

## 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  $\alpha$ - and  $\gamma$ -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  $\text{Ph}_2\text{GeH}_2$  and  $\text{PhClGeH}_2$  to  $\alpha$ - and  $\gamma$ -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  $\alpha$ - et  $\gamma$ -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  $\text{Ph}_2\text{GeH}_2$  et  $\text{PhClGeH}_2$  sur les cétones  $\alpha$ - et  $\gamma$ -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.

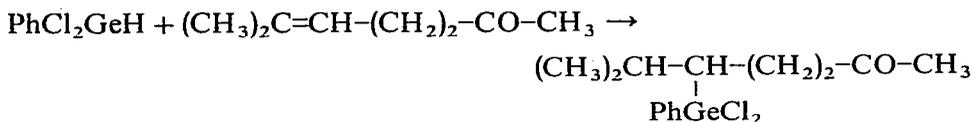


TABLEAU I

ADDITION DES PHÉNYLGERMANES ET PHÉNYLCHLORGERMANES SUR LES CÉTONES  $\gamma$ - ET  $\alpha$ -ÉTHYLÉNIQUES

Hydruure A	Cétoène B	A/B	Catalyseur	Temps T (°C)	Dérivés obtenus (Rdt.)	Eb (°C/mm)	$n_D^{20}$
$\text{Ph}_3\text{GeH}$	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{COCH}_3$	1/1	AIBN	24 h 90	$\text{Ph}_3\text{Ge}(\text{CH}_2)_4\text{COCH}_3$ (92%)	F. 95°	
$\text{Ph}_2\text{ClGeH}$	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{COCH}_3$	1/1	UV	4 h Exoth.	$\text{Ph}_2\text{ClGe}(\text{CH}_2)_4\text{COCH}_3$ (90%)	$115/5 \cdot 10^{-3}$	1.5710
$\text{PhCl}_2\text{GeH}$	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{COCH}_3$	1/1	UV	5 min Exoth.	$\text{PhCl}_2\text{Ge}(\text{CH}_2)_4\text{COCH}_3$ (95%)	$124/10^{-3}$	1.5400
$\text{Ph}_3\text{GeH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{COCH}_3$	1/1	AIBN	10 h 100	$\text{Ph}_3\text{GeOCHCH}_3$ (82%) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$164/10^{-3}$	1.5780
$\text{Ph}_2\text{ClGeH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{COCH}_3$	1/1	UV	2 h Exoth.	$\text{Ph}_2\text{ClGeCHCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ (78%) $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$148/5 \cdot 10^{-3}$	1.5720
$\text{PhCl}_2\text{GeH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{COCH}_3$	1/1	—	Inst. Exoth.	$\text{PhCl}_2\text{GeCHCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ (80%) $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$122/10^{-2}$	1.5450
$\text{Ph}_2\text{ClGeH}$	$\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_3$	1/1	UV	4 h 30	$\text{Ph}_2\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ (66%)	$140/3 \cdot 10^{-3}$	1.5890
$\text{PhCl}_2\text{GeH}$	$\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_3$	1/1	—	1 h Exoth.	$\text{PhCl}_2\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ (70%)	$108/10^{-2}$	1.5635
$\text{Ph}_3\text{GeH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3$	1/1	AIBN	48 h 180	$\text{Ph}_3\text{GeOC}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ (60%) $\text{CH}_3$ mélange <i>cis/trans</i> (40/60)	$148/5 \cdot 10^{-3}$	
$\text{PhCl}_2\text{GeH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3$	1/1	—	3 h 45	$\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{GeC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ (80%)	F. 67°	
$\text{Cl}_3\text{GeH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3$	1/1	—	Inst. Exoth.	$\text{Cl}_3\text{GeC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ (90%)	F. 46°	

Les phénylchlorogermanes  $\text{Ph}_2\text{ClGeH}$  et  $\text{PhCl}_2\text{GeH}$  à groupement germanié moins volumineux s'additionnent sur la double liaison carbone-carbone mais le radical  $\text{R}_3\text{Ge}^-$  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  $\delta$  2.0 ppm (ce qui exclut l'addition sur le carbonyle) et les signaux caractéristiques du groupement isopropyle sous forme de deux doublets à  $\delta$  0.9 et 1.03 ppm. Spectre IR :  $\nu(\text{C}=\text{O})$  inchangé à  $1720 \text{ cm}^{-1}$ .

L'addition de  $\text{Ph}_3\text{GeH}$  sur le groupement carbonyle est fortement catalysée par l'AIBN et complètement inhibée par le "galvinoxyl". L'addition de  $\text{Ph}_2\text{ClGeH}$  sur la double liaison carbone-carbone est aussi catalysée par les UV et bloquée par le "galvinoxyl". L'addition de  $\text{PhCl}_2\text{GeH}$  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  $\gamma$ -éthyléniques<sup>4</sup> n'est pas observée ici.

## (B) CÉTONES $\alpha$ -ÉTHYLÉNIQUES (Cf. TABLEAU 1)

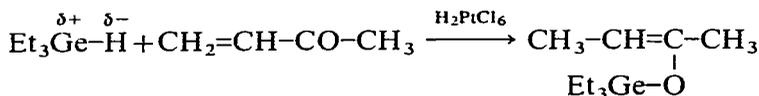
### (1) Vinylméthylcétone

Le triphénylgermane s'additionne sous effet thermique sur la double liaison carbone-carbone de la vinylméthylcétone avec un rendement<sup>5</sup> 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 triphénylstannane<sup>6-8</sup>, le triphénylgermane ne donne pas de dérivés de réduction de la vinylméthylcétone.

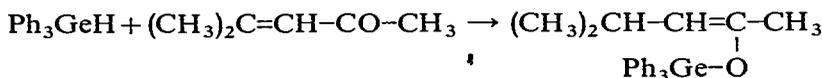
Le diphenylchlorogermane sous UV conduit au dérivé d'addition linéaire avec un rendement de 66 %. L'addition du phényldichlorogermane qui se fait sans catalyseur avec un rendement de 70 % est nettement favorisée par  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (réaction exothermique, Rdt. 85 %). De plus les réactions d'addition de  $\text{Ph}_3\text{GeH}$  et  $\text{Ph}_2\text{ClGeH}$ , réactions radicalaires 1-2, sont bloquées par le "galvinoxyl", celle de  $\text{PhCl}_2\text{GeH}$  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 dérivé<sup>9</sup>.



## (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  $\delta$  4.62 ppm,  $J(\text{H}-\text{C}-\text{CH})$  9.5 Hz; et l'autre à  $\delta$  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

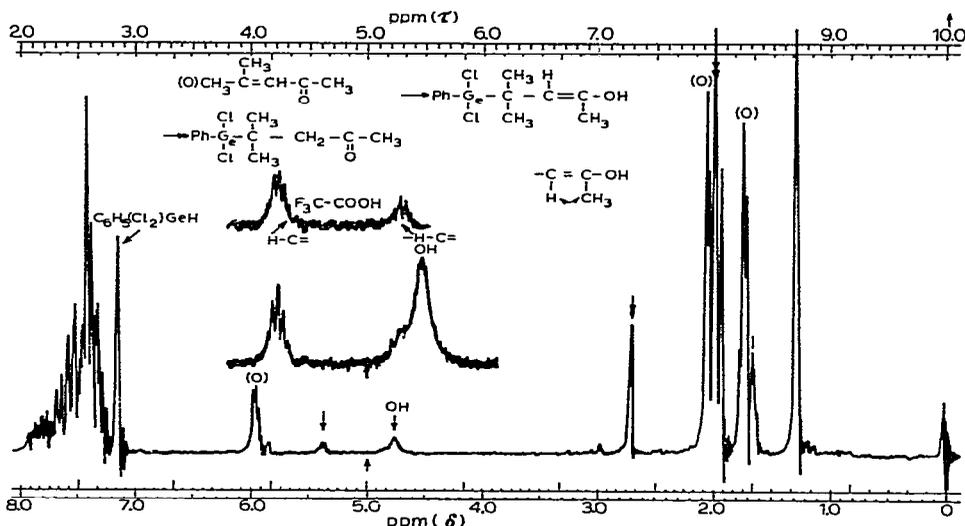
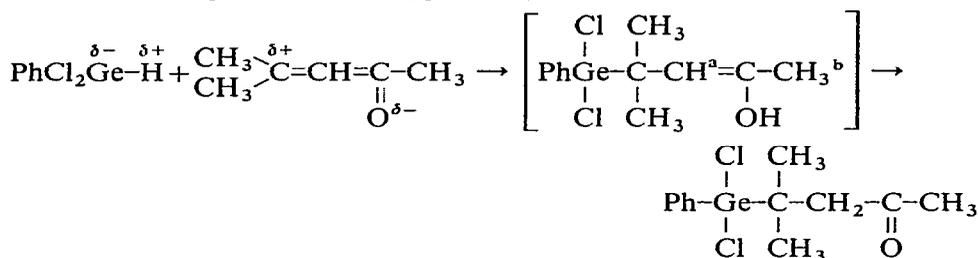


Fig. 1. Spectre de RMN du mélange  $\text{PhCl}_2\text{GeH}$  + oxyde de mésityle. (O), signaux des protons  $\text{CH}_3$  et  $\text{CH}$  de l'oxyde de mésityle;  $\rightarrow$ , signaux des protons  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}$  et  $\text{OH}$  des formes énoliques transitoires;  $\rightarrow\rightarrow$ , signaux des protons  $\text{CH}_3$  et  $\text{CH}_2$  de la forme cétonique finale.

TABLEAU 2

## ADDITION DU DIPHÉNYLGERMANE ET DU PHÉNYLCHLOROGERMANE À LA MÉTHYLVINYLACÉTOÏNE ET L'ALLYLACÉTOÏNE

Hydruure A	Cétone B	A/B	Cataly- yseur	Temps T (°C)	Dérivés obtenus (Rdt.)	Eb (°C/mm)	$n_D^{20}$	Autres dérivés obtenus
$\text{Ph}_2\text{GeH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{COCH}_3$	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 <sup>-3</sup> , $n_D^{20}$ 1.5540
$\text{PhClGeH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{COCH}_3$	1/1	—	30 min Exoth.	$\text{PhClGeH}(\text{CH}_2)_4\text{COCH}_3$ (70%)	120/2·10 <sup>-2</sup>	1.5375	$\text{PhClGe}[(\text{CH}_2)_4\text{COCH}_3]_2$ (15%) Eb 170/2·10 <sup>-2</sup> , $n_D^{20}$ 1.5255
$\text{Ph}_2\text{GeH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_3$	1/1	—	16 h 110	$\text{Ph}_2\text{GeH}(\text{CH}_2)_2\text{COCH}_3$ (23%)	114/3·10 <sup>-2</sup>	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%)
$\text{Ph}_2\text{GeH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_3$	1/2	—	18 h 80	$\text{Ph}_2\text{Ge}[(\text{CH}_2)_2\text{COCH}_3]_2$ (46%)	180/2·10 <sup>-2</sup>	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%)
$\text{PhClGeH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_3$	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 <sup>-2</sup>	F.108°	$\text{PhClGe}[(\text{CH}_2)_2\text{COCH}_3]_2$ (60%) Polymères

TABLEAU 3  
CYCLISATION DES DÉRIVÉS DE MONO-ADDITION

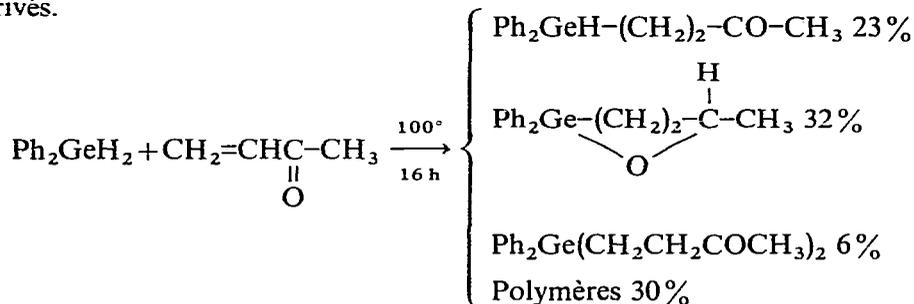
Dérivé	Cata-lyseur	Temps T (°C)	Dérivés obtenus (Rdt.)	Eb. (°C/mm)	$n_D^{20}$	Autres dérivés obtenus
$\text{Ph}_2\text{GeH}(\text{CH}_2)_4\text{COCH}_3$	AIBN	100°	$\text{Ph}_2\text{Ge}(\text{CH}_2)_4\text{CHCH}_3$ (70%) 	127/0.1	1.5700	$[-\text{GePh}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-]_n$ (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 <sup>-2</sup>		$[-\text{GePhCl}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-]_n$ (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 <sup>-3</sup>	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  $\nu(\text{OH})$   $3450\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C})$   $1705\text{ cm}^{-1}$  de la forme énolique à côté du  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de la forme cétonique finale à  $1710\text{ cm}^{-1}$ . 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  $\delta$  4.85 ppm après addition d’acide trifluoroacétique.

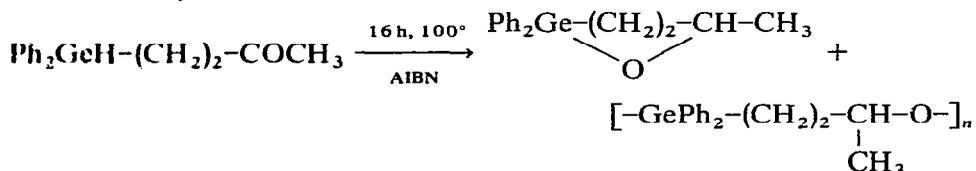
L’addition ionique observée sur ce système conjugué peut s’expliquer par la polarité  $\overset{\delta-}{\text{Ge}}-\overset{\delta+}{\text{H}}$  induite dans le phényldichlorogermane par effet attracteur des deux chlores liés au germanium. Le trichlorogermane donne avec l’oxyde de mésityle une réaction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

### (C) RÉACTIONS DES DIHYDRURES $\text{Ph}_2\text{GeH}_2$ ET $\text{PhClGeH}_2$ SUR L’ALLYLACÉTONE ET LA VINYL MÉTHYLACÉTONE (Cf. TABLEAUX 2 ET 3)

Sous simple effet thermique nous observons dans l’action du diphenylgermane  $\text{Ph}_2\text{GeH}_2$  et du phénylchlorogermane  $\text{PhClGeH}_2$  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.

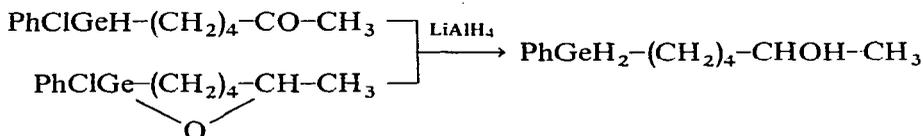
La cyclisation intramoléculaire de ces hydrogermylcétones s'observe bien en IR et RMN. Dans le cas de  $\text{Ph}_2\text{GeH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{CH}_3$  nous notons en IR la disparition des bandes  $\nu(\text{Ge}-\text{H})$   $2060\text{ cm}^{-1}$  et  $\nu(\text{C}=\text{O})$   $1730\text{ cm}^{-1}$  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  $\delta$  5.0 ppm (triplet) et du signal des protons  $\text{CH}_3$  en  $\alpha$  du carbonyle à  $\delta$  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  $\delta$  1.0 et 1.25 ppm (doublets) et deux signaux CH multiplets à  $\delta$  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  $\text{LiAlH}_4$  du dérivé de monoaddition et de l'hétérocycle germanié qui conduisent au même alcool germanié à liaison  $\text{Ge}-\text{H}$ .



#### (D) CÉTONES $\alpha$ -ACÉTYLÉNIQUES (Cf. TABLEAU 4)

Le mélange équimoléculaire de phényldichlorogermane et de méthyléthynylcétone conduit vers  $60^\circ$  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  $\overset{\delta-}{\text{Ge}}-\overset{\delta+}{\text{H}}$  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  $80^\circ$ . Le dérivé de di-addition plus

TABLEAU 4

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

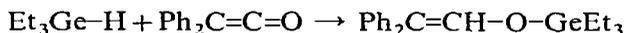
Conditions expérimentales	$\text{>Ge-CH=CH-}$ (%)	$\text{>Ge-CH-CH}_2\text{-}$ (%)	$\text{HC}\equiv\text{CCOCH}_3$ récupérée (%)
30 min à 60°, réaction exothermique	8	92	46
12 h à 30°, solvant THF	0	≈ 100	50
12 h à 30°, solvant THF + galvinoxyl	0	≈ 100	50
35 min à 0°, $\text{H}_2\text{PtCl}_6$	40 $\left\{ \begin{array}{l} 66\% \text{ cis} \\ 34\% \text{ trans} \end{array} \right.$	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  $\text{cm}^{-1}$  ; 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  $\text{cm}^{-1}$ ,

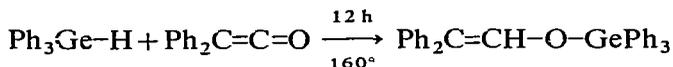
TABLEAU 5

ADDITION D'HYDRURES ORGANOGERMANIQUES SUR LE DIPHÉNYLCÉTÈNE

Hydruire A	Composé insaturé B	A/B	Temps	$T(^{\circ}\text{C})$	Dérivés obtenus	Eb. ( $^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ )	$n_D^{20}$
$\text{Et}_3\text{GeH}$	$\text{Ph}_2\text{C=C=O}$	1/1	30 min	Exoth.	$\text{Et}_3\text{GeOCH=CPh}_2$ (80%)	$139/9 \cdot 10^{-2}$	1.5740
$\text{Ph}_3\text{GeH}$	$\text{Ph}_2\text{C=C=O}$	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%) $\downarrow$ 2h 90° $\text{PhCl}_2\text{GeCOCHPh}_2$		
$\text{Cl}_3\text{GeH}$	$\text{Ph}_2\text{C=C=O}$	1/1	30 min	-20	$\text{Cl}_3\text{GeCOCHPh}_2$ (90%)		

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

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



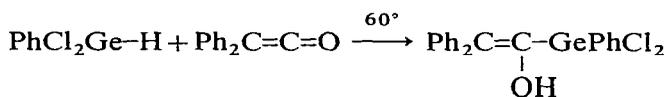
IR:  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1600  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Ge-O-C})$  1025  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $\delta(\text{CH})$  6.85 ppm (singulet).

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  $\text{Ph}_3\text{Ge}$  qui rendent l'addition sur cette double liaison stériquement impossible.

Une preuve chimique de structure de ces dérivés est leur réduction par  $\text{LiAlH}_4$  qui par clivage de leur liaison  $\text{Ge-O}$  régénère l'hydrure de départ et conduit à un mélange d'aldéhyde  $\text{Ph}_2\text{CHCHO}$  et d'alcool  $\text{Ph}_2\text{CHCH}_2\text{OH}$ .

Par contre, dans le cas du phényldichlorogermane  $\text{PhCl}_2\text{GeH}$  et du trichlorogermane  $\text{Cl}_3\text{GeH}$ , la polarité de la liaison  $\text{Ge-H}$  oriente la fixation du groupe germanié sur le carbone central positif du diphénylcétène.

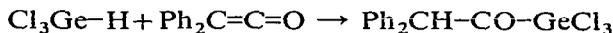
Le phényldichlorogermane s'additionne sous simple effet thermique sur le groupement carbonyle du diphénylcétène avec formation de l'énol germanié.



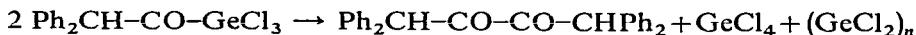
IR:  $\nu(\text{OH})$  3500  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1720  $\text{cm}^{-1}$ .

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  $\text{cm}^{-1}$ . RMN:  $\delta(\text{CH})$  5.70 ppm. Cette  $\alpha$ -germyl cétone est instable thermiquement et se décompose dès 130°. Sa réduction par  $\text{LiAlH}_4$  conduit à l'alcool secondaire  $\alpha$ -germanié,  $\text{PhH}_2\text{-Ge-CHOH-CHPh}_2$ . IR:  $\nu(\text{OH})$  3400  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{GeH}_2)$  2050  $\text{cm}^{-1}$

Le trichlorogermane à polarité  $\text{Ge-H}$  plus accusée donne dès  $-20^\circ$  l'addition classique des dérivés à hydrogène mobile sur les cétènes en conduisant directement à l' $\alpha$ -germylcétone.



IR:  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1710  $\text{cm}^{-1}$ . RMN:  $\delta(\text{CH})$  5.60 ppm (singulet). Cette  $\alpha$ -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  $\alpha$ -germylcétone par  $\text{LiAlH}_4$  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  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{OH})$  3400  $\text{cm}^{-1}$ . 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  $\alpha$ -germaniés isolés par réduction des  $\alpha$ -germylcétones sont peu stables. Leur décomposition thermique est notée vers 120-140°.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été effectués sur appareil Varian A 60. Les déplacements chimiques  $\delta$  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