

STÉRÉOCHIMIE DE L'HYDROGERMYLATION DES COMPOSÉS INSATURÉS CATALYSÉE PAR DES COMPLEXES DU RHODIUM ET DU PLATINE

I. HYDROGERMYLATION DES OLÉFINES

ROBERT J. P. CORRIU et JOËL J. E. MOREAU*

Laboratoire des Organométalliques, Laboratoire associé au C.N.R.S. No 82, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34-Montpellier (France)

(Reçu le 12 janvier 1972)

SUMMARY

The homogeneous catalysed hydrogermylation of olefins has been studied. It is reported that chlorotris(triphenylphosphine)rhodium and *cis*-dichlorobis(triphenylphosphine)platinum are very effective catalysts for hydrogermylation. Styrene leads to two adducts, the ratio of which depends both on the catalyst and the organogermane.

Addition of asymmetric compounds proceeds with retention of configuration at the germanium atom.

Isotopic exchange reactions of R_3GeH , R_3GeD compounds in the presence of hydrogermylation catalysts, also take place with retention of configuration.

RÉSUMÉ

La réaction d'hydrogermylation des oléfines en catalyse homogène est étudiée. Il est montré que le chloro-tris(triphénylphosphine)rhodium et le *cis*-dichloro-bis(triphénylphosphine)platine sont des catalyseurs très efficaces de cette réaction. L'hydrogermylation du styrène conduit à deux produits d'addition dont les pourcentages relatifs dépendent du catalyseur et de l'organogermane utilisé.

L'addition de germanes asymétriques a lieu avec rétention de configuration au niveau de l'atome de germanium.

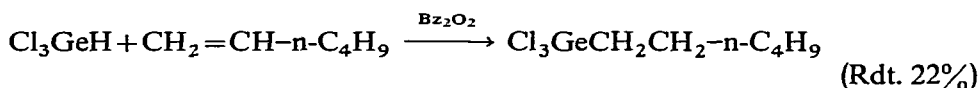
Les échanges hydrogène–deutérium des composés R_3GeH , R_3GeD en présence des catalyseurs d'hydrogermylation, ont lieu également avec rétention de configuration.

INTRODUCTION

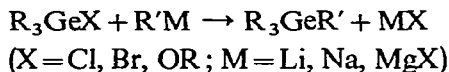
L'addition du trichlorosilane sur la double liaison terminale d'une oléfine en

* Ce mémoire fait partie de la Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques de cet auteur.

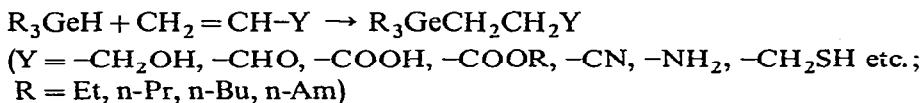
présence de peroxyde de benzoyle a été pour la première fois mise en évidence par Sommer, Pieturza et Whitmore¹. Fischer, West et Rochow² ont ensuite réalisé la réaction analogue en série organogermaniée.



Cette réaction est très intéressante dans la synthèse des liaisons germanium-carbone. En effet, la seule autre méthode générale de formation de ces liaisons fait intervenir les organométalliques.



L'hydrogermylation s'est révélée être une excellente méthode dans la synthèse de dérivés à substituants porteurs d'un groupement fonctionnel³.



La synthèse de ces dérivés est en effet plus difficile par voie organométallique. L'hydrogermylation a été étudiée dans des conditions variées.

Dans des conditions radicalaires, en présence d'initiateurs^{4,5} l'hydrogermylation conduit à des rendements variables en produits d'addition. L'addition se produit également thermiquement en l'absence d'initiateurs⁶. Les rendements obtenus dans le cas de trialkylgermanes sont assez faibles et ne dépassent⁵⁻⁷ que rarement 50%.

De meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant des catalyseurs métalliques tels que le platine déposé sur carbone ou amiante ou encore l'acide hexachloroplatinique. Les rendements sont alors très élevés et dépassent⁵⁻⁸ 80%.

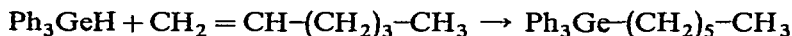
Aucun exemple de catalyse de l'hydrogermylation par des complexes solubles des métaux de transition n'a été signalé jusqu'à maintenant, alors que pour l'hydrosilylation bon nombre de complexes ont donnés d'excellents résultats. Les complexes du platine⁹ et ceux du rhodium^{10,11} sont des catalyseurs très efficaces de cette réaction. Récemment, certains auteurs ont mis en évidence l'activité catalytique de complexes du fer¹², du cobalt¹³, du nickel^{14,15} et du palladium^{15,16}.

Nous nous sommes donc proposés d'étudier les possibilités offertes par un certain nombre de complexes des métaux de transition pour la catalyse de l'hydrogermylation en phase homogène. Ce travail nous a semblé nécessaire car peu de travaux ont été effectués sur la stéréochimie de l'hydrogermylation, alors que la stéréochimie de l'hydrosilylation a été très étudiée¹⁷⁻²⁰.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

(1) Choix du catalyseur

Nous avons étudié l'addition du triphénylgermane sur l'hexène-1 :

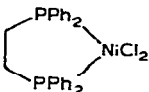
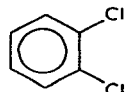


En l'absence de catalyseur, par chauffage des réactifs, cette réaction nous a

conduit au bout de 48 h à un rendement de 56% en produit d'addition. Parallèlement la disparition du germane de départ est totale; l'addition s'accompagne de la formation de produits plus lourds que nous n'avons pas identifiés.

Nous avons effectué un certain nombre d'essais en présence de divers complexes des métaux de transition. Le triphénylgermane est placé en présence d'un excès d'oléfine et de 1% en mole de complexe dans un solvant où réactifs et catalyseur sont solubles. Nous avons utilisé des complexes du Cu, Ni, Fe, Pd, Pt, Rh et Ru. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1.

TABLEAU 1
ADDITION DU TRIPHÉNYLGERMANE SUR L'HEXÈNE-1

Catalyseur	Solvant	Température de réaction (°C)	Temps de réaction (h)	Rendement ^a en produit d'addition (%)
Néant	ClCH ₂ -CH ₂ Cl	60	48	56
[(EtO) ₃ P]CuI	Pentane	40	96	0
(PPh ₃)CuI	THF	70	24	0
(Acac) ₂ Ni	Dioxanne	100	10	35
	ClCH ₂ -CH ₂ Cl	60	24	20
[π-C ₅ H ₅ Fe(CO) ₂] ₂	THF	60	15	30
(PPh ₃) ₃ RhCl	ClCH ₂ -CH ₂ Cl	50	8	60
cis-(PPh ₃) ₂ PtCl ₂	ClCH ₂ -CH ₂ Cl	50	7	68
(PPh ₃) ₂ PdCl ₂		50	12	78 ^b
(PPh ₃) ₃ RuCl ₂	Dioxanne	60	12	31
(PPh ₃) ₃ RhCl	ClCH ₂ -CH ₂ Cl	20	10 ^c	48
cis-(PPh ₃) ₂ PtCl ₂	ClCH ₂ -CH ₂ Cl	20	7 ^c	51
Néant	ClCH ₂ -CH ₂ Cl	20	30 ^c	0

^a Les rendements indiqués sont les rendements en produit pur isolé. ^b Le complexe du palladium se décompose dès la température ambiante en présence du germane et le milieu est hétérogène. ^c Temps de réaction en jours.

Parmi ces complexes, deux nous ont paru être des catalyseurs efficaces: (PPh₃)₃RhCl déjà actif pour l'hydrosilylation^{10,11} et le cis-(PPh₃)₂PtCl₂. Ils permettent l'addition du triphénylgermane dès la température ambiante alors qu'en l'absence de catalyseur elle n'a lieu qu'à partir de 50 à 60°C.

Il est à noter que les complexes du cuivre semblent inhiber la réaction thermique radicalaire.

Avec les autres complexes, la disparition du produit de départ est totale, mais les rendements en produit d'addition isolé sont faibles. Parallèlement à l'addition, nous avons observé la formation de résidus lourds non identifiés.

Dans le cas de l'addition sur le cyclohexène,



La réaction est plus lente et les rendements en produit d'addition sont très faibles malgré la présence d'un grand excès d'oléfine.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 2.

TABLEAU 2

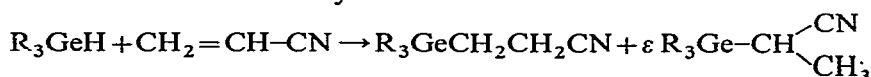
ADDITION DU TRIPHÉNYLGERMANE SUR LE CYCLOHEXÈNE

Catalyseur	Solvant	Température de réaction (°C)	Temps de réaction (h)	Rendement (%)
(PPh ₃) ₃ RhCl	ClCH ₂ -CH ₂ Cl	50	24	10
<i>cis</i> -(PPh ₃) ₂ PtCl ₂	ClCH ₂ -CH ₂ Cl	50	24	12
Néant	ClCH ₂ -CH ₂ Cl	60	72	0

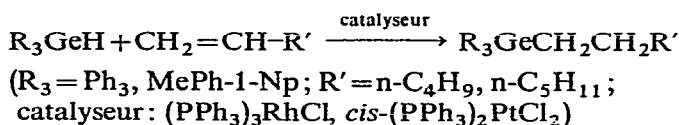
La disparition du triphénylgermane de départ est totale bien qu'on ne récupère qu'une faible quantité de produit d'arrivée. Dans ce cas également, la réaction d'addition est accompagnée de la formation de polymères.

(2) Étude des produits d'addition

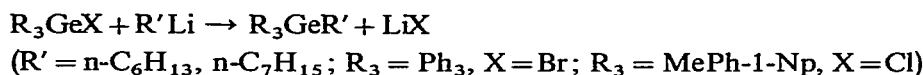
L'addition d'organogermanes du type R₃GeH sur des oléfines fonctionnellement substituées ou non, conduit à un produit d'addition avec fixation de l'atome de germanium en bout de chaîne³. Tout au plus, a-t-on signalé des traces de produit non linéaire dans l'addition sur l'acrylonitrile³.



Dans le cas de l'addition sur l'hexène-1 et l'heptène-1, nous avons vérifié qu'en présence des deux catalyseurs utilisés, nous n'obtenons que le produit de fixation de l'atome de germanium en bout de chaîne :



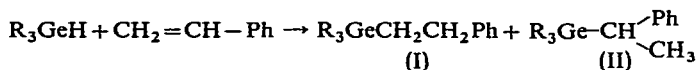
Le produit obtenu ne donne qu'un seul pic en chromatographie en phase vapeur et ses spectres IR et de résonance magnétique nucléaire sont en tous points identiques à ceux d'un échantillon préparé par action d'un organolithien sur le bromo ou le chlorogermane :



Dans le cas de l'addition sur le styrène, nous avons étudié l'addition de trois organogermanes : le triphénylgermane Ph₃GeH, le méthylphényl-1-naphtylgermane (MePh-1-NpGeH) et l'isopropylphényl-1-naphtylgermane (i-PrPh-1-NpGeH) en présence de trois catalyseurs : le chloro-tris(triphénylphosphine)rhodium, le *cis*-dichloro-bis(triphénylphosphine)platine et l'acide hexachloroplatinique hexahydraté. L'hydrogermylation du styrène nous a conduit à un mélange de deux isomères

TABLEAU 3

HYDROGERMYLATION DU STYRÈNE:



R_3GeH	Catalyseur	Température de réaction (°C)	Temps de réaction (h)	Rendement ^a (%)	(I) (%)	(II) (%)
Ph ₃ GeH	(PPh ₃) ₃ RhCl	50	10	75	94	6
Ph ₃ GeH	<i>cis</i> -(PPh ₃) ₂ PtCl ₂	50	24	52	89	11
Ph ₃ GeH	H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	20	6	60	70	30
MePh-1-NpGeH	(PPh ₃) ₃ RhCl	50	4	72	91	9
MePh-1-NpGeH	<i>cis</i> -(PPh ₃) ₂ PtCl ₂	50	8	53	90	10
<i>i</i> -PrPh-1-NpGeH	(PPh ₃) ₃ RhCl	50	48	49	87	13
<i>i</i> -PrPh-1-NpGeH	<i>cis</i> -(PPh ₃) ₃ PtCl ₂	50	96	39	79	21

^a Les rendements indiqués sont les rendements en produit pur isolé.

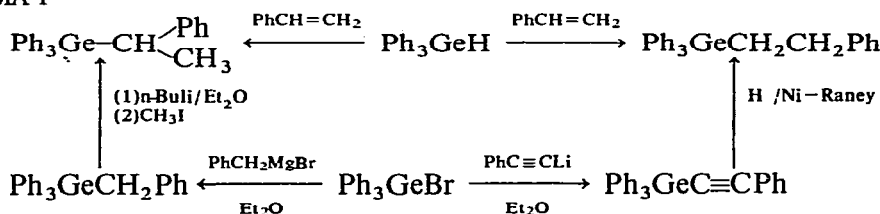
de position (I) et (II) et nous avons déterminé sa composition par chromatographie en phase gazeuse. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 3.

En présence de (PPh₃)₃RhCl et de *cis*-(PPh₃)₂PtCl₂, nous observons principalement la formation de (I). Le pourcentage de formation (II) est plus élevé lorsque l'on utilise un organogermane encombré comme l'isopropylphényl-1-naphtylgermane.

Dans le cas de la catalyse par l'acide hexachloroplatinique nous observons un rapport de 7/3 entre les isomères (I) et (II). L'addition du trichlorosilane sur le styrène en présence du même catalyseur donne les mêmes proportions entre les deux isomères¹⁴.

Les deux isomères (I) et (II) que nous avons mis en évidence ont été identifiés par voie chimique dans le cas du triphénylgermane. Les réactions d'identification sont résumées dans le Schéma 1 :

SCHÉMA 1



A partir du triphénylbromogermane, le phényléthynyllithium dans l'éther permet de préparer le triphényl(phényléthynyl)germane. L'hydrogenation catalytique de ce dernier sur nickel de Raney nous a conduit au triphényl(phényl-2-éthyl)germane.

Nous avons préparé le triphénylbenzylgermane à partir du triphénylbromogermane et du bromure de benzylmagnésium dans l'éther. La metallation du produit obtenu²¹ par le *n*-butyllithium puis l'action de l'iodure de méthyle permet d'atteindre le triphényl(phényl-1-éthyl)germane.

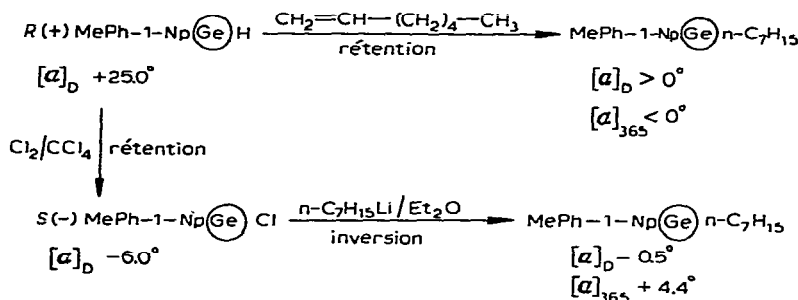
(3) *Stéréochimie au niveau de l'atome de germanium*

Nous avons tout d'abord étudié l'addition du $R(+)$ méthylphényl-1-naphtylgermane²² $[\alpha]_D + 25.0^\circ$ sur l'heptène-1, en présence de $(PPh_3)_3RhCl$ et du $cis-(PPh_3)_2PtCl_2$. L'addition de ce germane nous a permis d'isoler avec les deux catalyseurs utilisés, le méthyl-n-heptylphényl-1-naphtylgermane de rotation positive à 589 nm. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 4.

Le complexe du rhodium donne l'addition la plus stéréospécifique. En présence du catalyseur au platine, la rotation spécifique du produit d'arrivée est beaucoup plus faible.

La stéréochimie a été déterminé selon le Schéma 2 :

SCHÉMA 2



Le $R(+)$ méthylphényl-1-naphtylgermane, par chloration dans le tétrachlorure de carbone, conduit au $S(-)$ méthylphényl-1-naphtylchlorogermane de même configuration. Cette réaction est en effet connue pour se faire avec rétention complète de la configuration²².

Le traitement du chlorogermane- $S(-)$ par le n-heptyllithium dans l'éther nous conduit au méthyl-n-heptylphényl-1-naphtylgermane $[\alpha]_D - 0.5$. Il est raisonnable de penser que le n-heptyllithium dans l'éther réagit avec inversion de configuration sur le chlorogermane. Il a été en effet montré²³ que le méthyllithium et le n-butyl-lithium dans l'éther réagissent sur les chlorogermanes avec inversion de configuration, comportement identique à celui des lithiens saturés sur les chlorosilanes analogues²⁴.

Le méthyl-n-heptylphényl-1-naphtylgermane obtenu par cette voie est de configuration opposée à celle du même produit obtenu par addition du germane- $R(+)$ sur l'heptène-1. Nous pouvons donc en conclure que la réaction en présence des deux catalyseurs homogènes utilisés, a lieu avec prédominance de rétention de configuration.

Si nous supposons que la substitution du chlorogermane par le n-heptyllithium s'effectue avec une inversion totale de la configuration de l'atome de germanium, nous pouvons calculer la stéréospécificité de la réaction d'addition (cf. Tableau 4). Nous voyons que l'utilisation du catalyseur au rhodium conduit à environ 80% de rétention de configuration alors que le complexe du platine nous amène à un produit quasiment racémique.

La stéréochimie que nous avons observé est identique à celle rapportée par Sommer et ses collaborateurs lors de l'hydrosilation de l'octène-1 en présence de catalyseur platinés homogènes et hétérogènes¹⁹.

TABLEAU 4

ADDITION DE R(+)-MePh-1-NpGeH SUR L'HEPTÈNE-1

Catalyseur	Température de réaction (°C)	$[\alpha]_{589}$ (degrés)	$[\alpha]_{365}$ (degrés)	Stéréospécificité (% RN)
(PPh ₃) ₃ RhCl	50	+0.3	-2.7	81
cis-(PPh ₃) ₂ PtCl ₂	50	+0.1	-0.7	58
cis-(PPh ₃) ₂ PtCl ₂	20	+0.1	-0.3	54

L'addition des R(+)-méthyl et isopropylphényl-1-naphtylgermane^{22,25} sur le styrène nous a conduit à un mélange des isomères de position (I) et (II) dans les pourcentages indiqués précédemment. Les rotations spécifiques des huiles obtenues sont données dans le Tableau 5. Nous ne sommes pas parvenus à séparer les deux isomères.

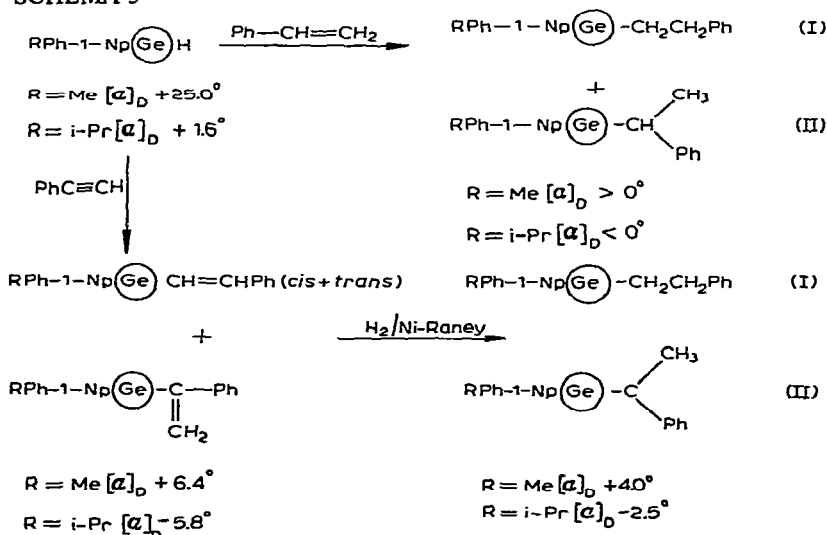
TABLEAU 5

ADDITION DE R₃Ge*H SUR LE STYRÈNE

R ₃ Ge*H	Catalyseur	$[\alpha]_D$ huile (I) + (II) (°)	Stéréochimie
MePh-1-NpGeH	(PPh ₃) ₃ RhCl	+8.3	Rétention
MePh-1-NpGeH	cis-(PPh ₃) ₂ PtCl ₂	+4.2	Rétention
i-PrPh-1-NpGeH	(PPh ₃) ₃ RhCl	-3.2	Rétention
i-PrPh-1-NpGeH	cis-(PPh ₃) ₂ PtCl ₂	-1.8	Rétention

La stéréochimie a été déterminée par comparaison aux produits obtenus lors de l'hydrogermylation du phénylacétylène selon le Schéma 3 :

SCHÉMA 3

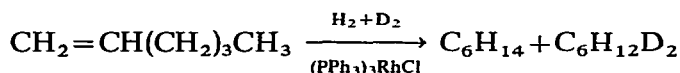


Nous avons montré^{26,27} en effet que la *cis* addition des germanes sur le phényl-acétylène a lieu avec rétention de configuration au niveau de l'atome de germanium. L'hydrogénation du mélange d' α -styrilgermane et de β -styrilgermane sur nickel de Raney conduit à un mélange de phényl-1-éthylgermane (II) et de phényl-2-éthylgermane (I), sans modification de la configuration de l'atome de germanium puisque la réaction n'intéresse pas ce dernier. Les rotations spécifiques du mélange ainsi obtenu sont de même signe que celles des mélanges obtenus par hydrogermylation du styrène. Les produits obtenus par les deux voies ont très probablement la même configuration.

Toutefois, la composition des mélanges n'étant pas identique, il n'est pas possible de conclure avec certitude. Nous pouvons cependant penser, comme dans le cas précédent que l'addition s'effectue avec rétention de configuration.

(4) Échange hydrogène-deutérium

Chalk et Harrod^{9,28} ont souligné la similitude entre l'hydrogénation catalytique et l'hydrosilation. L'utilisation du catalyseur de Wilkinson²⁹ $(PPh_3)_3RhCl$ pouvait toutefois laisser prévoir un comportement particulier. Comme l'a montré cet auteur²⁹ l'hydrogénation d'une oléfine par un mélange H_2-D_2 ne conduit qu'à des oléfines di- ou non-deutérées. Il n'a pas été décelé d'oléfine ayant incorporé un ou plus de deux deutérium :



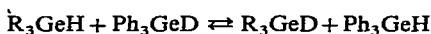
Ce résultat implique que la vitesse d'hydrogénation est plus grande que la vitesse d'échange.

Afin de voir s'il était possible d'observer des résultats analogues lors de l'hydrogermylation des oléfines, nous avons étudié les échanges hydrogène-deutérium en présence des catalyseurs d'hydrogermylation.

Un mélange équimoléculaire de $n-Bu_3GeH$ ou de $(p-CH_3Ph)_3GeH$ et de Ph_3GeD a donc été placé en présence de 1% en mole des trois catalyseurs, en solution dans le benzène- d_6 ou le deutérochloroforme. L'évolution de ces mélanges a été étudiée par RMN grâce aux protons $\geq Ge-H$.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 6.

TABLEAU 6



R_3GeH	$[Ph_3GeD]/$ $[R_3GeH]$ (initial)	Catalyseur	Temps de contact	Température (°C)	$[Ph_3GeH]/$ $[R_3GeH]$ (final)
$(p-CH_3Ph)_3GeH$	1.0	$(PPh_3)_3RhCl$	< 5 min	20	1.0
$(p-CH_3Ph)_3GeH$	1.0	<i>cis</i> - $(PPh_3)_2PtCl_2$	48 h	20	1.0
$(p-CH_3Ph)_3GeH$	1.0	$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$	30 min	20	1.0
$n-Bu_3GeH$	1.0	$(PPh_3)_3RhCl$	< 5 min		
$n-Bu_3GeH$	1.0	<i>cis</i> - $(PPh_3)_2PtCl_2$	24 h		
$n-Bu_3GeH$	1.0	$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$	15 min		

On observe deux comportements différents :

(1) Dans le cas de la catalyse par les complexes du platine l'échange a lieu à une vitesse plus grande que celle d'addition. Ces deux vitesses sont toutefois comparables.

(2) Avec $(PPh_3)_3RhCl$, l'échange est très rapide. Il est total en moins de 5 minutes à la température ambiante. Ceci est d'ailleurs confirmé par l'allure du spectre de RMN de $n-Bu_3GeH$. Le signal du proton lié au germanium ne présente plus de couplages lorsqu'on est en présence de 1,5% de $(PPh_3)_3RhCl$.

Pour les trois catalyseurs la vitesse d'échange est plus grande que la vitesse d'addition.

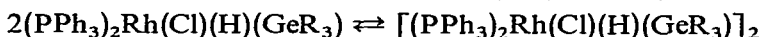
Notons que ces échanges s'effectuent avec rétention de configuration au niveau de l'atome de germanium. En effet, nous venons de voir qu'ils se produisent parallèlement aux réactions d'addition. Si ces échanges se produisaient avec inversion ou racémisation, l'addition de modèles asymétriques nous aurait conduit à des produits d'addition racémiques. La même stéréochimie a d'ailleurs été démontrée pour les échanges H-D en série organosiliciée¹⁹.

Pour expliquer les échanges $\equiv Si-H$, $\equiv Si-D$, des intermédiaires où deux molécules de silanes sont coordonnées sur le même métal catalyseur ont été envisagés^{30,31}.

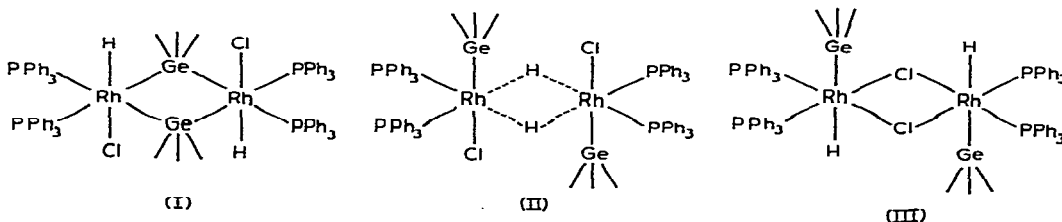
Toutefois, de tels intermédiaires font intervenir des degrés d'oxydation élevés du métal. Un échange résultant de collisions bimoléculaires comme l'ont proposé Wilkinson et coll.²⁹ semble plus probable. Ces auteurs ont étudié les échanges H-D d'un mélange H_2-D_2 en présence de $(PPh_3)_3RhCl$. Une étude cinétique leur a révélé un ordre 2 par rapport au catalyseur.

Dans notre cas, l'échange pourrait résulter de la rencontre de deux complexes du type $L_4M(H)(GeR_3)$ ($L = PPh_3$ ou Cl , $M = Pt$ ou Rh).

La vitesse d'échange rapide observés dans le cas du rhodium pourrait être expliquée par la tendance de ce dernier à former un dimère :



L'addition oxydante du germane sur le rhodium conduit comme l'ont montré Glockling et coll.³² à un complexe pentacoordonné du rhodium(III). Ce dernier serait en équilibre avec un dimère pour lequel on peut envisager trois structures :



Dans la structure (I) les atomes de germanium assurent, grâce à une extension de valence, la liaison entre les deux atomes de métal. Une structure (II) où cette liaison est assurée par les atomes d'hydrogène peut être également envisagée. Dans le cas de ces deux structures, on conçoit aisément que la formation puis la décomposition de ce dimère peut provoquer l'échange. L'existence d'un équilibre rapide entre le

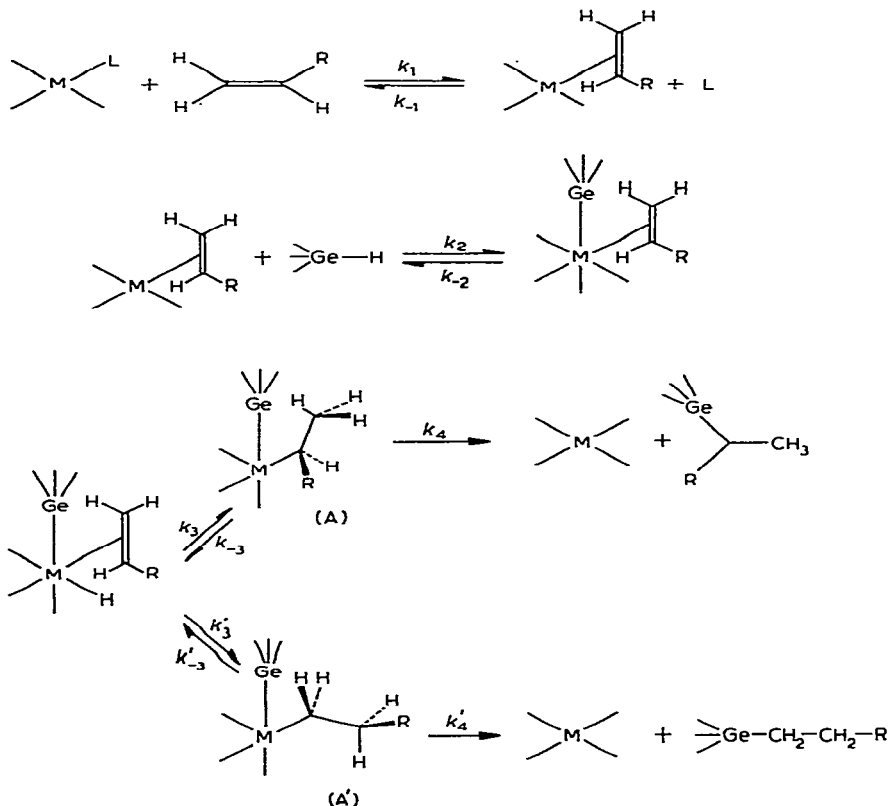
monomère et le dimère pourrait rendre compte de l'échange rapide observé.

La structure (III) est analogue à celle proposée par Wilkinson²⁹ pour le dimère hydrogéné du rhodium. Pour expliquer l'échange si l'on suppose cette structure, il faut envisager plusieurs étapes.

Dans l'état actuel, il est difficile de choisir entre ces trois hypothèses pour expliquer l'échange rapide observé avec $(PPh_3)_3RhCl$.

(5) Mécanisme

Un mécanisme voisin de celui proposé par Chalk et Harrod⁹ selon le schéma ci-dessous permet de rendre compte de nos résultats :



Dans la première étape, la coordination de l'oléfine s'effectue par déplacement d'un ligand. L'addition oxydante du germane conduit ensuite à un complexe hexacoordonné, dans lequel le germane et oléfine sont coordonnés en position *cis*.

La migration de l'ion hydrure peut s'effectuer sur l'un ou l'autre des carbones de l'oléfine et conduire aux deux complexes (A) et (A') qui peuvent donner naissance respectivement aux isomères de position (II) et (I).

Il est également possible d'envisager la migration de l'atome de germanium en premier. Nous serions conduits aux mêmes produits que précédemment. Du fait de la grande réactivité des hydrures métalliques il est plus raisonnable d'envisager la migration de l'ion hydrure en premier. Un tel mécanisme nous permet de rendre

compte de l'obtention de produits d'addition α et β et de la rétention de configuration observés.

Toutefois la possibilité d'une addition concertée de l'atome de germanium et de l'atome d'hydrogène n'est pas à exclure. Chalk³³ pense qu'en effet, dans le cas particulier du catalyseur de Wilkinson, il est possible d'envisager un tel mécanisme. L'isomérisation qui accompagne généralement l'hydrosilation a été attribuée à un hydrure de métal de transition intermédiaire. Si l'addition est de type concertée on ne doit attendre aucune isomérisation. Chalk a en effet pu montrer³³, que le complexe du rhodium ne donne qu'une faible isomérisation.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrographe Perkin-Elmer 257; les spectres de RMN sur un appareil Varian A-60 dans le tétrachlorure de carbone (sauf indications contraires). Les déplacements sont notés en ppm par rapport au TMS.

Les analyses chromatographiques ont été effectuées sur un appareil Girdel 75 FH 2 équipé d'une colonne capillaire d'OV 17 de 20 mètres de long et de 0.5 mm de diamètre. Le gaz vecteur est l'azote et l'appareil est muni d'un détecteur à ionisation de flamme. La pression du gaz vecteur à l'entrée de la colonne est de 0.3 bar et la température du four a été fixée à 250°.

(1) Préparation des organogermanes

(a) Tri-n-butyl- et triphényl-germane

La synthèse de ces deux produits a été effectuée de la même manière en trois étapes.

Tétra-n-butyl- et tétraphényl-germanes. Nous les avons préparés à partir du tétrachlorure de germanium, par action du bromure de n-butylmagnésien et du bromure de phénylmagnésien suivant la méthode de Glockling et Hooton³⁴.

Tri-n-butyl- et triphényl-bromogermanes. Ces composés ont été obtenus à partir des précédents par coupure au brome d'une liaison Ge-C selon la méthode de Johnson et Harris³⁵.

Tri-n-butyl- et triphényl-germanes. Ils ont été préparés à partir des bromogermanes correspondants par réduction avec l'aluminohydrure de lithium. La méthode est celle décrite par Finholt et coll.³⁶.

(b) Méthylphényl-1-naphtylgermane

La synthèse de ce composé racémique ainsi que son dédoublement a été effectué suivant la méthode décrite par Brook et Peddle²².

(c) Isopropylphényl-1-naphtylgermane

Il a été obtenu et dédoublé par une méthode analogue à la précédente, mise au point dans notre laboratoire²⁵.

(2) Complexes des métaux de transition

(a) Complexes du cuivre

Les iodo-triéthylphosphite-et-triphénylphosphine-cuivre ont été préparés à

partir d'iodure cuivreux comme l'indiquent Arbuzov et Nishizawa³⁷.

(b) *Dichloro-1,2-bis(diphénylphosphinoéthane)nickel*

Il a été obtenu selon la méthode décrite par Booth et Chatt³⁸.

(c) *Autres complexes*

Les complexes des métaux de transition suivants : $(\text{Acac})_2\text{Ni}$, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$, $(\text{PPh})_3\text{RhCl}$, *cis* $(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}_2$, $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$, $(\text{PPh}_3)_3\text{RuCl}_2$ sont des composés commerciaux et nous ont été fournis par Strem Chemical Inc.

(3) *Réactions d'addition*

Toutes les additions ont été effectuées dans les mêmes conditions quel que soit le germane et le catalyseur utilisés. Le germane a été placé en présence de l'oléfine et de 1% en mole de catalyseur.

(a) *Hexène-1*

Catalyse par $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$. 915 mg (3 mM) de triphénylgermane et 27.7 mg ($3 \cdot 10^{-2}$ mM) de chloro-tris(triphénylphosphine)rhodium sont mis en solution dans 5 ml de dichloro-1,2 éthane. On ajoute alors 1.51 g (18 mM) d'hexène-1 dilué dans 5 ml du solvant précédent. Le mélange est porté à 50° pendant 8 h. L'évolution de la réaction est suivie par chromatographie sur couche mince (support : gel de silice ; éluant : pentane-benzène 9/1). Le solvant est ensuite éliminé sous vide et le résidu est chromatographié sur une colonne contenant 50 g d'alumine neutre en éluant par un mélange pentane-benzène 9/1. On récupère ainsi 695 mg de triphényl-n-hexylgermane. Rdt. : 60% ; F = 74-75° ; RMN : un massif de $\delta = 7.1-7.7$ ppm, $I^* = 15(3 \times \text{C}_6\text{H}_5)$, et un massif de $\delta = 0.7-1.7$ ppm, $I = 13(\text{C}_6\text{H}_{13})$. (Trouvé : C, 74.05 ; H, 7.12 ; Ge, 18.34. $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{Ge}$ calc. : C, 74.09 ; H, 7.25 ; Ge, 18.66%).

La même réaction conduite à la température ambiante nous a conduit après 10 jours à un rendement de 48% en produit d'addition.

*Catalyse par le *cis*- $(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}_2$.* La même technique que précédemment nous a permis d'isoler 790 mg de triphényl-n-hexylgermane. Rdt. : 68% ; F = 74-76° ; même spectre RMN. (Trouvé : C, 73.97 ; H, 7.34 ; Ge, 18.79. $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{Ge}$ calc. : C, 74.09 ; H, 7.25 ; Ge, 18.66%.)

À la température ambiante au bout de 7 jours, le rendement n'est que de 51%.

Autres catalyseurs. En présence de tous les autres complexes des métaux de transition utilisés, la technique est la même que précédemment. Les conditions de réaction (solvant, température, temps de réaction) ainsi que les rendements obtenus, sont indiqués dans le Tableau 1. Les triphényl-n-hexyl germanes isolés ont des points de fusion et des spectres de RMN identiques aux précédents.

Addition thermique. Comme précédemment $3 \cdot 10^{-3}$ mole de triphénylgermane et $18 \cdot 10^{-3}$ mole d'hexène-1 en solution dans 10 cm³ de dichloro-1-2 éthane sont portés à 60° pendant deux jours. Le solvant est évaporé et le résidu chromatographié sur alumine neutre. On isole ainsi 650 mg de triphényl-n-hexylgermane (Rdt. : 56%) ayant les mêmes caractéristiques physiques que précédemment.

* $I =$ intensité.

A la température ambiante, il n'y a pas de réaction et le produit de départ est récupéré au bout de 30 jours.

(b) *Heptène-1*

Les additions ont été effectuées d'une manière analogue à celle sur l'hexène-1.

Triphénylgermane. On isole le triphényl-n-heptylgermane comme dans le cas précédent. $F = 58-60^\circ$; RMN: un massif de $\delta = 7.1-7.7$ ppm, $I = 1$ (aromatique), et un massif de $\delta = 0.7-1.7$ ppm $I = 1$ (C_7H_{15}). (Trouvé: C, 74.19; H, 7.55; Ge, 18.07. $C_{25}H_{30}Ge$ calc.: C, 74.49; H, 7.50; Ge, 18.01%.)

Méthylphényl-1-naphtylgermane. La technique précédente nous permet d'isoler une huile visqueuse. RMN: un massif $\delta = 7.1-8.0$ ppm (Ph, 1-Np), un massif de $\delta = 0.7-1.7$ (aliphatiques), et un signal fin $\delta = 0.8$ ppm ($-CH_3$). (Trouvé: C, 73.85; H, 7.69; Ge, 18.71. $C_{24}H_{28}Ge$ calc.: C, 73.70; H, 7.73; Ge, 18.56%.)

(c) *Cyclohexène*

3 mM de germane, 39 mM de cyclohexène et $3 \cdot 10^{-2}$ mM de catalyseur dans 10 ml de dichloro-1,2 éthane sont portés à 50° pendant 24 h. Le solvant est alors chassé sous vide et le résidu est chromatographié sur une plaque de gel de silice (éluant: pentane-benzène 9/1). Le triphényl cyclohexylgermane ainsi isolé a des caractéristiques physiques analogues à celle précédemment décrite (cf. réf. 7).

En l'absence de catalyseur, en utilisant la même technique nous n'avons pas obtenu de produit d'addition.

(d) *Styrène*

Les additions ont été effectuées d'une manière analogue quel que soit le germane et le catalyseur utilisé selon la technique décrite ci-dessous:

Méthode générale. 3 mM (1 eq.) de germane, 3 mM (1 eq.) de styrène et $3 \cdot 10^{-2}$ mM (10^{-2} équivalent) de catalyseur en solution dans 10 ml de dichloroéthane sont portés à 50° . L'évolution de la réaction est suivie par chromatographie sur couche mince (gel de silice, benzène-pentane 1/9). Lorsque la disparition du germane de départ est totale, le solvant est éliminé sous pression réduite et le résidu visqueux est purifié par chromatographie sur plaque (support: gel de silice, éluant; pentane-benzène 9/1). Les produits d'addition ainsi récupérés ont été analysés en chromatographie en phase gazeuse.

Triphénylgermane. En utilisant la technique précédente, on obtient un liquide visqueux incolore qui cristallise en masse. L'analyse quantitative CPV a été effectuée sur le liquide avant cristallisation.

$(PPh_3)_3RhCl$ catalyseur. Rdt.: 75%; $F = 145-147^\circ$; RMN: un massif de $\delta = 7.0-7.8$ ppm, $I = 20$ (aromatiques), deux multiplets: $\beta \approx 1.8$ ppm, $I = 2$, et $\delta = 2.8$ ppm, $I = 2$ ($-CH_2-CH_2-$). Ce spectre est en accord avec la présence prédominante de l'isomère (I) dans le mélange. La CPV nous indique une composition de 94% d'isomère (I) et de 6% d'isomère (II). (Trouvé: C, 76.42; H, 5.95; Ge, 17.59. $C_{26}H_{24}Ge$ calc.: C, 76.34; H, 5.91; Ge, 17.75%.)

cis-(PPh₃)₂PtCl₂ catalyseur. Rdt.: 52%; $F = 145-147^\circ$. Spectre de RMN identique au précédent, plus deux doublets $\delta = 1.6$ ppm ($-CH_3$) et $\delta = 3.2$ ppm ($-CH$) d'intensité négligeable. La CPV nous donne une composition de 89% (I) et de 11% (II) dans le mélange.

$H_2PtCl_6 \cdot 6 H_2O$ catalyseur. Rdt.: 60%; F = 138–142°. RMN: un massif de $\delta = 7.0\text{--}7.8$ ppm, $I = 20$ (aromatiques), deux multiplets $\delta = 1.8$ et 2.8 ppm, $I = 3$ ($-CH_2-CH_2-$), et deux doublets, $\delta = 1.6$ ppm, $I = 0.7$ ($-CH_3$) et $\delta = 3.2$ ppm, $I = 0.3$, ($-CH$) (constante de couplage: 7 Hz).

Ce résultat est en accord avec les résultats de l'analyse chromatographique: 70% d'isomère (I) et 30% d'isomère (II).

Méthylphényl-1-naphtylgermane. Le traitement précédent nous conduit à une huile visqueuse incolore.

$(PPh_3)_3RhCl$ catalyseur. Rdt.: 72% RMN: un massif de $\delta = 7.0\text{--}8.1$ ppm, $I = 17$ (aromatiques), un signal fin $\delta = 0.9$ ppm, $I = 3$ ($-CH_3$), et deux multiplets $\delta \approx 1.8$ et 2.8 ppm, $I = 4$ ($-CH_2-CH_2-$). La chromatographie en phase vapeur indique un mélange constitué de 91% de l'isomère (I) et 9% de l'isomère (II). (Trouvé: C, 75.70; H, 6.16; Ge, 17.89. $C_{25}H_{24}Ge$ calc.: C, 75.62; H, 6.09; Ge, 18.28%).

cis- $(PPh_3)_2PtCl_2$ catalyseur. Rdt.: 53%. Spectre de RMN identique au précédent. Par CPV la constitution du mélange se révèle être de 90% de l'isomère (I) et 10% de l'isomère (II).

Isopropylphényl-1-naphtylgermane. Comme précédemment le produit est une huile visqueuse.

$(PPh_3)_3RhCl$ catalyseur. Rdt.: 49%; RMN: un massif de $\delta = 7.0\text{--}8.1$ ppm, $I = 17$ (aromatiques), un multiplet $\delta \approx 2.85$ ppm, $I = 2$ ($-CH_2-$), un massif $\delta \approx 1.25$ ppm (méthyles). Par CPV on obtient: 87% de l'isomère (I) et 13% de l'isomère (II). (Trouvé: C, 76.52; H, 6.59; Ge, 16.85. $C_{27}H_{28}Ge$ calc.: C, 76.28; H, 6.64; Ge, 17.08%).

cis- $(PPh_3)_2PtCl_2$ catalyseur. Rdt.: 39%; même spectre de RMN que le précédent. Analyse CPV: 79% de l'isomère (I) et 21% de l'isomère (II).

(4) Produits de références

(a) Triphényl-*n*-hexylgermane

À 7.7 g (0.02 mole) de triphénylbromogermane dans 50 ml de benzène anhydre, on ajoute à 0°, 0.03 mole de *n*-hexyllithium en solution 0.07 M dans l'éther. La réaction est totale dès la fin de l'addition. Le mélange est hydrolysé, puis la phase aqueuse extraite à l'éther. Le solvant est éliminé et le produit purifié par recristallisation dans le pentane. On récupère ainsi 7.08 g de triphényl-*n*-hexylgermane. F = 74–75° (Rdt.: 91%). (Trouvé: C, 73.88; H, 7.17; Ge, 18.89. $C_{24}H_{28}Ge$ calc.: C, 74.09; H, 7.25; Ge, 18.66%).

(b) Triphényl-*n*-heptylgermane

Il a été préparé comme le triphényl-*n*-hexylgermane. Rdt.: 87%; F = 59–60° (Trouvé: C, 74.00; H, 7.61; Ge, 18.07. $C_{25}H_{30}Ge$ calc.: C, 74.49; H, 7.50; Ge, 18.01%).

(c) Triphényl(phényl-2-éthyl)germane

Triphényl(phényléthynyl)germane. À 7.5 g de triphénylbromogermane (19.5 mM) en solution dans 50 ml de benzène anhydre, on ajoute lentement 24 mM de phényléthynyllithium en solution 1.2 M dans l'éther. La réaction est totale dès la fin de l'addition. Après hydrolyse, extraction à l'éther, séchage et distillation du solvant, le produit est recristallisé dans l'éther de pétrole. On récupère 6.5 g de triphényl(phényléthynyl)germane. Rdt.: 82%; F = 99°; IR: $\nu(C\equiv C) = 2170\text{ cm}^{-1}$. (Trouvé: C, 76.91;

H, 5.05; Ge, 17.65. $C_{26}H_{20}Ge$ calc.: C, 77.10; H, 4.98; Ge, 17.92%.)

Hydrogenation sur Ni-Raney. 50 mg de nickel de Raney et 5 ml de cyclohexane sont agités pendant 10 min sous une atmosphère d'hydrogène pur. On introduit ensuite 405 mg (1 mM) de triphényl(phényléthynyl)germane dissout dans 3 ml de cyclohexane. Après 24 h d'agitation sous atmosphère d'hydrogène pur à la pression atmosphérique et à la température ambiante on constate une absorption d'hydrogène de 44 ml (100% du volume théorique). Après filtration et élimination du solvant on récupère 320 mg de triphényl(phényl-2-éthylgermane) qui sont recristallisés dans le pentane. Rdt.: 80%; F = 146–147°; RMN: un massif de $\delta = 7.0\text{--}7.8$ ppm (Ph), et deux multiplets $\delta = 1.8$ ppm et $\delta = 2.8$ ppm. (Trouvé: C, 76.51; H, 5.99; Ge, 17.42. $C_{26}H_{24}Ge$ calc.: C, 76.34; H, 5.91; Ge, 17.75%.)

(d) *Triphényl (phényl-1-éthyl) germane*

Triphénylbenzylgermane. À 3.84 g (10 mM) de triphénylbromogermane en solution dans 20 ml de toluène anhydre, on ajoute goutte à goutte 20 mM de bromure de benzylmagnésium en solution 1.1 M dans l'éther. Après addition le mélange est porté 2 h au reflux. On effectue ensuite les hydrolyse, lavage, extraction et séchage habituels et enfin le solvant est éliminé sous pression réduite. Le produit obtenu est purifié par recristallisation dans l'éther de pétrole. On obtient 3.1 g de triphénylbenzylgermane. Rdt.: 78%; F = 83–84°; RMN: un massif de $\delta = 7.1\text{--}7.6$ ppm, $I = 15$ ($3 \times C_6H_5$), un massif de $\delta = 6.7\text{--}7.1$ ppm, $I = 5$ ($-CH_2-C_6H_5$), et un singulet $\delta = 2.9$ ppm, $I = 2$ ($-CH_2-$). (Trouvé: C, 76.17; H, 5.68; Ge, 18.10. $C_{25}H_{22}Ge$ calc.: C, 76.01; H, 5.61; Ge, 18.34%.)

Métallation et action de l'iodure de méthyle. La métallation a été effectuée par une méthode analogue à celle décrite par Gilman et coll.²¹.

A 5 mM (1.875 g) de triphénylbenzylgermane en solution dans 25 ml d'éther anhydre, on ajoute 27.5 mM de n-butyllithium en solution 1.1 M dans l'éther. L'addition est faite goutte à goutte sous atmosphère d'azote sec. Après addition, on porte le mélange au reflux de l'éther pendant 24 h. La solution est alors jaune orangée.

Après refroidissement à 0°, on ajoute 33 mM d'iodure de méthyle dilué dans 23 ml d'éther et on laisse le mélange pendant une dizaine d'heures à la température ambiante. On effectue ensuite, hydrolyse, extraction à l'éther, lavage au thiosulfate de sodium puis à l'eau, séchage sur sulfate de sodium sec et enfin on chasse le solvant. Le produit que l'on récupère cristallise et une analyse en chromatographie en phase gazeuse (colonne capillaire d'O.V. 17 de 20 mètres) nous montre qu'il est constitué d'un mélange de 40% de triphényl(phényl-1-éthyl)germane attendu et de 60% de produit de départ. Après 3 cristallisations fractionnées dans le pentane, on isole des cristaux contenant 50% du produit attendu et 50% du produit de départ. Nous n'avons pas pu séparer le triphényl(phényl-1-éthyl)germane du mélange. Toutefois le spectre de RMN de ce dernier est en parfait accord avec la composition que nous lui attribuons. RMN un massif de $\delta = 6.8\text{--}7.1$ ppm, $I = 5$ ($-CH_2-C_6H_5$), un singulet $\delta = 2.9$ ppm, $I = 1$ (50% $-CH_2-$), et deux doublets ($J = 7$ cps) $\delta = 1.6$ ppm, $I = 1.5$ (50% $-CH_3$), et $\delta = 3.2$ ppm, $I = 0.5$ (50% $-CH-$).

(5) *Addition de modèles asymétriques*

(a) *Heptène-1*

(PPh_3)₃RhCl catalyseur. 293 mg (1 mM) de méthylphényl-1-naphtylgermane

$[\alpha]_D = +25.0^\circ$, 1.17 g (12 mM) d'heptène-1 et 9.2 mg (10^{-2} mM) de chloro-tris(triphénylphosphine) rhodium dans 5 ml de dichloro-1,2-éthane, sont maintenus à une température ne dépassant pas 50° pendant 20 h. Le solvant est ensuite éliminé sous vide et le résidu est chromatographié sur une colonne d'alumine neutre (éluant : pentane-benzène 9/1). On récupère en premier à la sortie de la colonne 254 mg. Rdt. : 65%. Rotations spécifiques mesurées à 20° dans le cyclohexane à une concentration de 129.16 mg/ml : $+0.3^\circ$ à 589 nm, $+0.3^\circ$ à 578 nm, $+0.3^\circ$ à 546 nm, $+0.1^\circ$ à 436 nm, -2.7° à 365 nm.

cis-(PPh₃)₂PtCl₂ catalyseur. On procède comme dans le cas précédent. Le rendement obtenu ici est de 63%. Les rotations spécifiques de l'huile brute récupérée à la sortie de la colonne sont de : $+0.1^\circ$ à 589 nm, $+0.1^\circ$ à 578 nm, $+0.1^\circ$ à 546 nm, -0.1° à 436 nm et -0.7° à 365 nm ($c=22.05$ mg/ml dans le cyclohexane à 20°).

La même réaction à la température ambiante nous permet d'isoler une huile de rotations spécifiques : $+0.1^\circ$ à 589 nm, $+0.1^\circ$ à 578 nm, $+0.1^\circ$ à 546 nm, 0.0° à 436 nm et -0.3° à 365 nm ($c=47.7$ mg/ml dans le cyclohexane).

(b) Styène

Méthylphényl-1-naphtylgermane. (PPh₃)₃RhCl catalyseur. 439.5 mg (1.5 mM) de méthylphényl-1-naphtylgermane $[\alpha]_D +25.0^\circ$ 166 mg (1.5 mM) de styrène et 13.9 mg ($1.5 \cdot 10^{-2}$ mM) de chloro-tris(triphénylphosphine)rhodium dans 5 ml de dichloro-1,2-éthane sont maintenus à 50° pendant 4 h. Par chromatographie sur couche mince, on isole 430 mg d'une huile visqueuse. (Rdt. : 72%. Cette huile contient un mélange des isomères (I) et (II). $[\alpha]_D +8.3^\circ$ ($c=11.66$ mg/ml dans le cyclohexane).

cis-(PPh₃)₂PtCl₂ catalyseur. La technique précédente nous conduit à une huile contenant le mélange d'isomères. $[\alpha]_D +4.2^\circ$ ($c=15.30$ mg/ml dans le cyclohexane).

Isopropylphényl-1-naphtylgermane. (PPh₃)₃RhCl catalyseur. 481 mg (1.5 mM) d'isopropylphényl-1-naphtylgermane $[\alpha]_D +1.6^\circ$, 166 mg (1.5 mM) de styrène et 13.9 mg ($1.5 \cdot 10^{-2}$ mM) de chloro-tris(triphénylphosphine)rhodium sont placés en solution dans 5 ml de dichloro-1,2-éthane et maintenus à 50° pendant 3 jours. Après purification par chromatographie sur couche mince (gel de silice, benzène-pentane 1/9), on récupère 380 mg d'une huile visqueuse. Rdt. : 60%. $[\alpha]_D -3.2^\circ$ ($c=11.85$ mg/ml dans le cyclohexane).

cis-(PPh₃)₂PtCl₂ catalyseur. En procédant comme ci-dessus on obtient après 48 h à 50° une huile visqueuse contenant le mélange des isomères (I) et (II) $[\alpha]_D -1.8^\circ$ ($c=21.58$ mg/ml dans le cyclohexane).

(6) Produits de référence de stéréochimie connue

(a) Chlorogermanes

Ils sont préparés et mis en réaction aussitôt.

Méthylphényl-1-naphtylchlorogermane. Ce chlorogermane asymétrique a été obtenu selon la méthode de Brook et Peddle²².

Isopropylphényl-1-naphtylchlorogermane. Il a été préparé d'une manière analogue au précédent selon une méthode mise au point dans notre laboratoire²⁵.

(b) Méthyl-n-heptylphényl-1-naphtylgermane

A une solution de 328 mg (1 mM) de méthylphényl-1-naphtylchlorogermane

($[\alpha]_D - 6.0^\circ$ dans le benzène) dans 5 ml de benzène anhydre et placée sous atmosphère d'azote à 0° , on ajoute 24 mM de n-heptyllithium en solution 0.8 M dans l'éther. Le mélange est abandonné 5 min à la température ambiante puis hydrolysé par un mélange glace et acide chlorhydrique. Après extraction à l'éther, le solvant est éliminé. Le produit obtenu est purifié par passage rapide sur alumine neutre. L'huile obtenue (Rdt. 85%) a pour rotations spécifiques: -0.5° à 589 nm, -0.5° à 578 nm, -0.5 à 546 nm, $+0.1$ à 436 nm et $+4.4^\circ$ à 365 nm ($c=47.73$ mg/ml dans le cyclohexane).

(c) *Hydrogenation des styrylgermanes*

Composés de la série méthyle. 310 mg (0.785 mM) d'un mélange d'isomères provenant de l'addition du méthylphénylnaphtylgermane sur le phénylacétylène ($[\alpha]_D = +6.4$) contenant 89% de (I), 8% de (II) et 3% de (III) (cf. refs. 26, 27) sont placés avec 50 mg de nickel de Raney dans 7 ml de cyclohexane. Le mélange est agité sous atmosphère d'hydrogène pur, à la pression atmosphérique et à la température ambiante, pendant 12 h. Après absorption de 18 ml d'hydrogène, on filtre et on chasse le solvant. Le produit obtenu est ensuite purifié par chromatographie sur couche mince (support: gel de silice, éluant: pentane-benzène 9/1). On récupère 290 mg (Rdt. 94%) de produit hydrogéné. Par CPV on note la présence de 98% de l'isomère (I) et 2% de l'isomère (II). Les rotations spécifiques du mélange sont de: $+4.0^\circ$ à 589 nm, $+4.3^\circ$ à 578 nm, $+4.3^\circ$ à 546 nm, $+6.5^\circ$ à 436 nm et $+5.0^\circ$ à 365 nm ($c = 14.50$ mg/ml dans le cyclohexane).

Composés de la série isopropyle. La technique est la même que ci-dessus pour un mélange de: 70% de l'isomère (I), 24% de (II) et 6% de (III) (cf. réf. 26, 27).

L'huile obtenue après hydrogénation est constituée de 95% de l'isomère (I) et 5% de l'isomère (II). Les rotations spécifiques du mélange sont les suivantes: -2.5° à 589 nm, -2.8° à 578 nm, -3.2° à 546 nm, -6.9° à 436 nm et -11.4° à 365 nm ($c=9.08$ mg/ml dans le cyclohexane).

(7) *Échanges hydrogène-deuterium*

Ils ont été étudiés sur deux modèles: le tri-n-butylgermane et le tri-p-tolylgermane, avec le triphénylgermane deutéré.

$0.15 \cdot 10^{-3}$ mole de germane, $0.15 \cdot 10^{-3}$ mole de germane deutéré et $0.3 \cdot 10^{-5}$ mole de catalyseur en solution dans 1 ml de benzène- d_6 (dans le cas de $(PPh_3)_3RhCl$) ou de deutérochloroforme (pour les deux autres catalyseurs) sont placés dans un tube RMN. Les intensités relatives des signaux donnés par les protons liés au germanium ont été mesurées à divers intervalles de temps jusqu'à ce que l'on n'observe plus de variations.

REMERCIEMENTS

Nous remercions la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique pour l'aide financière qu'elle a apporté à la réalisation de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 L. H. Sommer, E. W. Pieturza et F. C. Whitmore, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1947) 188.
- 2 A. K. Fischer, R. C. West et E. G. Rochow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 5878.

- 3 J. Satgé, *Ann. Chim.*, 6 (1961) 519.
- 4 R. Fuchs et H. Gilman, *J. Org. Chem.*, 22 (1957) 1009.
H. Gilman et C. W. Gerow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 342.
- 5 M. Lesbre et J. Satgé, *C.R. Acad. Sci.*, 247 (1958) 471.
- 6 M. Lesbre, J. Satgé et M. Massol, *C.R. Acad. Sci.*, 256 (1963) 1548; *ibid.*, 257 (1963) 2665; *ibid.*, 258 (1964) 2842.
- 7 M. C. Henry et M. F. Downey, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 2299.
- 8 M. Lesbre et J. Satgé, *C.R. Acad. Sci.*, 250 (1960) 2220.
- 9 A. J. Chalk et J. F. Harrod, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 16.
- 10 F. de Charentenay, J. A. Osborn et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A*, (1968) 787.
- 11 R. N. Haszeldine, R. V. Parish et D. J. Parry, *J. Chem. Soc., A*, (1969) 683.
- 12 N. A. Kuz'nina, E. Ts Chukoskaya et R. Kh. Freidlina, *Izv. Akad. Nauk SSSR Engl. Transl.*, (1967) 1272.
- 13 N. J. Archer, R. N. Haszeldine et R. V. Parish, *Chem. Commun.*, (1971) 524.
- 14 E. W. Bennett et P. J. Orenski, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) 137.
- 15 S. Takahashi, T. Shibano, H. Kojima et H. Hagihara, *Organometal. Chem. Syn.*, 1 (1970/1971) 193.
- 16 M. Hara, K. Ohno et J. Tsuji, *Chem. Commun.*, (1971) 247.
- 17 R. H. Fish et H. G. Kuivila, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 2445.
- 18 M. Massol, J. Satgé et M. Lesbre, *J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) 25.
- 19 L. H. Sommer, J. E. Lyons et H. Fujimoto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 7051.
- 20 A. G. Brook, K. H. Pannell et D. J. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 4375.
- 21 H. Gilman et H. Hartzfeld, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73 (1951) 5878.
- 22 A. G. Brook et G. J. D. Peddle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1869.
- 23 C. Eaborn, R. E. E. Hill et P. Simpson, *Chem. Commun.*, (1968) 1077.
- 24 R. Corriu et G. Royo, *Tetrahedron*, 27 (1971) 4289.
- 25 F. Carre et R. Corriu, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 395.
- 26 R. J. P. Corriu et J. J. E. Moreau, *Chem. Commun.*, (1971) 812.
- 27 R. J. P. Corriu et J. J. E. Moreau, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) 73.
- 28 A. J. Chalk et J. F. Harrod, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 1640.
- 29 J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A*, (1966) 1711.
- 30 A. J. Chalk et J. F. Harrod, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 1646.
- 31 J. L. Speier et J. A. Webster, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 874.
J. W. Ryan et J. L. Speier, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 895.
- 32 F. Glockling et G. C. Hill, *J. Chem. Soc., A*, (1971) 2137.
- 33 A. J. Chalk, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 207.
- 34 F. Glockling et K. A. Hooton, *J. Chem. Soc.*, (1962) 3509.
- 35 O. H. Johnson et D. M. Harris, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72 (1950) 5564.
- 36 A. E. Finholt, A. C. Bond, K. E. Wilzbach et H. I. Schlesinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1947) 2692.
- 37 A. Arbuzov, *Ber.*, 38 (1905) 1171; Y. Nishizawa, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 34 (1961) 1170.
- 38 G. Booth et J. Chatt, *J. Chem. Soc.*, (1965) 3238.

J. Organometal. Chem., 40 (1972)