

ALDÉHYDES PHÉNYLCHLORGERMANIÉS, ALCOOLS ÉTHYLÉNIQUES α -GERMANIÉS ET α -GERMACYCLOALCANOLS

P. RIVIÈRE et J. SATGÉ

Laboratoire de Chimie des Organominéraux, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31, Toulouse (France)

(Reçu le 24 juin 1972)

SUMMARY

Phenylhydrogermanes and phenylchlorohydrogermanes, as a rule, add to the carbon-carbon double bond of conjugated or non-conjugated ethylenic aldehydes upon radicalar catalysis or just heating. However, steric hindrance about the ethylenic double bond could direct the radicalar addition to the carbonyl group with formation of an alkenoxygermane. These reactions are inhibited by "galvinoxyl" and do not take place in nitromethane.

However, under these conditions, and in the cases of Ph_2ClGeH and PhCl_2GeH , the slightly positive character of the proton bonded to germanium (increased in polar solvents like CH_3NO_2) favours the 1,2-dipolar addition of hydrogermane to the carbonyl group leading to ethylenic chlorogerminalcohol.

The main properties of these phenylchlorogerminaldehydes and alcohols are described.

Reduction of these last-named compounds leads to ethylenic phenylhydrogermyl alcohols, which lead to new α -germacycloalkanols by intramolecular addition (>Ge-H to >C=C), under radicalar initiation. The addition of diphenylgermane to ethylenic aldehydes leads to oxagermacycloalkanes by radicalar cycloaddition.

RÉSUMÉ

Les phénylhydro- et phénylchlorohydro-germanes s'additionnent sous catalyse radicalaire ou sous simple effet thermique, généralement, sur la double liaison carbone-carbone des aldéhydes éthyléniques conjugués ou non conjugués. Cependant, l'encombrement stérique autour de la double liaison éthylénique peut orienter l'addition radicalaire sur le groupement carbonyle pour conduire à un alcénoxygermane. Ces réactions sont inhibées par le "galvinoxyl" et en milieu nitrométhane.

Par contre, dans ces mêmes conditions, le faible caractère électrophile de l'hydrogène lié au germanium dans Ph_2ClGeH et PhCl_2GeH exalté en milieu polaire (CH_3NO_2), favorise l'addition dipolaire-1,2 de l'hydrogermane sur le carbonyle avec formation d'alcool éthylénique chlorogermanié.

Les principales propriétés de ces aldéhydes et alcools phénylchlorogermaniés sont décrites.

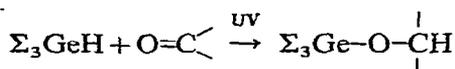
La réduction de ces derniers conduit aux phénylhydrogermylalcools éthyléni-

ques qui sous initiation radicalaire conduisent par addition intramoléculaire ($\text{Ge-H} / \text{C}=\text{C}$) à de nouveaux α -germacycloalcanols.

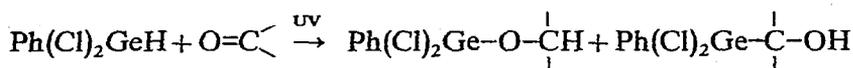
L'addition de Ph_2GeH_2 sur les aldéhydes éthyléniques conduit par cycloaddition radicalaire à des oxagermacycloalcanes.

INTRODUCTION

Nous avons déjà décrit dans de précédentes publications les additions de type radicalaire des phényl- et phénylchloro-hydrogermanes $\text{Ph}_n\text{GeH}_{4-n}$ ($n=1-3$) Ph_2ClGeH , PhCl_2GeH sur les insaturations carbone-carbone^{1,2} et sur le groupement carbonyle des cétones et aldéhydes avec formation dans ce dernier cas d'alcoxygermanes^{1,2}.



Cependant, dans les mêmes conditions expérimentales, la formation d'alcool α -germanié est simultanément observée à partir du phényldichlorogermane^{3,4}



En milieu polaire (CH_3NO_2) et en présence de "galvinoxyl"⁵ la réaction d'addition dipolaire-1,2 du phényldichlorogermane sur le carbonyle avec formation de l'alcool α -germanié est exclusive³.

La coupure homolytique de la liaison Ge-H dans les phénylhydrogermanes et en particulier dans le triphénylgermane semble favorisée par l'apolarité ou la très faible polarité de la liaison Ge-H et par la possibilité de stabilisation du radical germyle Ge^\cdot par délocalisation électronique sur les systèmes π des noyaux phényles².

Cependant, bien que l'activité radicalaire de tous les phényl- et phénylchloro-hydrogermanes reste forte, les phénylchloro-hydrogermanes (et le trichlorogermane), dans lesquels l'effet attracteur cumulé des chlores et des phényles induit une polarité $\text{Ge}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$ assez marquée et croissante dans le sens $\text{Ph}_2\text{ClGeH} < \text{PhCl}_2\text{GeH} < \text{Cl}_3\text{GeH}$, montrent dans certains cas une activité électrophile assez nette. C'est ainsi que l'on peut observer des additions de type polaire sur les groupements fortement polarisés ou polarisables comme le groupement carbonyle^{4,6} les systèmes conjugués des cétones α -éthyléniques^{2,7,8} et α -acétyléniques^{2,8} et les systèmes cumulés des cétènes^{8,9}.

Après ces résultats et en particulier après la mise en évidence de réactions d'addition dipolaire-1,2 sur le carbonyle avec formation d'alcools α -germaniés^{3,4}, il nous a paru intéressant d'étudier le comportement des phényl- et phénylchloro-hydrogermanes vis à vis des aldéhydes éthyléniques conjugués et non conjugués qui peuvent conduire suivant les conditions expérimentales et la nature de l'hydrogermane de départ aux aldéhydes chlorogermaniés (addition radicalaire sur le $\text{C}=\text{C}$) à des alcénoxygermanes (addition radicalaire sur le $\text{C}=\text{O}$) aux produits d'addition-1,4 aux pôles du système conjugué ou aux alcools α -chlorogermaniés insaturés (addition dipolaire-1,2 sur le $\text{C}=\text{O}$) ces derniers par réduction conduisent

aux α -hydrogermylalcools insaturés cyclisables en α -germacycloalcanols d'un type nouveau.

Nous envisagerons dans ce mémoire les réactions de condensation des phényl- et phénylchloro-hydrogermanes avec l'acroleïne, le crotonaldéhyde, le cinnamaldéhyde et l'undécène-10-al-1. Quelques résultats concernant ces réactions ont été déjà présentés dans une courte note¹⁰.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

(A) Undécène-10-al-1

Le triphénylgermane, s'additionne, sous effet thermique, sur la double liaison carbone-carbone de l'undécène-10-al-1 et conduit à l'aldéhyde germanié avec un rendement de 78 %



La structure linéaire de cet aldéhyde, qui présente en IR une bande $\nu(\text{C}=\text{O})$ à 1720 cm^{-1} , est prouvée en RMN par l'absence de signaux (doublet) correspondant aux méthyles CH_3-CH .

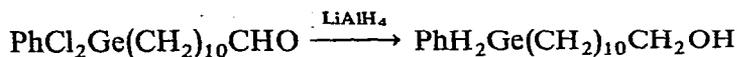
Sous initiation radicalaire (AIBN) la même réaction conduit à l'aldéhyde germanié, mais aussi au produit de diaddition $\text{Ph}_3\text{Ge}(\text{CH}_2)_{11}\text{OGePh}_3$ (Rdt. 20 %). Mais nous n'avons pu mettre en évidence la formation d'alcénoxygermanié $\text{Ph}_3\text{GeO}(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}_2$. L'addition du groupement Ge-H sur l'insaturation carbone-carbone semble donc préférentielle et plus rapide que celle sur le carbonyle.

En présence de "galvinoxyl" ces réactions sont totalement bloquées ce qui démontre une nouvelle fois la nature radicalaire de ces additions^{1,2}.

L'addition du diphénylchlorogermane nécessite un faible apport thermique (80°) et conduit à un aldéhyde germanié de même structure linéaire $\text{Ph}_2(\text{Cl})\text{Ge}(\text{CH}_2)_{10}\text{CHO}$ mais thermiquement instable. Il n'a pu être isolé par distillation.

L'aldéhyde germanié issu de l'addition exothermique du phényldichlorogermane à l'undécène-10-al-1 présente une instabilité thermique encore plus grande et évolue même à température ambiante. Sa décomposition conduit rapidement à un polymère. La formation de cet aldéhyde de structure linéaire peut être prouvée néanmoins par analyse IR et de RMN du mélange réactionnel, mais également par voie chimique.

La réduction *in situ* par LiAlH_4 de ce produit d'addition permet d'isoler le phényldihydrogermylalcool correspondant stable :



L'instabilité des aldéhydes chlorogermaniés semble imputable à la présence simultanée dans la molécule d'une fonction aldéhyde et d'un groupement Ge-X. En effet, la substitution de l'halogène par un phényle conduit à un produit stable (cas de $\text{Ph}_3\text{Ge}(\text{CH}_2)_{10}\text{CHO}$).

La décomposition résulterait d'une interaction entre les groupements >Ge-Cl et $-\text{CHO}$. Nous avons pu étudier ce type d'interaction dans le cas où le groupement >Ge-X et la fonction aldéhyde appartiennent à deux composés différents. Nous

avons observé qu'en présence de PhGeCl_3 (20 %) l'acétaldéhyde chauffé à 70° est totalement transformé en crotonaldéhyde (8 %) et paralaldéhyde (92 %). Le phényltrichlorogermane constitue le résidu de distillation dans lequel nous avons pu mettre en évidence également la présence d'oxydes germaniés par analyse IR ($\nu(\text{GeOGe})$, 850 cm^{-1}).

La présence de crotonaldéhyde dans le produit réactionnel semble démontrer que les dérivés chlorés du germanium agissent comme catalyseurs de crotonisation. Le rôle de l'halogène serait ici de favoriser la formation du carbanion en α du groupe carbonyle et amorcerait le processus d'aldolisation-crotonisation. L'eau provenant de la réaction de crotonisation hydrolyse partiellement les liaisons Ge-Cl avec formation d'oxydes germaniés et de HCl qui peut alors catalyser la polymérisation de l'aldéhyde :



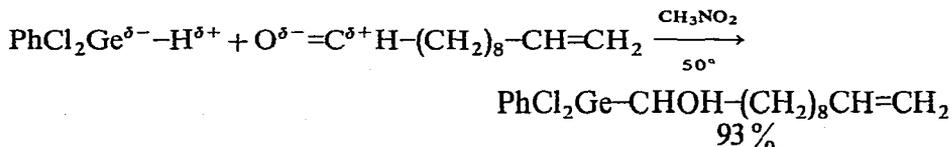
Il semble donc probable que le processus de décomposition des aldéhydes germaniés possédant un chlore sur le germanium soit semblable. Il y aurait crotonisation de l'aldéhyde; l'eau formée provoquerait l'hydrolyse des liaisons Ge-Cl et l'acide chlorhydrique issu de cette hydrolyse catalyserait la polymérisation de l'aldéhyde germanié.

Cette hypothèse semble confirmée par l'étude de la décomposition du phényldichlorogermyl-11 undécenal $\text{PhCl}_2\text{Ge}(\text{CH}_2)_{10}\text{CHO}$ à température ambiante. Au fur et à mesure de la décomposition de cet aldéhyde, suivie en RMN grâce à la disparition progressive des signaux ($\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$) ($\delta(\text{CH}_2)$, 2.29 et $\delta(\text{C}-\text{H})$, 9.65 ppm)

nous avons mis en évidence la formation d'eau provenant de la réaction de crotonisation et simultanément l'apparition dans le mélange d'un polymère présentant en RMN un signal à δ 4.40 ppm (t) qui correspond à un proton déblindé du type $(-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H})_n$.

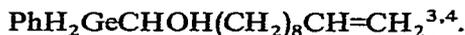
L'addition radicalaire des phényl- et phénylhalogéno-hydrogermanes sur l'insaturation carbone-carbone de l'undécène-10-al-1, inhibée par le "galvinoxyl" se trouve bloquée également en présence de nitrométhane.

Dans ce solvant polaire, l'exaltation du "caractère acide" du phényldichlorogermane ($\Delta\delta(\text{Ge-H})$ dans CH_3NO_2 , +0.33 ppm/produit pur) permet l'addition dipolaire-1,2 quasi exclusive de cet hydrogermane sur le groupement carbonyle aldéhydique et la formation d'un alcool 4-germanié éthylénique :

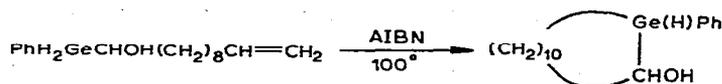


Ce dérivé présente l'instabilité propre à tous les α -chlorogermyl alcools^{2,3,4}. Nous n'avons pu l'isoler par distillation, mais sa structure a pu être facilement établie par IR et RMN.

Comme pour tous les alcools du même type, la substitution des chlores sur le germanium par des hydrogènes conduit à un phénylhydrogermylalcool stable



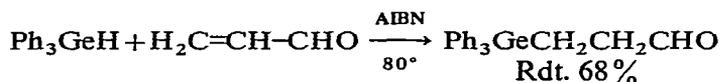
Sous initiation radicalaire (AIBN), ce phénylhydrogermylalcool éthylénique se cyclise par addition $(\text{>Ge-H/}>\text{C=C})$:



L'analyse par IR et RMN permet d'apprécier sur le mélange brut, le rendement de la cyclisation à environ 70% (à partir de l'intégration des signaux multiplets à $\delta(\text{Ge-H})$ 4.40 et $\delta(\text{OCH})$ 3.48 ppm en RMN). Cependant après distillation une quantité beaucoup plus faible de phényl-2 germa-2 cyclododécanol est isolée ($\approx 10\%$). Le produit pur présente les mêmes caractéristiques en RMN que le mélange brut. Il semble que cet α -germacyclododécanol peu stable se décompose notablement à la distillation (150–160°) et conduit après déshydratation à un polymère jaunâtre insoluble dans l'éther ou CCl_4 . L'analyse IR de ce polymère montre la disparition de l'absorption $\nu(\text{OH})$: 3360 cm^{-1} .

(B) Aldéhydes α -éthyléniques

(1) *Cas de Ph_3GeH* . Sous initiation radicalaire (AIBN), le triphénylgermane se condense sur la double liaison carbone-carbone de l'acroléine et conduit à l'aldéhyde germanié de structure linéaire:



Ce dérivé cristallisé présente une bonne stabilité thermique et peut être purifié par distillation. En RMN, aucun signal $\delta(-\text{O}-\text{CH}_2-)$ correspondant à la forme alcénoxy $\text{Ph}_3\text{Ge}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ n'est observé.

Le mécanisme de l'addition est vraisemblablement radicalaire. Les inhibiteurs de ce type de réaction comme le "galvinoxyl" bloquent totalement celle-ci.

Dans les mêmes conditions opératoires, le *trans*-crotonaldéhyde $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$, à double liaison carbone-carbone plus encombrée, ne conduit à aucun produit d'addition avec le triphénylgermane.

Cependant, la même réaction effectuée à plus haute température (150–160°) en présence d'AIBN, conduit en faible proportion (12%) à un aldéhyde germanié présentant les signaux caractéristiques de la structure ramifiée: $\text{Ph}_3\text{Ge}-\text{CH}-\text{CHO}$.

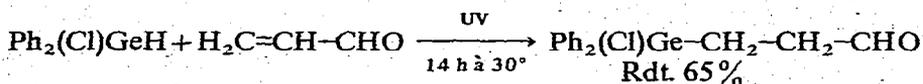
$$\begin{array}{c} | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$$

Ce composé d'addition, obtenu en trop faible quantité, n'a pu être isolé pur. On note à cette température une forte polymérisation de l'aldéhyde α -éthylénique jointe à une décomposition partielle du triphénylgermane.

L'effet catalytique de H_2PtCl_6 est nul.

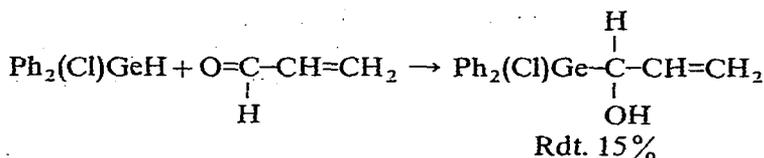
Le triphénylgermane ne donne aucune réaction d'addition avec le *trans*-cinnamaldéhyde à double liaison carbone-carbone très encombrée.

(2) *Cas de $\text{Ph}_2(\text{Cl})\text{GeH}$* . Confronté à l'acroléine sous irradiation UV à 30°, le diphenylchlorogermane conduit à l'aldéhyde germanié de type linéaire avec un rendement de 65%. L'irradiation prolongée provoque la polymérisation d'une partie de l'aldéhyde éthylénique



La distillation du produit réactionnel provoque la crotonisation et la polymérisation de l'aldéhyde germanié.

Comme dans le cas de Ph_3GeH , le mécanisme d'addition est vraisemblablement radicalaire. L'addition sur la double liaison éthylénique est complètement bloquée par le "galvinoxyl", mais aussi, dans CH_3NO_2 . D'autre part, dans ce solvant, l'exaltation du caractère acide de l'hydrogermane $\text{>Ge}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$ nous a permis d'obtenir, en présence de H_2PtCl_6 , l'addition dipolaire-1,2 de l'hydrogermane sur le groupement carbonyle



Le rendement en alcool α -germanié est cependant faible car les conditions expérimentales de l'addition provoquent la décomposition partielle de cet alcool.

L'addition radicalaire sur le carbonyle qui conduirait à la formation d'alcénoxygermanié n'a jamais été observée.

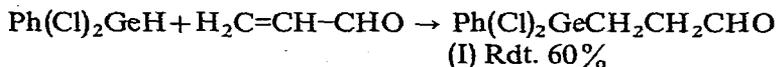
Aucune réaction d'addition du diphenylchlorogermane sur le crotonaldéhyde ou le cinnamaldéhyde n'a pu être mise en évidence. Les conditions expérimentales qui avaient permis l'addition du triphénylgermane au crotonaldéhyde sont dans ce cas incompatibles avec la stabilité du diphenylchlorogermane.

Le passage de l'acroléine, à double liaison peu encombrée, au crotonaldéhyde puis au cinnamaldéhyde provoque une évolution nette du comportement des triphényl- et diphenylchloro-germanes vis à vis de ces systèmes conjugués. Les additions radicalaires ($\text{>Ge-H}/\text{>C=C}$) sont défavorisées, d'une part par effet stérique, et d'autre part par la forte polarisation de ces systèmes conjugués.

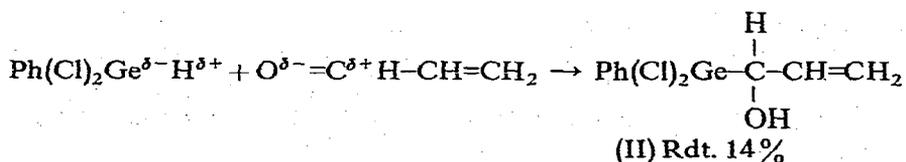
Cette polarisation rend également difficile l'addition radicalaire ($\text{>Ge-H}/\text{>C=O}$) et la formation d'énogygermanié.

(3) Cas de $\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{GeH}$

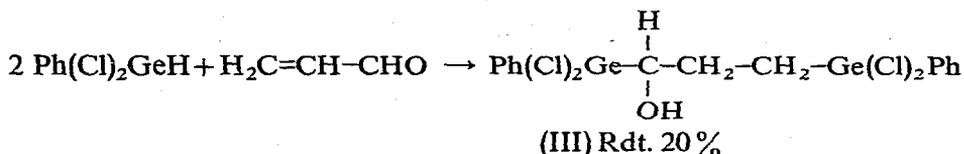
(a) *Acroléine*. Le phényldichlorogermane confronté à l'acroléine conduit sous irradiation UV à trois produits d'addition: (1) un aldéhyde germanié résultant de la condensation radicalaire de l'hydrogermane sur l'insaturation carbone-carbone



(2) un alcool α -germanié issu de l'attaque nucléophile du carbonyle par le substrat germanié négatif



Sous catalyse radicalaire (UV), cette addition polaire est peu favorisée et intervient secondairement; (3) le dérivé de diaddition de l'hydrogermane sur les deux insaturations présentes dans la molécule d'aldéhyde éthylénique



Mais contrairement au cas de l'addition du phényldichlorogermane sur les cétones α -éthyléniques⁸, nous n'avons jamais observé l'addition en 1,4 de l'hydrogermane aux bornes du système conjugué.

Les dérivés (I), (II), (III) sont thermiquement instables. Nous avons pu cependant déterminer leur structure par analyse IR et de RMN. La structure des composés (I) et (III) est également vérifiée par voie chimique.

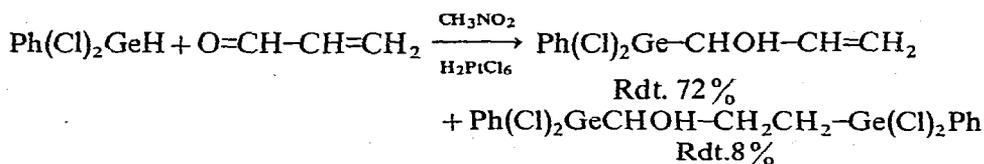
La réduction par LiAlH_4 du mélange réactionnel conduit au phényldihydrogermyl-3 propanol-1, $\text{Ph(H)}_2\text{Ge}-(\text{CH}_2)_3-\text{OH}$, issu de la réduction de l'aldéhyde germanié et au bis(phényldihydrogermyl-1,3) propanol-1, $\text{Ph(H)}_2\text{Ge}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{Ge(H)}_2\text{Ph}$, provenant de la réduction du dérivé de diaddition. Ces composés,

OH
stables, ont pu être isolés et caractérisés par IR et RMN (cf. partie expérimentale).

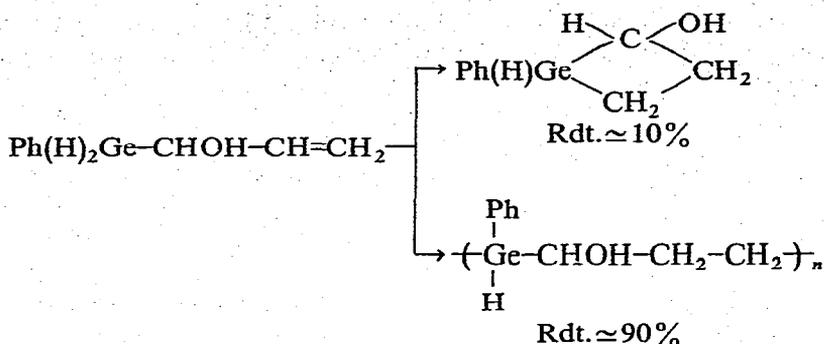
L'alcool germanié éthylénique issu de la réduction du dérivé (II) n'a pu être isolé. L'addition intermoléculaire du groupement >Ge-H sur la double liaison, conduit rapidement à des polymères.

Nous avons déjà remarqué qu'en milieu nitrométhane les réactions d'addition radicalaire des phényl- et phénylhalogéno-hydrogermanes sur la double liaison >C=C< étaient défavorisées². Ce résultat ne peut s'interpréter par la seule exaltation de la polarité de la liaison >Ge-H dans ce solvant puisque dans l'acétonitrile ce même phénomène d'inhibition n'est pas observé.

Nous avons donc choisi le nitrométhane, qui allie à son rôle polarisant et dissociant celui d'inhibiteur de réaction radicalaire, pour favoriser l'addition dipolaire-1,2 sur le carbonyle qui conduit aux alcools α -germaniés éthyléniques. L'addition au milieu de quelques gouttes de solution de H_2PtCl_6 facilite cette addition dipolaire

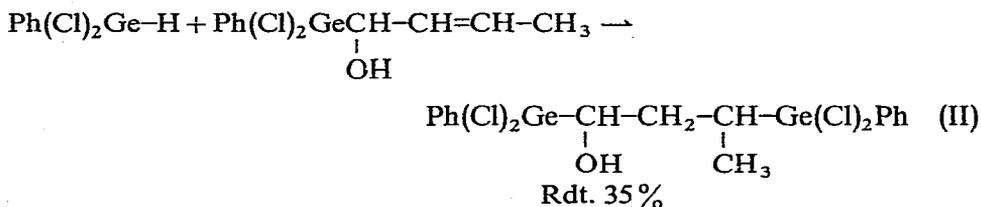
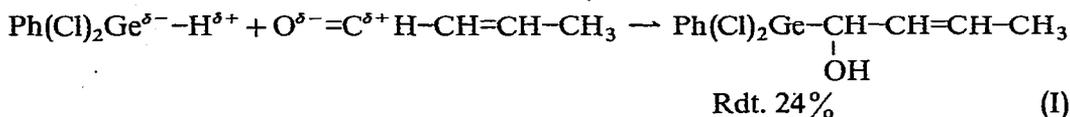


La réduction, par LiAlH_4 , de cet alcool germanié éthylénique conduit essentiellement à des polymères. Après réduction à grande dilution, nous avons obtenu par distillation une faible quantité d'un dérivé liquide présentant un point d'ébullition et des données IR et de RMN qui permettent de penser qu'il s'agit du germacyclobutanol provenant de l'addition (>Ge-H/>C=C<) intramoléculaire dans le phényldihydrogermyl-1 propène-2 ol-1



Cependant, l'addition intermoléculaire, qui conduit à la formation de polymères, demeure prépondérante.

(b) *Crotonaldéhyde*. Sous effet thermique, la condensation du phényldichlorogermane sur le crotonaldéhyde conduit à un alcool germanié α -éthylénique issu de l'addition polaire de l'hydrogermane sur le carbonyle et au produit de diaddition de l'hydrogermane sur les deux insaturations de l'aldéhyde éthylénique



L'importante proportion de dérivé de diaddition peut s'expliquer par le fait qu'à la réaction (I), lente en l'absence de solvant polaire ou de catalyseur, succède l'addition radicalaire (II) qui est plus rapide.

L'absence d'aldéhyde germanié est due, semble-t-il, au cumul des effets stériques et électroniques du méthyle sur la double liaison. A l'inverse du cas des cétones α -éthyléniques⁸, nous n'avons jamais observé d'addition-1,4 aux pôles du système conjugué qui conduirait finalement après passage par une forme énolique au dérivé d'addition-1,2 sur la double liaison éthylénique.

La présence de nitrométhane, qui favorise l'addition dipolaire sur le carbonyle et inhibe la réaction d'addition radicalaire sur l'insaturation carbone-carbone de l'alcool α -germanié éthylénique, permet d'atteindre l'alcool α -germanié avec de hauts rendements (réaction I, Rdt. 95 %) à l'exclusion de tout dérivé de diaddition.

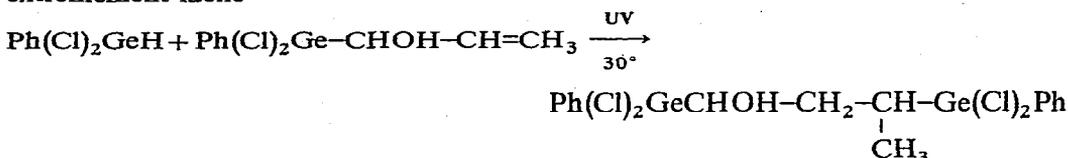
La structure des dérivés obtenus a été établie par IR et RMN et vérifiée par voie chimique.

L'alcool $\text{Ph(Cl)}_2\text{GeCHOH-CH=CH-CH}_3$ présente une constante de

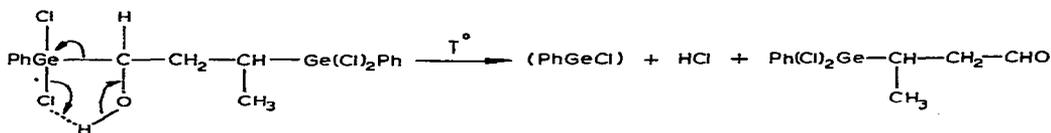
(1) (2)
couplage $J_{1,2}$, 1.75 Hz, identique à celle du *trans*-crotonaldéhyde de départ. L'attaque de l'hydrogermane est bien localisée sur le carbonyle puisque l'addition se fait

sans modification de la structure éthylénique.

Nous avons pu atteindre le dérivé de diaddition pur, avec un rendement quantitatif, en condensant sous initiation radicalaire le phényldichlorogermane sur le phényldichlorogermyl-1 butène-2 ol-1. L'addition radicalaire sur cette double liaison, qui était impossible sur le système conjugué du crotonaldéhyde, devient extrêmement facile



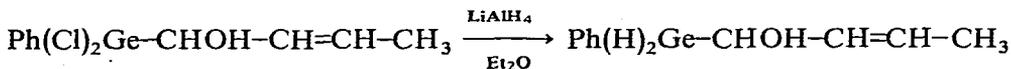
Ce composé présente l'instabilité thermique propre à tous les alcools de ce type^{3,4}



Le phénylchlorogermylène formé a pu être caractérisé par addition sur le diméthylbutadiène et mise en évidence du germacyclopentène formé¹¹.

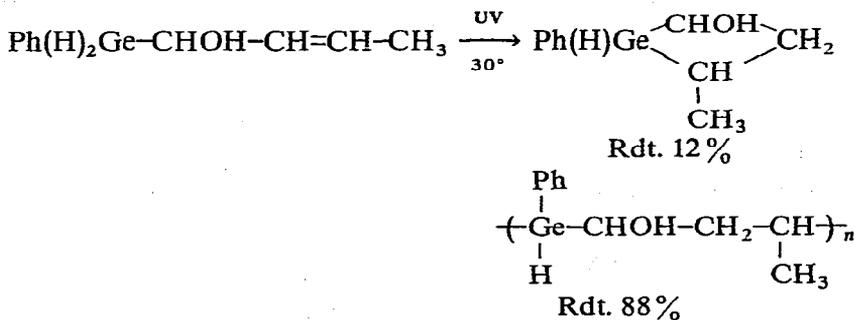
L'aldéhyde germanié formé, également instable du fait de son substrat germanié chloré, se crotonise rapidement à chaud.

L'alcool germanié α -éthylénique, unique produit d'addition en milieu polaire se décompose à chaud. Il peut être cependant stabilisé par réduction de ses liaisons Ge-Cl:



Le phényldihydrogermyl-1 butène-2 ol-1 peut être ainsi isolé par distillation avec un très bon rendement (88 %).

L'interaction $\text{>Ge-H/}>\text{C}=\text{C}<$ dans cet α -hydrogermylalcool, nulle sous simple effet thermique (Éb. $78^\circ/5 \cdot 10^{-2}$), peut être néanmoins initiée par irradiation UV; elle conduit à un composé dont le point d'ébullition est voisin de celui de l'alcool α -germanié éthylénique (Éb. $98-103^\circ/5 \cdot 10^{-2}$) et dont les caractéristiques IR et RMN (Fig. 1) correspondent parfaitement au germacyclobutanol qui résulterait de l'addition intramoléculaire du groupe >Ge-H sur l'insaturation de l'hydrogermylalcool éthylénique.



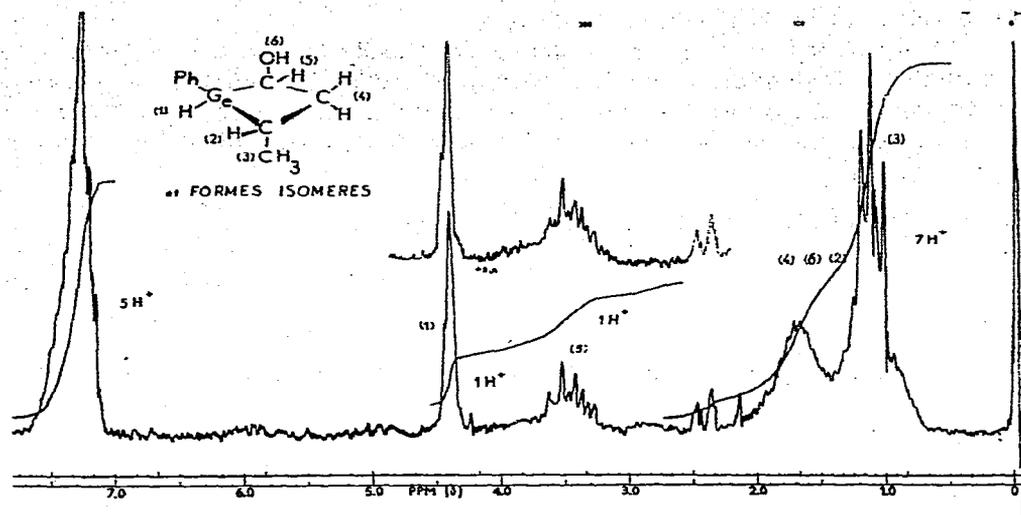
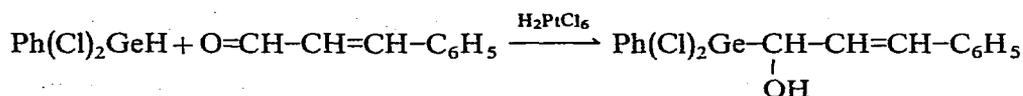


Fig. 1. Cyclisation intramoléculaire du phényldihydrogermyl-1 butène-2 ol-1. Spectre de RMN des germacyclobutanols isomères.

L'obtention simultanée d'une quantité importante de polymères montre que l'addition intermoléculaire reste prépondérante.

(c) *Cinnamaldéhyde*. Sous effet thermique, le phényldichlorogermane s'additionne sur le groupement carbonyle du *trans*-cinnamaldéhyde, conduisant à un dérivé d'addition unique (Rdt. 82%). En présence d'acide chloroplatinique, l'addition est exothermique, instantanée et quasi quantitative

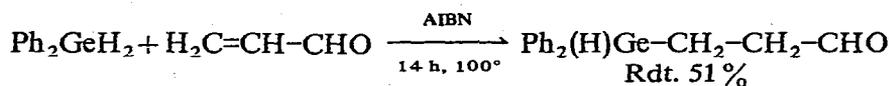


L'initiation radicalaire UV est sans effet.

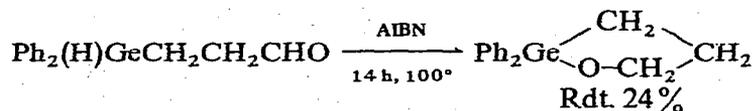
Les effets stériques autour de la double liaison carbone-carbone et les effets électroniques du noyau phényle peuvent expliquer l'absence totale d'addition radicalaire qui conduirait à l'aldéhyde germanié et au dérivé de diaddition.

(C) Cas des dihydrogermanes

Sous initiation radicalaire, le diphenylgermane confronté avec l'acroléine conduit à deux produits principaux: (1) un aldéhyde germanié issu de l'addition radicalaire de l'hydrogermane sur l'insaturation carbone-carbone



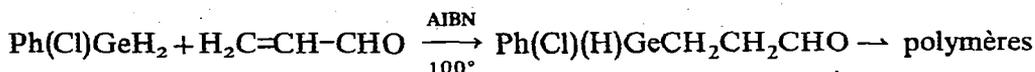
(2) un oxagermacyclopentane provenant de l'addition radicalaire intramoléculaire ($\text{Ge}-\text{H}/\text{C}=\text{O}$) dans l'hydrogermylaldéhyde préalablement obtenu



une faible quantité de produit de diaddition est obtenue en fin de distillation $\text{Ph}_2\text{Ge}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO})_2$ (8%).

Le résidu indistillable (17%) correspond à des polymères provenant principalement d'une addition intermoléculaire >Ge-H/C=O à partir de l'hydrogermylaldéhyde. La réaction de cyclisation est du type radicalaire. Le dérivé de monoaddition $\text{Ph}_2(\text{H})\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ chauffé en présence d'AIBN pendant 12 h à 120° conduit à l'oxolanne germanié pur avec un rendement de 52%. La formation d'une quantité importante de polymères est également observée.

L'addition du phénylchlorogermane sur l'acroléine ne permet pas d'atteindre l'oxolanne germanié correspondant. Le phénylchlorohydrogermylaldéhyde formé transitoirement n'est pas stable. Comme tous les aldéhydes à substrat germanié chloré, il se décompose dès sa formation à chaud, par crotonisation et polymérisation



L'étude chimique et physicochimique de tous ces nouveaux dérivés du germanium fonctionnellement substitués est actuellement poursuivie.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Addition des phényl- et phénylhalogéno-hydrogermanes à l'undécène-10-al-1

(A) Dérivés d'addition

Cas de Ph_3GeH . Le triphénylgermane 7.04 g (0.023 mol) et 3.87 g d'undécène-10-al-1 (0.023 mol) sont portés à 120° pendant 48 h. La distillation du produit de la réaction conduit à 8.55 g de $\text{Ph}_3\text{Ge}(\text{CH}_2)_{10}\text{CHO}$. Rdt. 78%; Éb./ $3 \cdot 10^{-2}$ mmHg, 210° ; F, $39-40^\circ$. (Trouvé: C, 73.46; H, 7.75. $\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{GeO}$ calc.: C, 73.61; H, 7.67%). IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1720 cm^{-1} . RMN: $\text{Ph}_3\text{Ge}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{CHO}$: δ_1 , 9.65 (t); δ_2 , 2.26 (t,d);

δ_3 , 1.10–1.70 (m) ppm $J_{1,2}$, 1.5 Hz

La même réaction effectuée sur AIBN à 80° conduit à $\text{Ph}_3\text{Ge}(\text{CH}_2)_{10}\text{CHO}$ (80%) et à un composé visqueux indistillable $\text{Ph}_3\text{Ge}(\text{CH}_2)_{11}\text{OGePh}_3$ (20%) qui présente une bande $\nu(\text{Ge}-\text{O}-\text{C})$ à $1045-1065 \text{ cm}^{-1}$ et en RMN le signal $\delta(\text{OCH}_2)$, 3.52 (t) ppm.

Cas de $\text{Ph}_2(\text{Cl})\text{GeH}$. Le diphenylchlorogermane 5.20 g (0.020 mol) et 3.40 g d'undécène-10-al-1 (0.020 mol) sont chauffés à 80° pendant 12 h en tube scellé. L'analyse de RMN du mélange réactionnel montre l'addition exclusive de cet hydrogermane sur le système éthylénique avec formation de $\text{Ph}_2(\text{Cl})\text{Ge}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{CHO}$

δ_1 , 9.60 (t); δ_2 , 2.28 (t, d); δ_3 , 1.10–1.70 (m) ppm. $J_{1,2}$, 1.5 Hz.

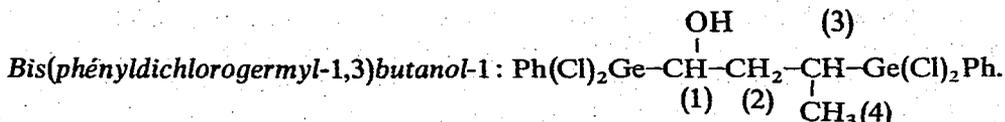
La distillation conduit essentiellement à un polymère amorphe.

Cas de $\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{GeH}$ en l'absence de solvant polaire. Le phényldichlorogermane $\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{GeH}$ 4.42 g (0.020 mole) et 3.40 g d'undécène-10-al-1 conduisent par une réaction exothermique qui doit être tempérée au bain de glace, à la formation exclusive de $\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{Ge}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{CHO}$: δ_1 , 9.65 (t); δ_2 , 2.29 (t,d); δ_3 , 1.20–1.80 (m) ppm.

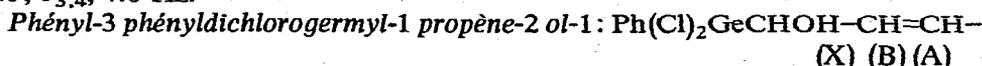
$J_{1,2}$, 1.5 Hz

TABLEAU I

Produits initiaux		Solvant	Catal.	Inhib.	T(°C)	Durée(h)	Produits obtenus	Rdt.(%)
A	B							
		A/B						
Ph ₃ GeH	H ₂ C=CH-CHO	1/1	AIBN		80	4	Ph ₃ GeCH ₂ CH ₂ CHO (Éb./7·10 ⁻² , 170°; F, 84-86°)	68
				Galvinoxyl	120	4	Ph ₃ GeCH ₂ CH ₂ CHO	18
					120	4		0
Ph ₂ (Cl)GeH	CH ₃ -CH=CH=CHO	1/1	AIBN		150	6	Ph ₃ Ge-CH(C ₂ H ₅)-CHO (Éb./5·10 ⁻² , 180°)	12
	H ₂ C=CH-CHO	1/1	UV		30	14	Ph ₂ (Cl)GeCH ₂ CH ₂ CHO	65
				Galvinoxyl	100	6	Ph ₂ (Cl)GeCH ₂ CH ₂ CHO décomposé	47
			CH ₃ NO ₂		100	6		0
			H ₂ PtCl ₆		80	6	Ph ₂ (Cl)GeCHOH-CH=CH ₂	15
Ph(Cl) ₂ GeH	H ₂ C=CH-CHO	1/1	UV		30	2	{ Ph(Cl) ₂ GeCH ₂ CH ₂ CHO (I) Ph(Cl) ₂ GeCHOHCH=CH ₂ (II) Ph(Cl) ₂ GeCHOHCH ₂ CH ₂ Ge(Cl) ₂ Ph (III)	60 14 20
			CH ₃ NO ₂		40	12	II (90%), III (10%)	80
			H ₂ PtCl ₆		40	12	II (82%), III (18%)	75
			UV	Galvinoxyl	30	4	III (100%)	96
		2/1	UV		40	6	I (50%), II (30%), III (20%)	80
	CH ₃ -CH=CH-CHO	1/1	CH ₃ CN		40	4	Ph(Cl) ₂ GeCHOHCH=CH-CH ₃ (IV)	95
		1/1	CH ₃ NO ₂		40	4	{ IV (41%) Ph(Cl) ₂ GeCHOH-CH ₂ -CH(CH ₃)Ge(Cl) ₂ Ph V (59%)	59
			H ₂ PtCl ₆		25	68		
			CH ₃ NO ₂		40	4	IV (88%), V (12%)	96
			UV		30	4	IV (24%), V (76%)	42
	Ph(Cl) ₂ GeCHOHCH=CHCH ₃	1/1	UV		30	2	Ph(Cl) ₂ GeCHOH-CH ₂ -CH(CH ₃)-Ge(Cl) ₂ Ph	98
	C ₆ H ₅ -CH=CH-CHO	1/1	CH ₃ NO ₂		50	48	Ph(Cl) ₂ GeCHOHCH=CH-C ₆ H ₅	82
			H ₂ PtCl ₆		exoth.	5 min	Ph(Cl) ₂ GeCHOHCH=CH-C ₆ H ₅	100



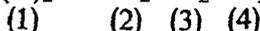
IR: $\nu(\text{OH})$, 3360 cm^{-1} . RMN: δ_1 , 4.38 (t); $\delta_2 = \delta_3$, 2.05–2.45 (m); δ_4 , 1.29 (d) ppm. $J_{1,2}$, 7.0; $J_{3,4}$, 7.0 Hz.



Ph. IR: $\nu(\text{OH})$, 3345 cm^{-1} . RMN: δ_A , 6.64; δ_B , 6.40; δ_X , 5.05 ppm. J_{AB} , 16; J_{BX} , 5 Hz.

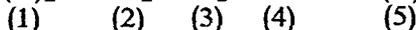
Les déplacements chimiques δ_A et δ_B sont calculés par application de la formule classique de résolution des systèmes AB.

Phényldihydrogermyl-3 propanol-1: $\text{Ph(H)}_2\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Le produit de la réaction de 6.80 g de $\text{Ph(Cl)}_2\text{GeH}$ (0.032 mol) sur 1.80 g d'acroléine (0.032 mol) sous irradiation UV est réduit par 2.30 g de LiAlH_4 dans l'éther (0.060 mol). Par distillation nous avons isolé: 3.17 g de $\text{Ph(H)}_2\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Rdt. 53 %;

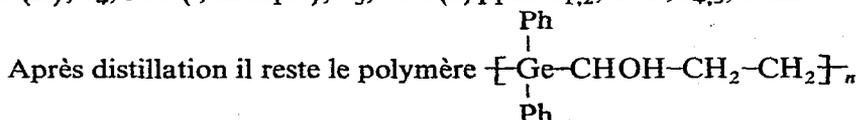


Éb./ $4 \cdot 10^{-2}$ mmHg, 88°; n_D^{20} , 1.5492. (Trouvé: C, 50.84; H, 6.52. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{GeO}$ calc. C, 51.27; H, 6.69 %). IR: $\nu(\text{GeH})$, 2055; $\nu(\text{OH})$, 3380 cm^{-1} . RMN: δ_1 , 4.38 (t); δ_2 , 1.12 (m); δ_3 , 1.68 (quint.); δ_4 , 3.44 (t) ppm. $J_{2,3} = J_{3,4}$, 6.5; $J_{1,2}$, 2.75 Hz.

Bis(phényldihydrogermyl)-1,3 propanol-1: $\text{Ph(H)}_2\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CH(OH)Ge(H)}_2\text{Ph}$. Pour la réaction voir le produit précédent. Par distillation nous avons isolé: 1.12 g de $\text{Ph(H)}_2\text{GeCH}_2\text{---CH}_2\text{---CHOHGe(H)}_2\text{Ph}$. Rdt. 12 %; Éb./ $1 \cdot 10^{-2}$ mmHg,



135–140°; n_D^{20} , 1.5860. (Trouvé: C, 62.27; H, 6.72. $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{GeO}$ calc.: C, 62.40; H, 6.93 %). IR: $\nu(\text{GeH})$, 2060; $\nu(\text{OH})$, 3360 cm^{-1} . RMN: δ_1 , 4.39 (t); δ_2 , 1.27 (m); δ_3 , 1.80 (m); δ_4 , 3.96 (t, détriplé); δ_5 , 4.51 (d) ppm. $J_{1,2}$, 2.75; $J_{4,5}$, 2 Hz.



Phényl-2 germa-2 cyclobutanol-1: $\text{Ph(H)Ge} \begin{array}{c} \text{---CHOH---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array}$. Le phényldichlorogermyl-1 propène-2 ol-1 $\text{Ph(Cl)}_2\text{GeCHOHCH=CH}_2$, obtenu dans l'action de 6.80 g de $\text{Ph(Cl)}_2\text{GeH}$ (0.032 mol) sur 1.80 g d'acroléine (0.032 mol) en présence de nitrométhane et sur H_2PtCl_6 (cf. Tableau 1) est réduit à grande dilution (2 l d'éther) par 0.60 g de LiAlH_4 (0.016 mol) ajoutés lentement à la solution. L'éther est alors concentré puis remplacé par du benzène. Après filtration, la solution benzénique est concentrée puis distillée. Nous avons ainsi obtenu 0.68 g d'une fraction liquide. Éb./ $4 \cdot 10^{-2}$ mmHg, 96°; Rdt. 10%. IR: $\nu(\text{OH})$, 3340; $\nu(\text{Ge---H})$, 2040 cm^{-1} . RMN:

(3)
Ph(H)Ge $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---CHOH---} \end{array} \text{---CH}_2$: δ_1 , 4.37 (m) (intensité 1 proton); δ_2 , 3.45 (m) (intensité 1 proton); δ_3 , 1.0–1.80 (m) (intensité \approx 4 protons); δ_4 , 7.2–7.8 (m) ppm (intensité 5 protons).
(4) (1) (2)

Le reste du mélange réactionnel est formé de polymères indistillables.

Phényldihydrogermyl-1 butène-2 ol-1: $\text{Ph(H)}_2\text{GeCHOHCH}=\text{CHCH}_3$. 10.50 g de $\text{Ph(Cl)}_2\text{GeCHOHCH}=\text{CHCH}_3$ (0.036 mol) sont réduits au sein de l'éther par 2.0 g de LiAlH_4 . Après hydrolyse, la distillation de la phase étherée conduit à 7.12 g de $\text{Ph(H)}_2\text{GeCHOHCH}=\text{CHCH}_3$. Rdt. 88 %; Éb./ $5 \cdot 10^{-2}$ mmHg, 78° ; n_D^{20} , 1.5550.

(1) (2) (3) (4) (5)
(Trouvé: C, 53.42; H, 6.08. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{GeO}$ calc.: C, 53.92; H, 6.29 %). IR: $\nu(\text{GeH})$, 2060; $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1650; $\nu(\text{OH})$, 3350 cm^{-1} . RMN: δ_1 , 4.50 (d); δ_2 , 4.43 (m); $\delta_3 = \delta_4$, 5.45 (m); δ_5 , 1.63 (m) ppm. $J_{1,2}$, 2.75 Hz

Méthyl-3 phényl-2 germa-2 cyclobutanol-1: $\text{Ph(H)}_2\text{Ge} \begin{array}{l} \text{CHOH} \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}_2$. 4.72 g de

$\text{Ph(H)}_2\text{GeCHOHCH}=\text{CHCH}_3$ (0.021 mol) en solution dans 250 ml d'éther sont irradiés 2 h sous UV. Après concentration du solvant le résidu liquide obtenu est distillé et conduit à 0.52 g d'un liquide visqueux. [Éb./ $5 \cdot 10^{-2}$ mmHg, $98-105^\circ$; Rdt. 12 %. (Trouvé: C, 53.16; H, 6.07. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{GeO}$ calc.: C, 53.93; H, 6.29 %). IR: $\nu(\text{OH})$,

3300; $\nu(\text{Ge-H})$, 2030 cm^{-1} . RMN: $\text{Ph(H)}_2\text{Ge} \begin{array}{l} \text{CHOH} \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}_2$ (3): δ_1 , 4.38 (1 proton);

δ_2 , 3.45 (1 proton); $\delta_3 = \delta_4$, 1.50–2.0 (m) (3 protons); δ_5 , 0.90–1.30 (3 protons) ppm] et à un polymère indistillable (Rdt. 88 %).

(B) *Cas des dihydrogermanes: synthèse d'oxagermacycloalcanes: diphenylhydrogermyl-3 propanal et diphenyl-2,2 oxa-1 germa-2 cyclopentane*

Le diphenylgermane 6.84 g (0.030 mol) et 1.80 g d'acroléine (0.30 mol) sont chauffés en tube scellé sur AIBN pendant 14 h à 100° . Par distillation sont isolés 6.42 g d'un mélange $\text{Ph}_2(\text{H})\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ (68 %), $\text{Ph}_2\text{Ge}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ (32 %). Éb./ $5 \cdot 10^{-2}$ mmHg, $140-145^\circ$; Rdt. 75 %.

Ce mélange est accompagné d'une fraction plus lourde (8 %) (cycle dimère) et de polymère (17 %). Le mélange aldéhyde germanié, oxagermacyclopentane est chauffé pendant 12 h à 120° en présence d'AIBN. Par distillation 4.45 g de $\text{Ph}_2\text{Ge}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ sont isolés. Rdt. 52 %; Éb./ $5 \cdot 10^{-2}$ mmHg, $140-142^\circ$; n_D^{20} , 1.6040.

(Trouvé: C, 63.12; H, 5.56. $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{GeO}$ calc.: C, 63.27; H, 5.62 %).

$\text{Ph}_2(\text{H})\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$: IR: $\nu(\text{GeH})$, 2040; $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1725 cm^{-1} . RMN: (4) (3) (2) (1)
 δ_1 , 9.62 (t); δ_2 , 2.44 (t, d); δ_3 , 1.42 (t, d); δ_4 , 5.0 (t) ppm. $J_{1,2}$, 1; $J_{2,3}$, 7.5; $J_{3,4}$, 3 Hz.

(1) (2)
 $\text{Ph}_2\text{GeCH}_2\text{CH}_2$: IR: $\nu(\text{Ge-O-C})$, 1030 et 1070 cm^{-1} . RMN: δ_1 , 1.33 (t);
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{O}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$ (3)

δ_2 , 2.00 (m); δ_3 , 3.86 (t) ppm. $J_{1,2} = J_{2,3}$, 7 Hz

BIBLIOGRAPHIE

1 P. Rivière et J. Satgé, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 4039.

- 2 P. Rivière, *Thèse*, Toulouse 1971.
- 3 P. Rivière et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, 49 (1972) 157.
- 4 P. Rivière et J. Satgé, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C.*, 272 (1971) 413.
- 5 P. D. Bartlett et T. Funahashi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 2596.
- 6 V. F. Mironov, E. M. Berliner et T. K. Gar, *Zh. Obsch. Khim.*, 38 (1968) 1900; *ibid.*, 39 (1969) 2701.
- 7 J. Satgé, P. Rivière, M. Lesbre, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 265 (1967) 494.
- 8 J. Satgé et P. Rivière, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 71.
- 9 P. Rivière et J. Satgé, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 267 (1968) 267.
- 10 P. Rivière et J. Satgé, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 286; *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, 10 (1971) 267.
- 11 M. Massol, P. Rivière, J. Barrau et J. Satgé, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser C.*, 270 (1970) 237.