cm^{-1} . Les spectres RMN de $\text{R}_2(\text{Cl})\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{COOR}'$ présentent également le même triplet du $-\underline{\text{CH}}_2-$ en α du $\text{C}=\text{O}$ ce qui exclut la formation d'un dérivé ramifié du type (II) $\text{R}_2(\text{X})\text{GeCH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ dont la formation est prépondérante dans les réactions analogues d'alcoylchlorosilanes^{6,7}.

Ces additions 1-2 sont du même type que celles signalées récemment par Neumann entre les dialcoylhalogénostannanes et l'acrylate de méthyle ou l'acrylonitrile⁸. Avec ce dernier dérivé nous avons observé également l'addition 1-2, la structure linéaire étant vérifiée par résonance magnétique nucléaire et spectre infrarouge:



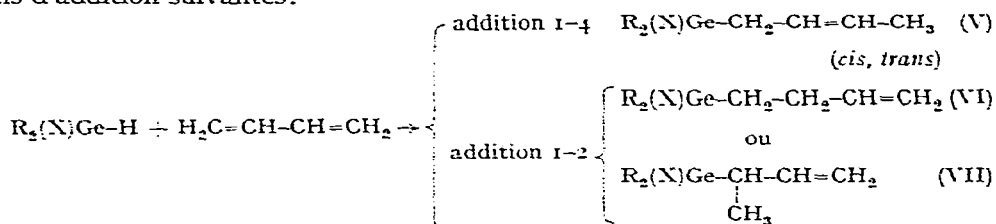
II. ADDITIONS SUR LE SYSTÈME CONJUGUÉ DES DIÈNES-1,3

Le trichlorogermane conduit avec les diènes-1,3 à des additions du type 1-4, avec formation de dérivés linéaires et cycliques⁹.

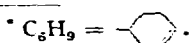
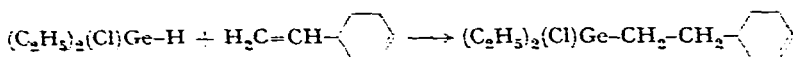
Nous avons confronté les alcoylhalogénogermanes avec le butadiène-1,3 et le diméthyl-2,3 butadiène-1,3; dans les deux cas l'addition se fait en 1-4. L'addition en 1-4 du triéthylgermane sur le butadiène est également observée en présence d'acide chloroplatinique.

(A). Butadiène-1,3

(1). *Diéthylhalogénogermanes*. Nous pouvions théoriquement attendre les réactions d'addition suivantes:



En autoclave à 110° sans catalyseur les diéthylhalogénogermanes ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) donnent la réaction d'addition 1-4 (V), avec dans chaque cas sensiblement le même pourcentage d'isomères *cis-trans* (10 % *trans*, 90 % *cis*, pourcentage évalué par analyse chromatographique). Pour $\text{X} = \text{Cl}$, le rendement en produit d'addition est de 35 % mais nous avons observé la formation d'un mélange complexe. L'analyse chromatographique en phase gazeuse de ce mélange (Fig. 2) montre la formation secondaire du dimère du butadiène (le vinyl-4 cyclohexène-1 identifié par référence à un échantillon pur) et du dérivé $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{Cl})\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_9^*$ qui a pu être isolé d'autre part par synthèse directe:



Il est à signaler que cette dimérisation du butadiène a été observée dans des réactions analogues d'halogénosilanes RSiHCl_2 ¹⁰.

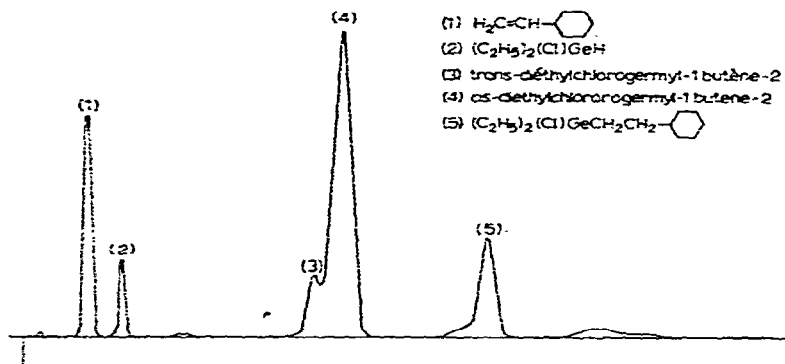


Fig. 2. Chromatogramme du mélange obtenu par addition du diéthylchlorogermiane sur le butadiène-1,3. (1) $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}_6\text{H}_9$; (2) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{Cl})\text{GeH}$; (3) *trans*-diéthylchlorogermyl-1-butène-2; (4) *cis*-diéthylchlorogermyl-1-butène-2; (5) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{Cl})\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_9$.

Pour $\text{X} = \text{Br}$, et $\text{X} = \text{I}$ les rendements de l'addition 1-4 sont supérieurs (respectivement 49 et 83 %). Nous n'avons pu mettre en évidence dans ces deux derniers cas le dérivé $\text{R}_2(\text{X})\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_9$, cependant la présence de vinylcyclohexène est observée dans les produits de la réaction.

La structure des dérivés d'addition 1-4 $\text{R}_2(\text{X})\text{GeCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ a été établie par résonance magnétique nucléaire; en effet l'intégration du spectre RMN de $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{Cl})\text{GeCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (Fig. 3) indique un rapport du nombre de protons non

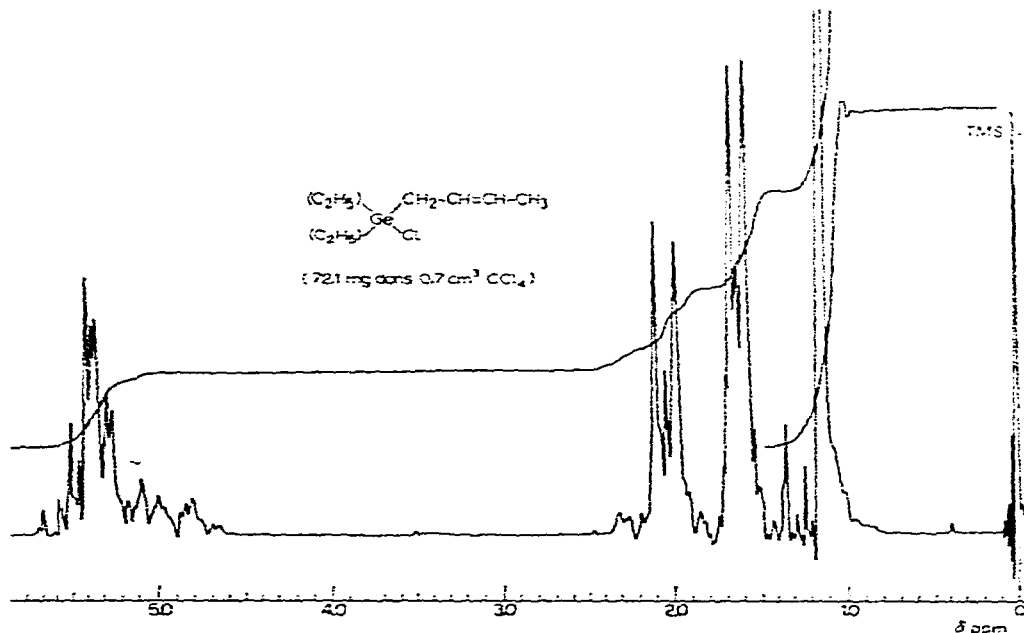
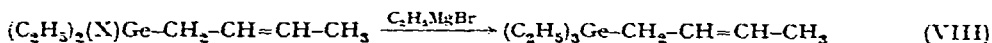


Fig. 3. Spectre RMN du mélange *cis,trans*-diéthylchlorogermyl-1-butène-2 (72.1 mg dans $0.7 \text{ cm}^3 \text{ CCl}_4$).

éthyléniques au nombre de protons éthyléniques (multiplet à 5.3 à 5.6 ppm) égal à 7.0. Le dérivé (V) correspond au rapport 15/2; ceci exclut les dérivés du type (II) et (III) pour lesquels ce rapport est de 14/3.

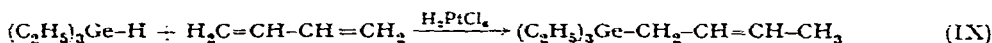
Les spectres infrarouge des dérivés $R_2(X)GeCH_2CH=CHCH_3$ présentent à 1650 cm^{-1} et 3030 cm^{-1} les bandes caractéristiques du groupement $-CH=CH-$.

L'alcoylation de la liaisons $Ge-X$ conduit au triéthylgermyl-1 butène-2 qui est toujours un mélange des formes *cis* et *trans*.



Le dédoublement du pic chromatographique du dérivé alcoylé permet d'évaluer toujours à 90 et 10 % les pourcentages respectifs de *cis* et de *trans*. La caractérisation de chacun de ces pics n'a pu être réalisée qu'après séparation des isomères purs, décrite ci-après.

(2). *Triéthylgermane*. Dans le cas du triéthylgermane aucune réaction d'addition sur le butadiène n'est observée sans catalyseur. En présence d'acide chloroplatinique l'addition se fait en position 1-4 (Rdt. 40 %), conduisant à un mélange de 52 % et 48 % d'isomères *cis* et *trans*.



On note également la présence de vinylocyclohexène et du composé d'addition du triéthylgermane sur ce dernier dérivé $(C_2H_5)_3GeCH_2CH_2C_6H_9$, dans les produits de la réaction.

La séparation des isomères *cis*- et *trans*-triéthylgermyl-1-butène-2 a été réalisée à partir du dérivé d'addition donné par le triéthylgermane (IX) par chromatographie préparative en phase gazeuse sur Autoprep. A. 700 Aérogaph.

Le spectre infrarouge de l'isomère *cis* présente de fortes bandes d'absorption à 1650 cm^{-1} et 730 cm^{-1} (déformation $-CH=CH$ *cis*). On note l'absence de bande de déformation caractéristique des isomères *trans* vers 960 cm^{-1} .

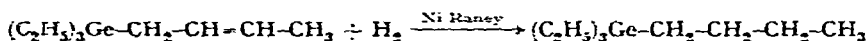
Le spectre infrarouge de l'isomère *trans* montre une bande très nette à 1670 cm^{-1} ainsi que les bandes caractéristiques à 1305 et 960 cm^{-1} (réf. 11). Cependant dans ce dernier dérivé un petit épaulement à 3090 cm^{-1} et une très faible bande à 1635 cm^{-1} semblerait indiquer la présence de traces de dérivés d'addition 1-2 absolument indécélables en chromatographie analytique ou préparative.

Les spectres RMN des isomères *cis* et *trans* présentent des déplacements chimiques des protons éthyléniques sensiblement identiques. Leur complexité due aux nombreux couplages des protons ne permet pas leur interprétation univoque.

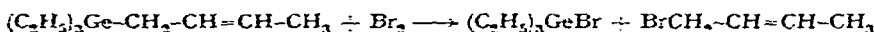
La séparation des isomères *cis* et *trans* a été également effectuée en chromatographie préparative à partir du dérivé qui provient de l'alcoylation de $(C_2H_5)_2(X)-GeCH_2CH=CHCH_3$ (VIII). Nous isolons dans ce cas le dérivé *cis* rigoureusement identique à l'isomère *cis* isolé précédemment. Le dérivé *trans* présente les bandes caractéristiques à 1670 cm^{-1} , 1305 et 960 cm^{-1} et deux faibles bandes à 3090 et 1635 cm^{-1} indiquant que ce dérivé renferme une faible proportion de dérivé d'addition 1,2 dont la présence est toujours indécélable par chromatographie.

Les preuves chimiques de structure du triéthylgermyl-1 butène-2 sont les

suivantes: (a) L'hydrogénation catalytique sur Ni de Raney conduit au triéthyl *n*-butylgermanium identifié par ses constantes physiques¹².

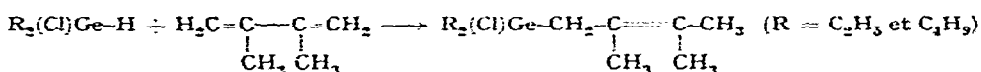


Le dédoublement du pic chromatographique observé précédemment par suite du mélange *cis-trans* disparaît totalement dans le chromatogramme de ce dérivé. (b) L'action du brome en solution dans le bromure d'éthyle à 0° provoque le clivage quantitatif de la liaison Ge-C affaiblie par la présence de la double liaison en β du Ge.



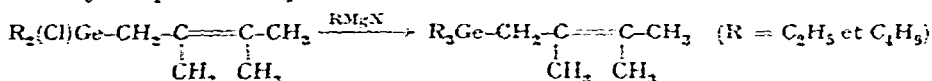
(B). *Diméthyl-2,3 butadiène-1,3*

(1). *Dialcoylchlorogermanes*. Les diéthyl- et dibutylchlorogermanes s'additionnent à 160° sur le diméthyl-2,3 butadiène-1,3 également en position 1-4 avec des rendements moyens de 50 %.



Nous n'avons pas observé dans ce cas de réactions secondaires dues à une dimérisation du diène. La structure des dérivés d'addition a été contrôlée par résonance magnétique nucléaire: l'absence de pic dans la région 4.0-6.0 ppm prouve que ces composés ne possèdent pas de protons éthyléniques. D'autre part, en spectrographie infrarouge nous n'observons pas la bande du groupement $C=CH_2$ vers 3090 cm^{-1} que présenterait un dérivé d'addition 1-2.

L'alcoylation de la liaison Ge-Cl de ces dérivés conduit aux tétraalcoylgermanium éthyléniques correspondants:

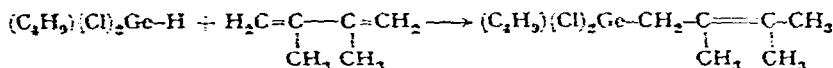


La position de la double liaison éthylénique en β de l'atome de germanium est encore confirmée par le facile clivage de ces dérivés par le brome conduisant au bromure de trialcoylgermanium et au diméthyl-2,3 bromo-1 butène-2.

L'ozonolyse $(C_2H_5)_3GeCH(CH_3)=C(CH_3)_2$ conduit à un mélange complexe dans lequel la cétone $(C_2H_5)_3GeCH_2C(O)CH_3$ a pu être caractérisée par spectroscopie infrarouge (bande très intense $C=O$ à 1690 cm^{-1}) et par sa DNPH (F. 105°). Nous avons déjà isolé cette cétone par action de la diazoacétone sur le triéthylgermane³



(2). *Alcoyldichlorogermanes*. Dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment le butyldichlorogermane a été confronté avec le diméthyl-2,3 butadiène-1,3. Le dérivé d'addition 1-4 est isolé avec un rendement de 77 %. La réactivité de la liaison Ge-H de $R(Cl)_2GeH$ paraît donc accrue par rapport à celle de $R_2(Cl)GeH$.



Ce dérivé alcoylé par C_4H_9MgBr conduit au dérivé $(C_4H_9)_3GeCH_2C(CH_3)=C(CH_3)_2$ déjà isolé précédemment à partir du dérivé monochloré.

Le butyldichlorogermane a été obtenu par clivage du butylchlorogermane¹³ $(C_4H_9)(Cl)GeH_2$ au moyen du chlorure mercurique, et purifié par chromatographie préparative en phase gazeuse.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les analyses chromatographiques ont été réalisées sur appareil "Aérogaph" modèle A. 90 P équipé d'une colonne: "Silicone SF 96 sur 60/80 Firebrick", les purifications par chromatographie en phase gazeuse sur Appareil "Aérogaph" A. 700 et la spectroscopie Infrarouge sur spectrographes "Perkin Elmer" 237 et 337 à réseaux. Les spectres de Résonance magnétique nucléaire ont été effectués dans CCl_4 sur Varian HR 60 et Varian A. 60.

I. Action des cétones, esters et nitrile α -éthyléniques

Diéthylchlorogermyle-1 butanone-3 (X). $(C_2H_5)_2(Cl)GeCH_2CH_2COCH_3$. 8.16 g de diéthylchlorogermane (0.0488 mole) et 3.42 g de vinylméthylcétone fraîchement distillé (0.0488 mole) sont chauffés au reflux de la cétone sans catalyseur en atmosphère d'azote sec. Au bout de quelques minutes le reflux cesse et la température intérieure croît jusqu'à 100°. On maintient cette température pendant 1 h. La distillation fractionnée sous pression réduite conduit à 8.12 g de diéthylchlorogermyle-1 butanone-3 (Rdt. 70 %); Eb. 137°/18; n_D^{20} 1.4816; d_4^{20} 1.2303. (Tr.: C, 40.58; H, 7.20; Cl, 14.86. $C_8H_{17}ClGeO$ calc.: C, 40.49; H, 7.22; Cl, 14.94 %.) DNPH: F. 82° (Tr.: N, 13.97. $C_{11}H_{21}GeClN_4O_4$ calc.: N, 13.42 %.) La chromatographie en phase gazeuse indique la formation d'un produit d'addition unique. Spectre infrarouge: C=O à 1710 cm^{-1} , Ge-C à 590 cm^{-1} , et Ge-Cl à 360 cm^{-1} (spectrographe Perkin Elmer 521). Le spectre de résonance magnétique nucléaire a été détaillé dans la partie théorique.

Triéthylgermyle-1 butanone-3. (XI), $(C_2H_5)_3GeCH_2CH_2COCH_3$. Dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment 5.50 g de triéthylgermane (0.0343 mole) et 2.40 g (0.0343 mole) de vinylméthylcétone donnent après un reflux de 10 h, 2.45 g de triéthylgermyle-1 butanone-3 (Rdt. 31 %); Eb. 118°/17; n_D^{20} 1.4602; d_4^{20} 1.0652 (Tr.: C, 52.12; H, 9.56. $C_{10}H_{22}GeO$ calc.: C, 52.02; H, 9.60 %.) DNPH: F. 71° (Tr.: N, 13.68. $C_{18}H_{26}GeN_4O_4$ calc.: N, 13.63 %.). Spectre Infrarouge: bande C=O à 1720 cm^{-1} .

Dibutylchlorogermyle-3 propionate de méthyle, (XII), $(C_4H_9)_2(Cl)GeCH_2CH_2COOCH_3$. 4.10 g de dibutylchlorogermane (0.0184 mole) et 1.58 g d'acrylate de méthyle fraîchement distillé (0.0184 mole) sont chauffés 15 h à 150° en tube scellé. La distillation fractionnée du mélange conduit à 3.70 g de dibutylchlorogermyle-3 propionate de méthyle (Rdt. 65 %); Eb. 164°/12; n_D^{20} 1.4740; d_4^{20} 1.1454 (Tr.: C, 47.28; H, 8.08; Cl, 12.50. $C_{12}H_{25}ClGeO_2$ calc.: C, 46.58; H, 8.14; Cl 11.46 %.). Spectre infrarouge: bande C=O propionate à 1740 cm^{-1} .

Diéthylchlorogermyle-3 propionate d'éthyle, (XIII) $(C_2H_5)_2(Cl)GeCH_2CH_2COOC_2H_5$. 8.40 g de diéthylchlorogermane (0.0502 mole) et 5.02 g (0.0502 mole) d'acrylate d'éthyle chauffés 15 h à 140° en tube scellé conduisent à 9.15 g de diéthylchlorogermyle-3 propionate d'éthyle (Rdt. 68 %); Eb. 145°/20; n_D^{20} 1.4697; d_4^{20} 1.2178 (Tr.: C, 40.52; H, 7.15; Cl, 13.75. $C_9H_{19}ClGeO_2$ calc.: C, 40.44; H, 7.16; Cl, 13.26 %.). Spectre infrarouge: C=O propionate à 1740 cm^{-1} .

Dibutylchlorogermyle-1 cyano-2 éthane, (XIV), $(C_4H_9)_2(Cl)GeCH_2CH_2CN$. Un

SPECTRE DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DE $(C_4H_9)_2(Cl)GeCH_2CH_2COOCH_3$

Groupe	Déplacement chimique (ppm par rapport au TMS)	Multiplicité
$(C_4H_9)_2GeCH_2-$	0.9-1.2	multiplet
$-CH_2COO-$	2.41, 2.45, 2.67	triplet
$-COOCH_3$	3.64	singulet

Spectre réalisé sur "Varian HR 60"; 62.2 mg dans 0.7 cm³ de CCl₄.

mélange de 5.36 g de dibutylchlorogermane (0.0240 mole) et de 1.27 g d'acrylonitrile fraîchement distillé (0.0240 mole) sont chauffés sans catalyseur en tube scellé à 110° pendant 15 h. On obtient après fractionnement 4.51 g d'un produit d'addition unique à structure linéaire (Rdt. 68 %); Eb. 168°/10; n_D^{20} 1.4782; d_4^{20} 1.1349. (Tr. C, 47.73; H, 8.23; Cl, 12.85. C₁₁H₂₂ClGeN calc.: C, 47.80; H, 8.02; Cl, 12.83 %). Spectre infrarouge: bande d'absorption C=N à 2240 cm⁻¹. Spectre de résonance magnétique nucléaire: $(C_4H_9)_2(Cl)Ge-CH_2^a-CH_2^b-CN$: le triplet aux valeurs de δ 2.67, 2.53, 2.29 ppm correspond à un groupement $CH_2(b)$ en α du groupement CN, et non à un $CH(CH_3)$ qui donnerait un quartet. Le triplet de (a) est confondu dans les CH₂ des groupements butyles.

II. Action des diènes conjugués

(1). Butadiène-1,3

Toutes nos réactions d'addition sur le butadiène ont été réalisées dans des autoclaves de 12 ou 50 cm³ en utilisant toujours un excès de butadiène par rapport à la quantité théorique. [Butadiène-1,3 puriss. (Fluka) stabilisé par 0.02 % de tert-butylcatéchol.]

Diéthylchlorogermyl-1 butène-2, (XV), $(C_2H_5)_2(Cl)GeCH_2CH=CHCH_3$. 22.10 g de diéthylchlorogermane (0.1322 mole) et 20 cm³ de butadiène refroidi à -60° dans un mélange de CO₂ solide et d'acétone, sont mélangés dans un autoclave de 50 cm³ puis chauffés pendant 15 h à 110°. On refroidit à nouveau l'autoclave, à l'ouverture un dégagement gazeux de butadiène est observé. 31.2 g de produit brut sont recueillis. Une analyse chromatographique en phase gazeuse (Fig. 2) montre qu'il s'est formé un mélange complexe. On isole par distillation fractionnée: (1) 7.60 g, Eb. 130-140°/760, n_D^{20} 1.4587, d'une fraction dans laquelle on identifie par référence à des échantillons purs en chromatographie en phase gazeuse, du vinyl-4 cyclohexène-1 et du diéthylchlorogermane non transformé (IR de cette fraction: Ge-H à 2060 cm⁻¹; bandes éthyléniques à 1650, 3010, 3095 cm⁻¹). (2) 10.29 g de diéthylchlorogermyl-1 butène-2 (XV) (Rdt. 31 %); Eb. 99-100°/22; n_D^{20} 1.4818; d_4^{20} 1.1524 (Tr.: C, 43.36; H, 7.62; Cl, 16.02. C₈H₁₇ClGe. Calc.: C, 43.42; H, 7.74; Cl, 16.02 %). Les analyses chromatographiques, les spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire de ce dérivé ont été détaillés dans la partie théorique (3) 5.3 g de produit plus lourd dont une nouvelle distillation donne 3.02 g de (diéthylchlorogermyl-éthyl)-4-cyclohexène-1 [$(C_2H_5)_2(Cl)GeCH_2CH_2C_6H_9$]; isolé par synthèse directe (XIX). (4) 8 g d'un résidu jaune, produits polymères du butadiène.

Diéthylbromogermyl-1 butène-2, (XVI), $(C_2H_5)_2(Br)GeCH_2CH=CH-CH_3$. Dans

les mêmes conditions expérimentales que précédemment 12.70 g de diéthylbromogermane (0.0600 mole) et 15 cm³ de butadiène donnent : (1) 3.26 g de vinylcyclohexène; (2) 2.51 g de (C₂H₅)₂GeHBr; (3) 7.78 g de diéthylbromogermyle-1 butène-2 (Rdt. 49 %); Eb. 112°/22; n_D²⁰ 1.5033; d₄²⁰ 1.3525 (Tr.: C, 36.33; H, 6.50; Br, 29.94. C₈H₁₇BrGe calc.: C, 36.16; H, 6.45; Br, 30.07 %.); (4) des résidus jaunes indistillables desquels il ne nous a pas été possible d'isoler le dérivé (C₂H₅)₂(Br)GeCH₂CH₂C₆H₉ vraisemblablement formé en faible quantité.

Diéthylodogermyle-1 butène-2, (XVII), (C₂H₅)₂(I)GeCH₂CH=CH-CH₃. Dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment 10.76 g de diéthylodogermane (0.0416 mole) et 16 cm³ de butadiène conduisent à 2.47 g (n_D²⁰ 1.4690) de vinylcyclohexène présentant des traces de (C₂H₅)₂GeHI et à 10.86 g d'un liquide incolore qui devient légèrement rose à l'air (Rdt. 83 %); Eb. 126°/22; n_D²⁰ 1.5405; d₄²⁰ 1.5501 (Tr.: C, 30.55; H, 5.66; I, 40.43. C₈H₁₇GeI calc.: C, 30.72; H, 5.48; I, 40.58 %.).

Triéthylgermyle-1 butène-2, (XVIII), (C₂H₅)₃GeCH₂CH=CH-CH₃. (A). Réactions d'alcoylation. (a). Alcoylation du diéthylchlorogermyle-1 butène-2. A la solution magnésienne préparée à partir de 3.90 g de magnésium et 17.7 g de bromure d'éthyle (0.1627 mole) dans 50 cm³ d'éther anhydre, on ajoute 12.00 g (0.0542 mole) de diéthylchlorogermyle-1 butène-2. Après 15 h de reflux, et traitement habituel, la distillation fractionnée conduit à 9.23 g d'un mélange *cis-trans* de triéthylgermyle-1 butène-2 (*cis* 90 %; *trans* 10 %) (Rdt. 79 %); Eb. 88°/18; n_D²⁰ 1.4655; d₄²⁰ 0.9971. (Tr.: C, 55.94; H, 10.12; C₁₀H₂₂Ge calc.: C, 55.89; H, 10.32 %.)

(b). *Alcoylation du diéthylbromogermyle-1 butène-2.* 6.09 g de diéthylbromogermyle-1 butène-2 (0.0229 mole) et le bromure d'éthylmagnésium préparé à partir de 1.65 g de Mg et 7.49 g de bromure d'éthyle (0.0687 mole) conduisent à 4.02 g de triéthylgermyle-1 butène-2 (Rdt. 82 %); Eb. 85°/16; n_D²⁰ 1.4654, correspondant sensiblement au même mélange d'isomères *cis* et *trans*.

(c). *Alcoylation du diéthylodogermyle-1 butène-2.* 8.10 g de diéthylodogermyle-1 butène-2 (0.0259 mole) et le magnésien de 1.87 g de Mg et de 8.49 g de bromure d'éthyle (0.0778 mole) conduisent à 4.75 g de triéthylgermyle-1 butène-2 (Rdt. 85 %); Eb. 92°/22; n_D²⁰ 1.4657.

(B). *Préparation par synthèse directe à partir du triéthylgermane. (a). Opération en l'absence de catalyseur.* 9.88 g de triéthylgermane sont chauffés 15 h à 110° en autoclave avec 12 cm³ de butadiène. A l'ouverture un important dégagement gazeux de butadiène apparaît. On recueille 15 g de produit brut. La distillation donne une seule fraction 120-130°/760 (10.90 g; n_D²⁰ 1.4465) et des résidus jaunes restent au fond du ballon. Une analyse chromatographique en phase gazeuse indique, par référence à des échantillons purs la présence de (C₂H₅)₃GeH et de vinyl-4 cyclohexène-1 et l'absence d'un quelconque produit d'addition. L'apparition de H₂C=CHC₆H₉ dans cette réaction est confirmée par chauffage de ce mélange en présence de H₂PtCl₆ conduisant au dérivé (XX).

(b). *Opération en présence d'acide chloroplatinique.* 7.56 g de triéthylgermane (0.0470 mole) et 10 cm³ de butadiène sont mélangés en présence de 0.2 cm³ d'acide chloroplatinique en solution dans l'isopropanol et chauffés 15 h à 120° en autoclave. On recueille au fractionnement : (1) des traces de vinylcyclohexène; (2) 3.64 g de triéthylgermyle-1 butène-2 (Rdt. 36 %) mélange de 52 % et 48 % d'isomères *cis* et *trans*; Eb. 90°/20; n_D²⁰ 1.4648; d₄²⁰ 0.994; (3) 5.62 g d'une fraction à plus haut point d'ébullition qui conduit après redistillation à 2.71 g de (C₂H₅)₃GeCH₂CH₂C₆H₉ (Eb.

154°/20) identifié au dérivé obtenu par alcoylation de (XIX); et (*d*) des résidus jaunes polymères du butadiène.

Les isomères *cis-trans* du produit d'addition 1-4 de cette réaction ont été séparés par chromatographie préparative en phase gazeuse sur colonne remplie à 30% de Silicone SE. 52 sur Chromosorb W. 45/60 (longueur de la colonne 3.05 m; diamètre intérieur 11.7 mm; températures injecteur 260; colonne 150°; détecteur 258°; gaz vecteur hélium (débit 250 ml/min). La même séparation effectuée sur le mélange 10% (*trans*), 90% (*cis*) obtenue par alcoylation de (XV) nous conduit rigoureusement au même dérivé *cis*; et au dérivé *trans* contenant un très faible pourcentage de $(C_2H_5)_3GeCH_2CH_2CH=CH_2$ identifié par infrarouge.

cis-Triéthylgermyl-1 butène-2: n_D^{20} 1.4667; d_4^{20} 1.0002; RM_D tr. 59.57, calc. 59.72. Spectre infrarouge (liquide pur): 3025 (f), 2960 (FF), 2880 (FF), 2830 (ep.), 2740 (f), 1650 (F), 1460 (F), 1430 (F), 1400 (F), 1380 (M), 1360 (F), 1260 (f), 1235 (f), 1165 (f), 1140 (M), 1060 (ff), 1025 (F), 995 (M), 975 (ep.), 900 (ff), 775 (F), 730 (F), 705 (F), 600 (ep.), 575 (F) (Ge-C), 545 (M), 415 (f) cm^{-1} .

trans-Triéthylgermyl-1 butène-2: n_D^{20} 1.4608; d_4^{20} 0.9872; RM_D tr. 59.70. Spectre infrarouge (liquide pur): 3020 (F), 2960 (FF), 2880 (FF), 2830 (ep.), 2740 (f), 1670 (m), 1635 (ff), 1460 (F), 1430 (F), 1410 (ep), 1380 (m), 1305 (m), 1235 (f), 1230 (f), 1160 (f), 1140 (M), 1070 (M), 1050 (M), 1020 (F), 960 (FF), 905 (M), 795 (M), 745 (M), 705 (F), 605 (ep.), 575 (F) (Ge-C), 535 (f), 480 (ff) cm^{-1} .

(Diéthylchlorogermyl-éthyl)-4 cyclohexène-1, (XIX), $(C_2H_5)_2(Cl)GeCH_2CH_2C_6H_9$. Un mélange de 6.70 g de diéthylchlorogermane (0.0401 mole) et de 4.33 g de vinyl-4 cyclohexène-1 (0.0401 mole) est chauffé sans catalyseur 15 h à 110° en tube scellé. La distillation fractionnée donne 3.07 g de produits de départ inchangés et 4.88 g de dérivé d'addition (Rdt. 44%); Eb. 162°/18; n_D^{20} 1.4970; d_4^{20} 1.1463 (Tr.: C, 52.20; H, 8.30; Cl, 12.68. $C_{12}H_{23}ClGe$ calc.: C, 52.34; H, 8.42; Cl, 12.88%). Spectre infrarouge: bandes à 1650 et 3030 cm^{-1} .

(Triéthylgermyl-éthyl)-4 cyclohexène-1, (XX), $(C_2H_5)_3GeCH_2CH_2C_6H_9$. Alcoylation de (XIX). 4.00 g de $(C_2H_5)_2(Cl)GeCH_2CH_2C_6H_9$ sont traités par 0.0436 mole de C_2H_5MgBr (1.046 g Mg, et 4.75 g de bromure d'éthyle) en solution dans l'éther. On obtient 3.60 g de dérivé (XX) (Rdt. 90%); Eb. 154°/18; n_D^{20} 1.4845; d_4^{20} 1.0234. (Tr.: C, 62.30; H, 10.55. $C_{14}H_{23}Ge$ calc.: C, 62.51; H, 10.49%).

Hydrogénation catalytique du triéthylgermyl-1 butène-2, (XXI). 3.40 g de triéthylgermyl-1 butène-2 (0.0158 mole) en solution dans 50 cm^3 d'éthanol absolu sont agités à 20° en atmosphère d'hydrogène en présence de 3 g de Ni de Raney. Lorsque la quantité théorique d'hydrogène a été absorbée (palier de la courbe d'hydrogénation) on prolonge l'agitation pendant 1 h, puis le liquide est filtré sur disque fritté et distillé. On recueille 3.15 g d'une seule fraction; Eb. 84°/14; n_D^{20} 1.4481, identifiée au triéthyl *n*-butylgermanium²² (Rdt. 92%) (Tr.: C, 55.48; H, 11.21; $C_{10}H_{24}Ge$ calc.: C, 55.37; H, 11.15%). Ce dérivé est chromatographiquement pur, la présence d'un pic non dédoublé indique la disparition du mélange *cis-trans*.

Clivage du triéthylgermyl-1 butène-2 par le brome, (XXII). 3.905 g de brome (0.0244 mole) en solution dans le bromure d'éthyle sont ajoutés goutte à goutte à 0°, sous agitation magnétique à 6.251 g de triéthylgermyl-1 butène-2 (0.0244 mole) en solution dans 30 cm^3 de bromure d'éthyle. Le brome se décolore jusqu'à addition complète. Après concentration du solvant, la distillation fractionnée conduit à 2.62 g de bromo-1 butène-2; Eb. 106-107°/760; n_D^{20} 1.4815 (lit. Eb. 105-107°/760; n_D^{20} 1.4822)

et à 5.42 g de triéthylbromogermane (0.0226 mole) (Rdt. 93 %); Eb. 77°/16; n_D^{20} 1.4862; d_4^{20} 1.4011 (lit. Eb. 191°/760; n_D^{20} 1.4863; d_4^{20} 1.4009).

(2). *Diméthyl-2,3 butadiène-1,3*

Diéthylchlorogermyl-1 diméthyl-2,3 butène-2, (XXIII), $(C_2H_5)_2(Cl)GeCH_2C(CH_3)=C(CH_3)_2$. 12.05 g de diéthylchlorogermane (0.0721 mole) et 6.59 g de diméthyl-2,3 butadiène-1,3 (10 % d'excès) sont chauffés 18 h à 160° en tube scellé. 9.37 g de diéthylchlorogermyl-1 diméthyl-2,3 butène-2 (Rdt. 52 %) sont recueillis à la distillation. Le produit est isolé pur par chromatographie préparative en phase gazeuse; Eb. 111°/10; n_D^{20} 1.4876; d_4^{20} 1.1149 (Tr.: C, 48.50; H, 8.33; Cl, 14.20. $C_{10}H_{21}ClGe$ calc.: C, 48.17; H, 8.49; Cl, 14.22 %). Spectre infrarouge: C=C à 1640 cm^{-1} (f).

Triéthylgermyl-1 diméthyl-2,3 butène-2, (XXIV), $(C_2H_5)_3GeCH_2C(CH_3)=C(CH_3)_2$. On ajoute goutte à goutte en solution dans l'éther 10.52 g de diéthylchlorogermyl-1 diméthyl-2,3 butène-2 (0.0422 mole) à la solution de bromure d'éthyl magnésium maintenue à 0° [3.04 g de Mg et 13.50 g de bromure d'éthyle (0.1266 mole)]. Après 5 h de reflux et traitement habituel, on obtient 7.66 g de produit chromatographiquement pur (Rdt. 75 %); Eb. 103°/10; n_D^{20} 1.4748; d_4^{20} 0.9859. (Tr.: C, 59.46; H, 10.74. $C_{12}H_{26}Ge$ calc.: C, 59.33; H, 10.79 %.)

Clivage du triéthylgermyl-1 diméthyl-2,3 butène-2 par le brome (XXV). En ajoutant goutte à goutte à 2.04 g de triéthylgermyl-1 diméthyl-2,3 butène-2 (0.0084 mole) en solution dans 30 cm^3 de bromure d'éthyle maintenue à 0°, 1.35 g de brome (0.0084 mole) en solution dans le bromure d'éthyle, il y a décoloration immédiate jusqu'à complète addition. On obtient 0.6 g d'une fraction 70–80°/48; n_D^{20} 1.4887; identifiée au diméthyl-2,3 bromo-1 butène-2 (infrarouge C=C à 1640 cm^{-1}) et 2.31 g de produit à point d'ébullition 75°/15; n_D^{20} 1.4863; identifié au bromure de triéthylgermanium. La chromatographie en phase gazeuse confirme la formation exclusive de ces 2 dérivés.

Ozonolyse du triéthylgermyl-1 diméthyl-2,3 butène-2, (XXVI). On fait barboter de l'oxygène ozonisé (10 %) dans une solution chloroformique, maintenue à 0° de 3.48 g de triéthylgermyl-1 diméthyl-2,3 butène-2 (0.0143 mole). L'opération est arrêtée lorsqu'un flacon laveur contenant une solution aqueuse d'iodure de potassium, placé à la sortie de l'absorbant, se colore en jaune franc. Un prélèvement de liquide, analysé en infrarouge montre alors la complète disparition de la double liaison C=C. Après hydrolyse à l'eau glacée, extraction et concentration on obtient une fraction 100–110°/12 mm; n_D^{20} 1.4557 (1.27 g); mélange complexe dans lequel la triéthylgermyl-1 propanone-2 est identifiée: DNPH F° 105° (Tr.: N, 14.20; $C_{15}H_{24}GeN_4O_4$ calc.: N, 14.12 %). Spectre infrarouge C=O à 1690 cm^{-1} , fréquence abaissée, C=O en α du germanium.

Dibutylchlorogermyl-1 diméthyl-2,3 butène-2 (XXVII), $(n-C_4H_9)_2(Cl)GeCH_2C(CH_3)=C(CH_3)_2$. 11.32 g de dibutylchlorogermane (0.0507 mole) et 4.64 g de diméthyl-2,3 butadiène-1,3 (10 % d'excès) sont chauffés 18 h à 160° en tube scellé. Après distillation fractionnée 6.32 g de produit d'addition sont isolés (Rdt.: 41 %); Eb. 159°/13; n_D^{20} 1.4837; d_4^{20} 1.0546 (Tr.: C, 55.00; H, 9.56; Cl, 11.79. $C_{14}H_{29}ClGe$ calc.: C, 55.05; H, 9.57; Cl, 11.61 %). Spectre infrarouge: C=C peu intense à 1645 cm^{-1} .

Butyldichlorogermane, (XXVIII), $(n-C_4H_9)(Cl)_2GeH$. En traitant 28 g de butylchlorogermane $C_4H_9(Cl)GeH_2$ chromatographiquement pur (0.1675 mole) par 35.02 g de chlorure mercurique cristallisé (0.1172 mole) ajouté par petites fractions sur le

liquide pur, on note la formation de mercure métallique dans le milieu réactionnel après 3 h de chauffage. On obtient une importante fraction 140–172°/760 (31.5 g) constituée d'un mélange de $C_4H_9GeH_2Cl$, $C_4H_9GeHCl_2$ et $C_4H_9GeCl_3$ inséparables par distillation fractionnée [% des différents constituants de ce mélange: (C_4H_9) GeH_2Cl 45 %; $C_4H_9GeHCl_2$ 35 % (Rdt. 33 %); $C_4H_9GeCl_3$ 20 %]. Le butyldichlorogermiane a été isolé pur par chromatographie préparative sur appareil "Aéograph" Modèle Autoprep avec colonne de silicone SE 30 sur chromosorb W 45/60. Conditions opératoires: températures injecteur 210°, colonne 130°, détecteur 220°; gaz vecteur hélium, débit 250 ml/min. Eb. 78°/28; n_D^{20} 1.4738; d_4^{20} 1.3722 (Tr.: C, 24.15; H, 5.08; Cl, 35.12. $C_4H_{10}Cl_2Ge$ calc.: C, 23.82; H, 5.00; Cl, 35.17 %). Spectre infrarouge Ge-H à 2115 cm^{-1} .

Butyldichlorogermyle-1 diméthyl-2,3 butène-2, (XXIX), $(n-C_4H_9)(Cl)_2GeCH_2-C(CH_3)=C(CH_3)_2$. 5.58 g de butyldichlorogermiane (0.0277 mole) et 2.76 g de diméthyl-2,3 butadiène-1,3 (0.0336 mole) conduisent après 18 h de chauffage à 160° en tube scellé à 6.02 g de butyldichlorogermyle-1 diméthyl-2,3 butène-2 (Rdt. 77 %); Eb. 141°/17; n_D^{20} 1.4953; d_4^{20} 1.1988 (Tr.: C, 42.50; H, 7.13; Cl, 24.72. $C_{10}H_{20}Cl_2Ge$ calc.: C, 42.32; H, 7.10; Cl, 24.99 %). Spectre infrarouge: C=C à 1650 cm^{-1} .

Tributylgermyle-1 diméthyl-2,3 butène-2, (XXX), $(n-C_4H_9)_3GeCH_2C(CH_3)=C(CH_3)_2$. (1). *Alcoylation de (XXVII)*. 6.86 g de $(C_4H_9)_2(Cl)GeCH_2(CH_3)C=C(CH_3)_2$ (0.0224 mole) sont traités par 0.0673 mole de bromure de butylmagnésium (1.61 g de Mg; 9.22 g de C_4H_9Br) en solution dans l'éther. Après concentration du solvant on obtient 5.66 g de tributylgermyle-1 diméthyl-2,3 butène-2 (Rdt. 77 %); Eb. 164°/13; n_D^{20} 1.4728; d_4^{20} 0.9498. (Tr.: C, 65.95; H, 11.82. $C_{18}H_{38}Ge$ calc.: C, 66.09; H, 11.60 %).

(2). *Alcoylation de (XXIX)*. 2.46 g de $(C_4H_9)(Cl)_2GeCH_2(CH_3)C=C(CH_3)_2$ (0.0087 mole) sont traités par 0.0520 mole de bromure de butylmagnésium (1.25 g de Mg; 7.13 g C_4H_9Br) en solution dans l'éther. On obtient 2.15 g de tributylgermyle-1 diméthyl-2,3 butène-2 (Rdt. 76 %); Eb. 163°/13; n_D^{20} 1.4730; d_4^{20} 0.9501. (Tr.: C, 66.09; H, 11.71 %).

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier vivement Monsieur JAMES WYLDE du Laboratoire RMN (Faculté des Sciences – Montpellier) qui s'est chargé de la réalisation et de l'interprétation des spectres de résonance magnétique nucléaire de nos dérivés.

RÉSUMÉ

Les alcoyllhalogénogermanes s'additionnent sur les systèmes conjugués des cétones, esters et nitrile α -éthyléniques en position 1–2 avec formation de dérivés linéaires; le groupement $R_2(X)Ge-$ se fixant toujours sur le carbone terminal de la double liaison éthylénique.

L'addition sur les diènes conjugués tels que le butadiène-1,3 et le diméthyl-2,3 butadiène-1,3 se fait par contre en position 1–4. Ce même type d'addition est observé avec le triéthylgermane et le butadiène-1,3, en présence d'acide chloroplatinique. Les isomères *cis* et *trans* de $(C_2H_5)_3GeCH_2CH=CHCH_3$ ont pu être séparés par chromatographie préparative en phase gazeuse.

La structure de ces composés d'addition a été établie par spectroscopie RMN et IR, ainsi que par des méthodes chimiques.

SUMMARY

The 1,2-addition reactions of alkylhalogermanes to the conjugated systems of α -ethylenic ketones, esters and nitriles take place with the formation of linear adducts; the germyl group $R_2(X)Ge-$ is always found to be bonded to the terminal olefinic carbon.

On the contrary addition reaction to the conjugated dienes such as 1,3-butadiene, 2,3-dimethyl-1,3-butadiene occurs in the 1,4-position. The same type of addition process is found to take place when triethylgermane is reacted with 1,3-butadiene in the presence of chloroplatinic acid. *Cis* and *trans* isomers of $(C_2H_5)_3GeCH_2CH=CHCH_3$ were separated by preparative gas chromatography.

The structure of the adducts was established by means of NMR and IR spectroscopy as well as chemical methods.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. LESBRE, J. SATGÉ ET M. MASSOL, *Compt. Rend.*, 256 (1963) 1548.
- 2 M. LESBRE, J. SATGÉ ET M. MASSOL, *Compt. Rend.*, 257 (1963) 2665.
- 3 J. SATGÉ, *Ann. Chim. (Paris)*, 6 (1961) 519.
- 4 M. LESBRE, J. SATGÉ ET M. MASSOL, *Compt. Rend.*, 258 (1964) 2842.
- 5 A. D. PETROV ET S. I. SADIKH-SADE, *Bull. Soc. Chim. France*, (1959) 1932.
- 6 L. H. SOMMER, F. P. MACKAY, O. W. STEWARD ET P. G. CAMPBELL, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 2764.
- 7 L. GOODMAN, R. M. SILVERSTEIN ET J. N. SHOOLERY, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 4493.
- 8 W. P. NEUMANN ET J. PEDAIN, *Tetrahedron Letters*, 36 (1964) 2461.
- 9 V. F. MIRONOV ET T. K. GAR, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 152 (1963) 1111.
- 10 A. D. PETROV, V. A. PONOMARENKO, B. A. SOKOLOV ET G. V. ODABASHYAN, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, (1957) 1206.
- 11 L. J. BELLAMY, *The infrared Spectra of complex Molecules*, Wiley, New York, 2nd ed., 1958, p. 45-48.
- 12 M. LESBRE ET P. MAZEROLLES, *Compt. Rend.*, 246 (1958) 1708.
- 13 H. H. ANDERSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 3016.