

ADDITION DES PHÉNYLGERMANES ET PHÉNYLCHLOROGERMANES SUR QUELQUES COMPOSÉS CARBONYLES INSATURÉS

JACQUES SATGÉ ET PIERRE RIVIÈRE

Laboratoire des Organométalliques et E.R.A. des Organogermanes, Faculté des Sciences, Toulouse (France)

(Reçu le 7 octobre, 1968)

SUMMARY

Phenylgermanes and phenylchlorogermanes as a rule add to the double carbon-carbon bond of α - and γ -ethylenic ketones upon radical catalysis of simple heating. However, the steric hindrance around the double ethylenic bond directs the addition of triphenylgermane to the carbonyl group of 2-methyl-2-hepten-6-one and mesityl oxide (1,4-addition).

A certain electrophilic activity of phenyldichlorogermane is, however, observed: it gives ionic additions to the conjugated polarized systems of vinyl methyl ketone, mesityl oxide and ethynyl methyl ketone.

In the addition of Ph_2GeH_2 and PhClGeH_2 to α - and γ -ethylenic ketones an intramolecular cyclisation reaction of the mono-addition derivative occurs with the formation of a heterocycle with a Ge-O-C bond.

The tendency of the addition reaction of the organogermanium hydrides to diphenylketene is also closely linked to the polarity of the Ge-H bond in these hydrides and to steric effects.

RÉSUMÉ

Les phénylgermanes et phénylchlorogermanes s'additionnent sous catalyse radicalaire ou sous simple effet thermique, généralement, sur la double liaison carbone-carbone des cétones α - et γ -éthyléniques. Mais l'encombrement stérique autour de la double liaison éthylénique oriente l'addition du triphénylgermane sur le groupement carbonyle de la 2-méthyl-2-heptèn-6-one et de l'oxyde de mésityle (addition 1-4).

On note cependant une certaine activité électrophile du phényldichlorogermane qui donne des additions ioniques sur les systèmes conjugués polarisés de la vinylméthylcétone, de l'oxyde de mésityle et de l'éthynylméthylcétone.

Dans l'addition de Ph_2GeH_2 et PhClGeH_2 sur les cétones α - et γ -éthyléniques, il est mis en évidence une réaction de cyclisation intramoléculaire du dérivé de mono-addition avec formation de l'hétérocycle germanié à liaison Ge-O-C.

L'orientation des réactions d'addition des hydrures organogermaniques sur le diphenylcétène est aussi étroitement liée à la polarité de la liaison Ge-H dans ces hydrures et aux effets stériques.

INTRODUCTION

Nous avons récemment montré que les additions des phénylgermanes et phénylchlorogermanes sur la double liaison carbone-carbone des 1-alcènes et sur le groupement carbonyle des aldéhydes et cétones saturés étaient généralement du type radicalaire¹.

Il nous a semblé intéressant d'étendre cette étude à divers composés carbonyles comme les cétones α - et γ -éthyléniques^{2,3}; les cétones α -acétyléniques et les cétènes. Les réactions des dihydrures Ph_2GeH_2 et PhClGeH_2 avec les cétones α - et γ -éthyléniques seront également décrites.

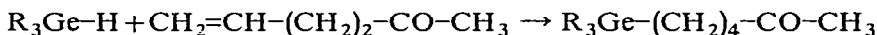
Dans cette étude sera mise en évidence l'influence des encombrements stériques sur le sens des additions: effets stériques dus au volume des groupements R_3Ge ainsi qu'à l'encombrement autour des insaturations.

Nous observerons également l'influence prépondérante de la polarité de la liaison Ge-H sur le sens et le mécanisme de ces réactions d'addition notamment dans le cas du diphenylcétène.

Nous relèverons à côté des additions radicalaires de Ph_3GeH et Ph_2ClGeH , un comportement particulier du phényldichlorogermane qui donne des additions du type ionique sur les systèmes conjugués polarisés. L'effet attracteur des deux atomes d'halogène semble induire une polarité assez marquée de la liaison Ge-H dans le phényldichlorogermane; polarité qui semble assez proche de celle du trichlorogermane.

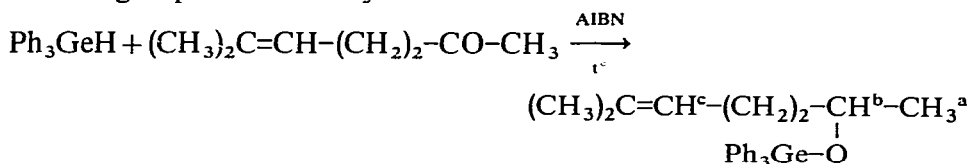
(A) CÉTONES γ -ÉTHYLÉNIQUES (Cf. TABLEAU 1)

Nous avons observé l'addition exclusive des trois monohydrures Ph_3GeH , Ph_2ClGeH , PhCl_2GeH sur la double liaison éthylénique du 1-héxèn-5-one (allylacétone) en présence d'azobisisobutyronitrile ou sous irradiation UV avec formation du dérivé d'addition linéaire.



Spectre IR: disparition totale des bandes d'absorption $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1620 cm^{-1} et $\nu(\text{Ge-H})$ $2030-2120 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C}=\text{O})$ inchangé à 1720 cm^{-1} . Les spectres RMN ne montrent aucune trace de dérivé ramifié de structure $\begin{array}{c} \text{>Ge-CH-CH}_3 \\ | \\ \text{ } \end{array}$.

Par contre dans le cas de la 2-méthyl-2-heptèn-6-one, l'encombrement stérique autour de la double liaison éthylénique oriente l'addition radicalaire du triphénylgermane sur le groupement carbonyle.



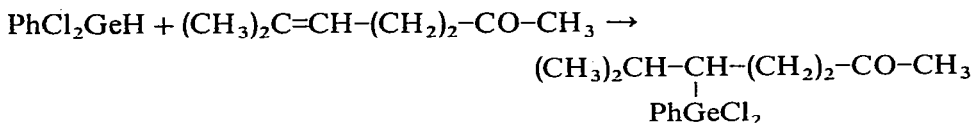
Spectre IR: $\nu(\text{Ge-O-C})$ 1065 cm^{-1} ; disparition du $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1720 cm^{-1} et du $\nu(\text{Ge-H})$ 2030 cm^{-1} . Spectre RMN: $\delta(\text{CH}_3^a)$ 1.15 ppm (doublet), $J(\text{CH}_3-\text{C}-\text{H})$ 6 Hz; $\delta(\text{CH}^b)$ 3.85 ppm (sextet), $J(\text{CH}_3-\text{C}-\text{H})$ 6 Hz, $J(\text{HC}-\text{CH}_2)$ 6 Hz; $\delta(\text{CH}^c)$ 5.0 ppm (triplet), $J(\text{CH}_2-\text{CH})$ 7 Hz.

TABLEAU I

ADDITION DES PHÉNYLGERMANES ET PHÉNYLCHLORGERMANES SUR LES CÉTONES γ - ET α -ÉTHYLÉNIQUES

Hydruure A	Cétoène B	A/B	Catalyseur	Temps T (°C)	Dérivés obtenus (Rdt.)	Eb (°C/mm)	n_D^{20}
Ph ₃ GeH	CH ₂ =CH(CH ₂) ₂ COCH ₃	1/1	AIBN	24 h 90	Ph ₃ Ge(CH ₂) ₄ COCH ₃ (92%)	F. 95°	
Ph ₂ ClGeH	CH ₂ =CH(CH ₂) ₂ COCH ₃	1/1	UV	4 h Exoth.	Ph ₂ ClGe(CH ₂) ₄ COCH ₃ (90%)	115/5 · 10 ⁻³	1.5710
PhCl ₂ GeH	CH ₂ =CH(CH ₂) ₂ COCH ₃	1/1	UV	5 min Exoth.	PhCl ₂ Ge(CH ₂) ₄ COCH ₃ (95%)	124/10 ⁻³	1.5400
Ph ₃ GeH	(CH ₃) ₂ C=CH(CH ₂) ₂ COCH ₃	1/1	AIBN	10 h 100	Ph ₃ GeOCHCH ₃ (82%) CH ₂ CH ₂ CH=C(CH ₃) ₂	164/10 ⁻³	1.5780
Ph ₂ ClGeH	(CH ₃) ₂ C=CH(CH ₂) ₂ COCH ₃	1/1	UV	2 h Exoth.	Ph ₂ ClGeCHCH ₂ CH ₂ COCH ₃ (78%) CH(CH ₃) ₂	148/5 · 10 ⁻³	1.5720
PhCl ₂ GeH	(CH ₃) ₂ C=CH(CH ₂) ₂ COCH ₃	1/1	—	Inst. Exoth.	PhCl ₂ GeCHCH ₂ CH ₂ COCH ₃ (80%) CH(CH ₃) ₂	122/10 ⁻²	1.5450
Ph ₂ ClGeH	CH ₂ =CHCOCH ₃	1/1	UV	4 h 30	Ph ₂ ClCH ₂ CH ₂ COCH ₃ (66%)	140/3 · 10 ⁻³	1.5890
PhCl ₂ GeH	CH ₂ =CHCOCH ₃	1/1	—	1 h Exoth.	PhCl ₂ GeCH ₂ CH ₂ COCH ₃ (70%)	108/10 ⁻²	1.5635
Ph ₃ GeH	(CH ₃) ₂ C=CHCOCH ₃	1/1	AIBN	48 h 180	Ph ₃ GeOC=CHCH(CH ₃) ₂ (60%) CH ₃ mélange <i>cis/trans</i> (40/60)	148/5 · 10 ⁻³	
PhCl ₂ GeH	(CH ₃) ₂ C=CHCOCH ₃	1/1	—	3 h 45	Ph(Cl) ₂ GeC(CH ₃) ₂ CH ₂ COCH ₃ (80%)	F. 67°	
Cl ₃ GeH	(CH ₃) ₂ C=CHCOCH ₃	1/1	—	Inst. Exoth.	Cl ₃ GeC(CH ₃) ₂ CH ₂ COCH ₃ (90%)	F. 46°	

Les phénylchlorogermanes Ph_2ClGeH et PhCl_2GeH à groupement germanié moins volumineux s'additionnent sur la double liaison carbone-carbone mais le radical R_3Ge^- vient se fixer sur le carbone 3 stériquement moins encombré.



Le spectre RMN de ces dérivés fait apparaître un signal unique pour le groupe méthyle adjacent au $\text{C}=\text{O}$ à δ 2.0 ppm (ce qui exclut l'addition sur le carbonyle) et les signaux caractéristiques du groupement isopropyle sous forme de deux doublets à δ 0.9 et 1.03 ppm. Spectre IR : $\nu(\text{C}=\text{O})$ inchangé à 1720 cm^{-1} .

L'addition de Ph_3GeH sur le groupement carbonyle est fortement catalysée par l'AIBN et complètement inhibée par le "galvinoxyl". L'addition de Ph_2ClGeH sur la double liaison carbone-carbone est aussi catalysée par les UV et bloquée par le "galvinoxyl". L'addition de PhCl_2GeH qui se fait sans catalyseur a son rendement fortement abaissé en présence du même inhibiteur.

Il est à noter que la réduction partielle du groupement carbonyle signalée dans l'action du triphénylstannane sur les cétones γ -éthyléniques⁴ n'est pas observée ici.

(B) CÉTONES α -ÉTHYLÉNIQUES (Cf. TABLEAU 1)

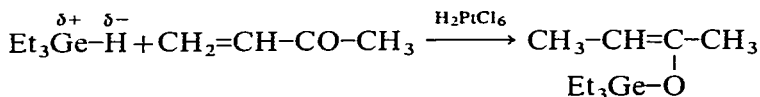
(1) Vinylméthylcétone

Le triphénylgermane s'additionne sous effet thermique sur la double liaison carbone-carbone de la vinylméthylcétone avec un rendement⁵ de 53 %. Cette même réaction étudiée en présence d'azobisisobutyronitrile nous a donné le même dérivé d'addition linéaire avec un rendement de 80 %.

A l'inverse du triphénylstannane⁶⁻⁸, le triphénylgermane ne donne pas de dérivés de réduction de la vinylméthylcétone.

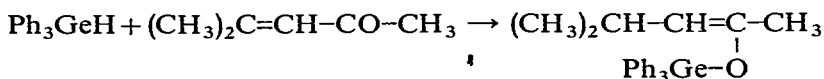
Le diphenylchlorogermane sous UV conduit au dérivé d'addition linéaire avec un rendement de 66 %. L'addition du phényldichlorogermane qui se fait sans catalyseur avec un rendement de 70 % est nettement favorisée par H_2PtCl_6 (réaction exothermique, Rdt. 85 %). De plus les réactions d'addition de Ph_3GeH et Ph_2ClGeH , réactions radicalaires 1-2, sont bloquées par le "galvinoxyl", celle de PhCl_2GeH n'est pas affectée par cet inhibiteur. Il apparaît que vis à vis de systèmes conjugués polarisés, le phényldichlorogermane ait une activité électrophile accrue et que nous soyons en présence d'une addition de type ionique avec, vraisemblablement comme dans le cas de l'oxyde de mésityle qui sera examiné plus loin, passage par une forme énolique transitoire. Mais dans ce cas, cette forme énolique n'a pu être mise en évidence.

Rappelons à ce sujet que le triéthylgermane en présence d'acide chloroplatinique donne une addition de type 1-4 mais inversée par suite de la polarité de la liaison $\text{Ge}-\text{H}$ également inversée dans ce dernier dérivé⁹.



(2) Oxyde de mésityle

Nous avons observé à assez haute température et en présence d'AIBN, une addition radicalaire du type 1-4 du triphénylgermane avec formation d'un énoxygermane sous ses deux formes géométriques *cis* et *trans*.



Le spectre RMN montre deux doublets, signaux du proton éthylénique des deux formes géométriques; l'un centré à δ 4.62 ppm, $J(\text{H}-\text{C}-\text{CH})$ 9.5 Hz; et l'autre à δ 4.25 ppm, $J(\text{HC}-\text{CH})$ 9 Hz. Les couplages $J(\text{HC}=\text{C}-\text{CH}_3)$ sont faibles de l'ordre de 2 Hz pour le premier isomère et sensiblement nul pour le deuxième. Mais il est difficile sur ces seules données d'attribuer la structure *cis* ou *trans* à l'un ou l'autre de ces deux isomères.

Le phényldichlorogermane s'additionne sans catalyseur sur la double liaison éthylénique. La réaction suivie en RMN et en IR montre qu'il s'agit en fait d'une addition 1-4 avec passage par une forme énolique transitoire.

Cette addition paraît être du type ionique car elle n'est pas inhibée par le

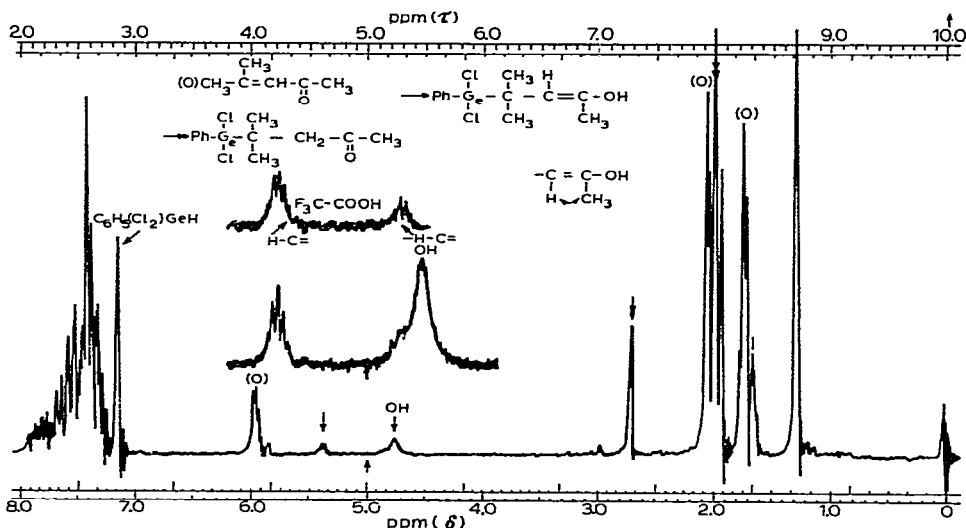
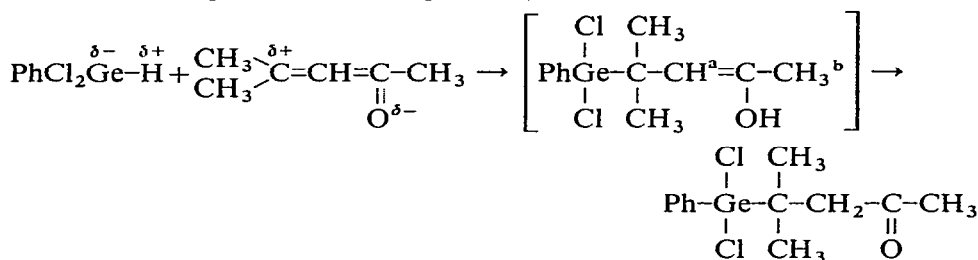





Fig. 1. Spectre de RMN du mélange PhCl_2GeH + oxyde de mésityle en cours de réaction. (O), signaux des protons CH_3 et CH de l'oxyde de mésityle; \rightarrow , signaux des protons CH_3 , CH et OH des formes énoliques transitoires; $\rightarrow\rightarrow$, signaux des protons CH_3 et CH_2 de la forme cétonique finale.

TABLEAU 2

ADDITION DU DIPHÉNYLGERMANE ET DU PHÉNYLCHLOROGERMANE À LA MÉTHYLVINYLACÉTONE ET L'ALLYLACÉTONE

Hydruure A	Cétone B	A/B	Cataly- seur	Temps T (°C)	Dérivés obtenus (Rdt.)	Eb (°C/mm)	n_D^{20}	Autres dérivés obtenus
Ph_2GeH_2	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{COCH}_3$	1/1	—	48 h 120	$\text{Ph}_2\text{GeH}(\text{CH}_2)_4\text{COCH}_3$ (72%)	148/0.1	1.565	$\text{Ph}_2\text{Ge}[(\text{CH}_2)_4\text{COCH}_3]_2$ (13%) Eb 195/5·10 ⁻³ , n_D^{20} 1.5540
PhClGeH_2	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{COCH}_3$	1/1	—	30 min Exoth.	$\text{PhClGeH}(\text{CH}_2)_4\text{COCH}_3$ (70%)	120/2·10 ⁻²	1.5375	$\text{PhClGe}[(\text{CH}_2)_4\text{COCH}_3]_2$ (15%) Eb 170/2·10 ⁻² , n_D^{20} 1.5255
Ph_2GeH_2	$\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_3$	1/1	—	16 h 110	$\text{Ph}_2\text{GeH}(\text{CH}_2)_2\text{COCH}_3$ (23%)	114/3·10 ⁻²	1.5792	$\text{Ph}_2\text{Ge}(\text{CH}_2)_2\text{CHCH}_3$ (32%) $\text{Ph}_2\text{Ge}[(\text{CH}_2)_2\text{COCH}_3]_2$ (6%) Polymères (30%)
Ph_2GeH_2	$\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_3$	1/2	—	18 h 80	$\text{Ph}_2\text{Ge}[(\text{CH}_2)_2\text{COCH}_3]_2$ (46%)	180/2·10 ⁻²	1.5705	$\text{Ph}_2\text{GeH}(\text{CH}_2)_2\text{COCH}_3$ (24%) $\text{Ph}_2\text{Ge}(\text{CH}_2)_2\text{CHCH}_3$ (10%) Polymères (20%)
PhClGeH_2	$\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_3$	1/1	AIBN	Inst. Exoth.	$\text{PhClGe}(\text{CH}_2)_2\text{CHCH}_3$ (35%) mélange <i>cis/trans</i> (95/5)	90/4·10 ⁻²	F.108°	$\text{PhClGe}[(\text{CH}_2)_2\text{COCH}_3]_2$ (60%) Polymères

TABLEAU 3
 CYCLISATION DES DÉRIVÉS DE MONO-ADDITION

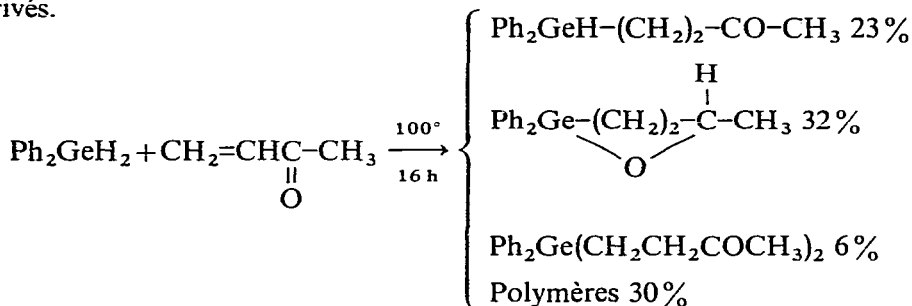
Dérivé	Cata-lyseur	Temps T (°C)	Dérivés obtenus (Rdt.)	Eb. (°C/mm)	n_D^{20}	Autres dérivés obtenus
$\text{Ph}_2\text{GeH}(\text{CH}_2)_4\text{COCH}_3$	AIBN	100°	$\text{Ph}_2\text{Ge}(\text{CH}_2)_4\text{CHCH}_3$ (70%) 	127/0.1	1.5700	$[-\text{GePh}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-]_n$ (15%) $2 \leq n \leq 3$
$\text{PhClGeH}(\text{CH}_2)_4\text{COCH}_3$	UV	30°	$\text{PhClGe}(\text{CH}_2)_4\text{CHCH}_3$ (76%)  mélange <i>cis/trans</i> (67/33)	108/3 · 10 ⁻²		$[-\text{GePhCl}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-]_n$ (18%)
$\text{Ph}_2\text{GeH}(\text{CH}_2)_2\text{COCH}_3$	AIBN	120°	$\text{Ph}_2\text{Ge}(\text{CH}_2)_2\text{CHCH}_3$ (80%) 	104/3 · 10 ⁻³	1.5800	$[-\text{GePh}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-]_n$ (20%)

“galvinoxyl”. Les spectres du mélange réactionnel montrent en infra-rouge les absorptions $\nu(\text{OH})$ 3450 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1705 cm^{-1} de la forme énolique à côté du $\nu(\text{C}=\text{O})$ de la forme cétonique finale à 1710 cm^{-1} . En RMN on observe les signaux des deux énols isomères *cis* et *trans*: $\delta(\text{CH}^a)$ 5.40 et 4.85 ppm (quadruplets), $J(\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3)$ 1 et 1.5 Hz, resp.; $\delta(\text{CH}_3^b)$ 1.92 et 2.05 ppm; avec les signaux de la forme cétonique finale $\text{PhCl}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{CH}_3)_2^a-\text{CH}_2^b-\text{CO}-\text{CH}_3^c$: $\delta(\text{CH}_3^a)$ 1.30 ppm; $\delta(\text{CH}_2^b)$ 2.70 ppm; $\delta(\text{CH}_3^c)$ 2.00 ppm (singulets). Tous ces signaux s’observent sur le spectre ci-joint (Figure 1). L’un des signaux $\text{CH}=\text{C}$ de la forme énolique confondu avec le signal OH , apparaît nettement vers δ 4.85 ppm après addition d’acide trifluoroacétique.

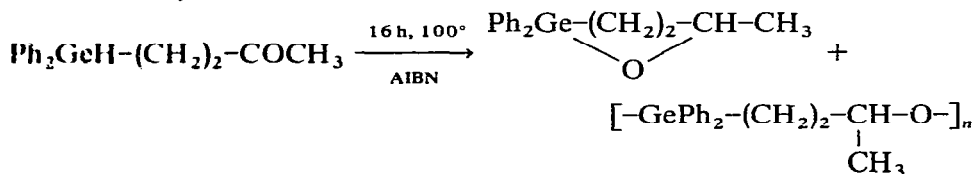
L’addition ionique observée sur ce système conjugué peut s’expliquer par la polarité $\overset{\delta-}{\text{Ge}}-\overset{\delta+}{\text{H}}$ induite dans le phényldichlorogermane par effet attracteur des deux chlores liés au germanium. Le trichlorogermane donne avec l’oxyde de mésityle une réaction du même type^{2,3,10}.

(C) RÉACTIONS DES DIHYDRURES Ph_2GeH_2 ET PhClGeH_2 SUR L’ALLYLACÉTONE ET LA VINYL MÉTHYLACÉTONE (Cf. TABLEAUX 2 ET 3)

Sous simple effet thermique nous observons dans l’action du diphenylgermane Ph_2GeH_2 et du phénylchlorogermane PhClGeH_2 sur la méthylvinylacétone et l’allylacétone la formation attendue des dérivés de monoaddition et de di-addition du type linéaire. Mais aussi en proportions variables la formation d’un hétérocycle à liaison $\text{Ge}-\text{O}-\text{C}$ qui provient de l’addition intramoléculaire du $\text{Ge}-\text{H}$ sur le carbonyle dans le dérivé de mono-addition. Une fraction assez importante de polymères accompagne ces dérivés.



L’hypothèse d’une cyclisation intramoléculaire des dérivés de mono-addition a été vérifiée. Ces derniers dérivés isolés puis chauffés sur AIBN conduisent aux hétérocycles germaniés avec un rendement moyen de 70–80%. On note aussi la formation de 20 à 30% de polymères provenant d’une addition intermoléculaire du $\text{Ge}-\text{H}$ sur le carbonyle d’une molécule voisine.



Par cryoscopie nous avons pu apprécier n (compris entre 2 et 3) ce qui peut correspondre à un mélange de dimères et trimères cycliques.

La cyclisation se fait suivant un mécanisme radicalaire. $\text{Ph}_2\text{GeH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{CH}_3$ et $\text{PhClGeH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{CH}_3$ se cyclisent en présence d'AIBN (Rdt. 80%).

Dans le cas de $\text{Ph}_2\text{GeH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-\text{CH}_3$ et $\text{Ph}(\text{Cl})\text{GeH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-\text{CH}_3$, la cyclisation est observée sous simple effet thermique mais elle est fortement inhibée par le "galvinoxyl" et l'hydroquinone.

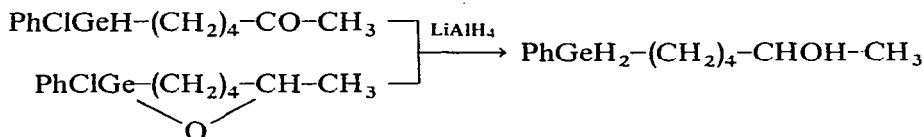
La cyclisation intramoléculaire de ces hydrogermylcétones s'observe bien en IR et RMN. Dans le cas de $\text{Ph}_2\text{GeH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{CH}_3$ nous notons en IR la disparition des bandes $\nu(\text{Ge}-\text{H})$ 2060 cm^{-1} et $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1730 cm^{-1} et l'apparition de l'absorption $\nu(\text{Ge}-\text{O}-\text{C})$ à $1050-1070\text{ cm}^{-1}$. En RMN, on note: la disparition du signal du proton $\text{Ge}-\text{H}$ à δ 5.0 ppm (triplet) et du signal des protons CH_3 en α du carbonyle à δ 1.90 ppm (singulet); l'apparition d'un multiplet $\delta(\text{CH})$ 3.90 ppm et d'un doublet $\delta(\text{CH}_3)$ 1.20 ppm.

Les hétérocycles obtenus lors de la cyclisation des (phénylchlorohydrogermyl)-cétones existent sous 2 formes isomères. Pour le composé $\text{PhClGe}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}-\text{CH}_3$,



on note en RMN deux signaux méthyles à δ 1.0 et 1.25 ppm (doublets) et deux signaux CH multiplets à δ 3.50 et 4.0 ppm. Par intégration des signaux CH nous pouvons déduire les pourcentages respectifs des deux isomères: 67% et 33%. Il semble que nous soyons en présence d'une isomérisation "cis-trans" de type cyclanique, car ces isomères n'apparaissent pas quand le germanium est substitué par deux phényles (cas du diphenylgermane).

Une preuve chimique de structure de ces hétérocycles est la réduction par LiAlH_4 du dérivé de monoaddition et de l'hétérocycle germanié qui conduisent au même alcool germanié à liaison $\text{Ge}-\text{H}$.



(D) CÉTONES α -ACÉTYLÉNIQUES (Cf. TABLEAU 4)

Le mélange équimoléculaire de phényldichlorogermane et de méthyléthynylcétone conduit vers 60° à la formation prépondérante de dérivé de di-addition $(\text{PhCl}_2\text{Ge})_2\text{CHCH}_2\text{COCH}_3$ (92%) et à une faible quantité de dérivé de mono-addition (8%) $\text{PhCl}_2\text{GeCH}=\text{CHCOCH}_3$. Cette même réaction étudiée en milieu THF conduit à la température ambiante à la formation exclusive du dérivé de di-addition.

Ces réactions procèdent par un mécanisme ionique. Elles ne sont ni initiées par les UV ni inhibées par le "galvinoxyl". Par contre elles sont favorisées en milieu THF, solvant "basique" qui accentue vraisemblablement la polarisation $\overset{\delta-}{\text{C}}-\overset{\delta+}{\text{Ge}}-\text{H}$ du phényldichlorogermane. L'acide chloroplatinique catalyse aussi ces additions. En présence de ce dernier catalyseur, nous avons observé la formation de dérivés de mono-addition et de di-addition dans les proportions relatives 40/60. Le dérivé de mono-addition $\text{PhCl}_2\text{GeCH}=\text{CHCOCH}_3$ se présente sous ses deux formes géométriques *cis* (66%) et *trans* (34%): $J(\text{CH}=\text{CH}-\text{cis})$ 9 Hz, $J(\text{CH}=\text{CH}-\text{trans})$ 14 Hz. Ce dérivé est instable et se polymérise rapidement dès 80° . Le dérivé de di-addition plus

TABLEAU 4

ADDITION DU PHÉNYLDICHLORGERMANE SUR L'ÉTHYNYLMÉTHYLÉTONE (1/1)

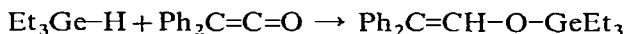
Conditions expérimentales	>Ge-CH=CH- (%)	$\text{>Ge-CH-CH}_2\text{-}$ (%)	$\text{HC}\equiv\text{CCOCH}_3$ récupérée (%)
30 min à 60°, réaction exothermique	8	92	46
12 h à 30°, solvant THF	0	≈ 100	50
12 h à 30°, solvant THF + galvinoxyl	0	≈ 100	50
35 min à 0°, H_2PtCl_6	40 $\left\{ \begin{array}{l} 66\% \text{ cis} \\ 34\% \text{ trans} \end{array} \right.$	60	30
1 h irradiation UV 30°	0	8	96

stable, $(\text{PhCl}_2\text{Ge})_2\text{CH}^a\text{-CH}_2^b\text{-CO-CH}_3^c$, se décompose vers 170°. Ses caractéristiques physico-chimiques sont les suivantes : IR : $\nu(\text{C=O})$ 1705 cm^{-1} ; RMN : $\delta(\text{CH}^a)$ 2.66 ppm (triplet), $\delta(\text{CH}_2^b)$ 3.36 ppm (doublet), $\delta(\text{CH}_3^c)$ 2.15 ppm (singulet), $J(\text{HC-CH}_2)$ 5.5 Hz. Nous n'avons pu mettre en évidence dans ce cas d'addition 1-4 de l'hydrure germanié aux pôles du système conjugué.

(E) DIPHÉNYLCÉTÈNE (Cf. TABLEAU 5)

L'orientation des réactions d'addition d'hydrures organogermaniques sur le diphenylcétène est aussi étroitement liée à la polarité de la liaison Ge-H de ces hydrures et aux effets stériques.

Le triéthylgermane à polarité $\overset{\delta+}{\text{Ge}}\text{-}\overset{\delta-}{\text{H}}$ confronté avec le diphenylcétène conduit exothermiquement au vinyloxygermane. L'addition respecte les polarités de la liaison Ge-H du triéthylgermane et du diphenylcétène.



Les spectres IR et RMN sont en accord avec cette structure : IR : $\nu(\text{C=C})$ 1600 cm^{-1} ,

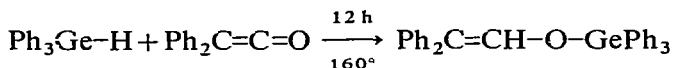
TABLEAU 5

ADDITION D'HYDRURES ORGANOGERMANIQUES SUR LE DIPHÉNYLCÉTÈNE

Hydrure A	Composé insaturé B	A/B	Temps	$T(^{\circ}\text{C})$	Dérivés obtenus	Eb. ($^{\circ}\text{C}/\text{mm}$)	n_D^{20}
Et_3GeH	$\text{Ph}_2\text{C=C=O}$	1/1	30 min	Exoth.	$\text{Et}_3\text{GeOCH=CPh}_2$ (80%)	$139/9 \cdot 10^{-2}$	1.5740
Ph_3GeH	$\text{Ph}_2\text{C=C=O}$	1/1	12 h	160	$\text{Ph}_3\text{GeOCH=CPh}_2$ (68%)	$245/10^{-2}$	1.6410
$\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{GeH}$	$\text{Ph}_2\text{C=C=O}$	1/1	2 h	60	$\text{PhCl}_2\text{GeC}(\text{OH})=\text{CPh}_2$ (90%) $\downarrow_{90^{\circ}}^{2\text{h}}$ $\text{PhCl}_2\text{GeCOCHPh}_2$		
Cl_3GeH	$\text{Ph}_2\text{C=C=O}$	1/1	30 min	-20	$\text{Cl}_3\text{GeCOCHPh}_2$ (90%)		

$\nu(\text{Ge-O-C})$ 1020 cm^{-1} ; RMN: $\delta(\text{CH})$ 6.75 ppm (singulet).

Le triphénylgermane s'additionne, mais seulement sous effet thermique, sur le groupe ment carbonyle du diphénylcétène en conduisant également au vinyloxygermane correspondant.



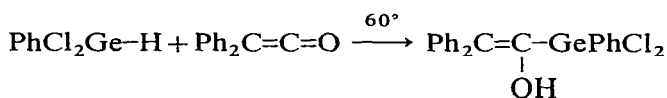
IR: $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1600 cm^{-1} , $\nu(\text{Ge-O-C})$ 1025 cm^{-1} . RMN $\delta(\text{CH})$ 6.85 ppm (singulet).

L'addition du triphénylgermane, identique à celle du triéthylgermane, peut s'expliquer, dans ce cas, par l'encombrement autour de la double liaison carbone-carbone et le volume du groupe germanié Ph_3Ge qui rendent l'addition sur cette double liaison stériquement impossible.

Une preuve chimique de structure de ces dérivés est leur réduction par LiAlH_4 qui par clivage de leur liaison Ge-O régénère l'hydrure de départ et conduit à un mélange d'aldéhyde Ph_2CHCHO et d'alcool $\text{Ph}_2\text{CHCH}_2\text{OH}$.

Par contre, dans le cas du phényldichlorogermane PhCl_2GeH et du trichlorogermane Cl_3GeH , la polarité de la liaison Ge-H oriente la fixation du groupe germanié sur le carbone central positif du diphénylcétène.

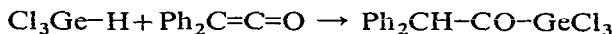
Le phényldichlorogermane s'additionne sous simple effet thermique sur le groupement carbonyle du diphénylcétène avec formation de l'énol germanié.



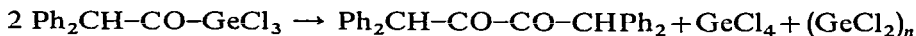
IR: $\nu(\text{OH})$ 3500 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1720 cm^{-1} .

Cette forme énolique stable à la température ordinaire se transpose lentement en forme cétonique $\text{PhCl}_2\text{Ge-CO-CHPh}_2$ vers 90° . IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1690 cm^{-1} . RMN: $\delta(\text{CH})$ 5.70 ppm. Cette α -germyl cétone est instable thermiquement et se décompose dès 130° . Sa réduction par LiAlH_4 conduit à l'alcool secondaire α -germanié, $\text{PhH}_2\text{-Ge-CHOH-CHPh}_2$. IR: $\nu(\text{OH})$ 3400 cm^{-1} , $\nu(\text{GeH}_2)$ 2050 cm^{-1}

Le trichlorogermane à polarité Ge-H plus accusée donne dès -20° l'addition classique des dérivés à hydrogène mobile sur les cétènes en conduisant directement à l' α -germylcétone.



IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1710 cm^{-1} . RMN: $\delta(\text{CH})$ 5.60 ppm (singulet). Cette α -germyl cétone est également instable. Elle se décompose lentement à la température ordinaire avec formation de 1,1,4,4-tétraphényl-2,3-butanedione. F.: 133° .



La réduction de cette α -germylcétone par LiAlH_4 conduit à l'alcool attendu $\text{Ph}_2\text{-CH}^c\text{-CH}^b\text{OH-GeH}_3^a$. IR: $\nu(\text{GeH}_3)$ 2060 cm^{-1} , $\nu(\text{OH})$ 3400 cm^{-1} . RMN: $\delta(\text{GeH}_3^a)$ 3.50 ppm (doublet), $\delta(\text{CH}^b)$ 4.54 ppm (octet), $\delta(\text{CH}^c)$ 3.90 ppm (doublet), $J(\text{HC-CH})$ 10 Hz, $J(\text{H}_3\text{Ge-CH})$ 2 Hz.

Les alcools α -germaniés isolés par réduction des α -germylcétones sont peu stables. Leur décomposition thermique est notée vers $120-140^\circ$.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été effectués sur appareil Varian A 60. Les déplacements chimiques δ vers les champs faibles sont donnés par rapport au tetraméthylsilane.

Les spectres IR ont été enregistrés sur spectrophotomètre Perkin-Elmer modèle 237 et 337.

REMERCIEMENTS

Nous remercions Monsieur le Professeur M. LESBRE de l'intérêt qu'il a constamment porté à ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 P. RIVIÈRE ET J. SATGÉ, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 4039.
 - 2 J. SATGÉ, P. RIVIÈRE ET M. LESBRE, *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. C.*, 265 (1967) 494.
 - 3 J. SATGÉ, M. LESBRE ET P. RIVIÈRE, *Abstr. 3rd Int. Symp. Organometal. Chem.*, Munich, 1967, p. 16.
 - 4 M. PEREYRE ET J. VALADE, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 258 (1964) 4785.
 - 5 M. C. HENRY ET M. F. DOWNEY, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 2299.
 - 6 J. G. NOLTES ET G. J. M. VAN DER KERK, *Chem. Ind. (London)*, (1959) 294.
 - 7 M. PEREYRE ET J. VALADE, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 260 (1965) 581.
 - 8 A. J. LEUSINK ET J. G. NOLTES, *Tetrahedron Lett.*, (1966) 2221.
 - 9 M. MASSOL, Thèse, Toulouse, 1967.
 - 10 T. K. GAR ET V. F. MIRONOV, *Zh. Obshch. Khim.*, 36 (1966) 1709.
- J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 71-82