

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

II. HYDROGERMYLATION DES ACÉTYLÉNIQUES*

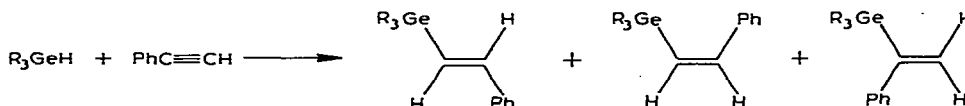
ROBERT J. P. CORRIU et JOËL J. E. MOREAU**

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 stereochemistry of homogeneous catalysed hydrogermylation of an acetylenic compound is studied. Addition reactions between organogermanes and phenylacetylene result in the formation of a mixture of three identified adducts.



The isomerisation reaction in the presence of hydrogermylation catalysts is very slow compared to the rate of addition. The relative percents of the three isomers depend on the catalyst, the organogermane, the ratio $[\text{PhC}\equiv\text{CH}]/[\text{R}_3\text{GeH}]$ and the catalyst concentration.

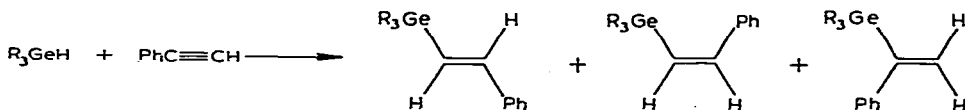
The *cis*-addition on phenylacetylene occurs with retention of configuration at the germanium atom.

In the absence of catalyst or initiator, the thermal hydrogermylation leads to a mixture of adducts, but this addition is probably *trans*, because in this case, isomerisation is simultaneous with hydrogermylation. Radical addition also proceeds with retention of configuration at the germanium atom.

In order to explain all data, a competition between intra- and inter-molecular mechanisms is suggested.

RÉSUMÉ

La stéréochimie de l'hydrogermylation d'un acétylénique en présence de trois catalyseurs homogènes a été étudiée. L'addition d'organogermanes sur le phénylacétylène conduit à un mélange de trois produits d'addition:



* Pour une communication préliminaire, voir réf. 1.

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

Au cours de la réaction l'isomérisation reste négligeable. Les isomères obtenus sont donc produits par la réaction et ne résultent pas d'une interconversion entre eux. Les pourcentages relatifs de ces isomères dépendent du catalyseur, de l'organogermane, du rapport $[\text{PhC}\equiv\text{CH}]/[\text{R}_3\text{GeH}]$ et de la concentration en catalyseur.

La *cis*-addition s'effectue avec prédominance de rétention de configuration au niveau de l'atome de germanium.

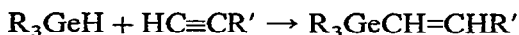
En l'absence de catalyseur ou d'initiateurs, l'hydrogermylation thermique radicalaire conduit à des mélanges d'isomères. Toutefois cette addition est très probablement *trans*, l'isomérisation et l'addition ayant lieu de façon concurrente. L'addition radicalaire a également lieu avec rétention de configuration au niveau de l'atome de germanium.

Pour expliquer l'ensemble des résultats obtenus, une compétition entre deux mécanismes intra- et inter-moléculaire est envisagée.

INTRODUCTION

Dans un travail précédent², nous avons montré que deux complexes: le $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$ et le *cis*- $(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}_2$ étaient des catalyseurs homogènes très efficaces de la réaction d'hydrogermylation des oléfines. Nous avons étudié la stéréochimie de cette réaction et montré qu'il y a prédominance de rétention de configuration au niveau de l'atome de germanium.

Dans le but d'avoir un accès commode aux vinylgermanes asymétriques, nous avons été conduit à étudier l'hydrogermylation des acétyléniques:



Cette réaction d'addition a lieu dans des conditions radicalaires en présence d'initiateurs^{3,4} ou par simple chauffage des réactifs⁵. La présence de catalyseur au platine donne souvent de meilleurs rendements en produit d'addition³.

Nous nous sommes intéressés à la catalyse de cette réaction par les deux complexes précédents.

Très peu d'études stéréochimiques de cette réaction ont été effectuées⁶. La réaction analogue en série organosiliciée a par contre été mieux étudiée. Brook et coll.⁷ ont en effet montré qu'elle a lieu avec rétention de configuration au niveau de l'atome de silicium. D'autre part, le silane s'additionne *cis* sur l'acétylénique.

Nous avons donc étudié la double stéréochimie de cette réaction: stéréochimie *cis* ou *trans* de l'addition et stéréochimie au niveau de l'atome de germanium.

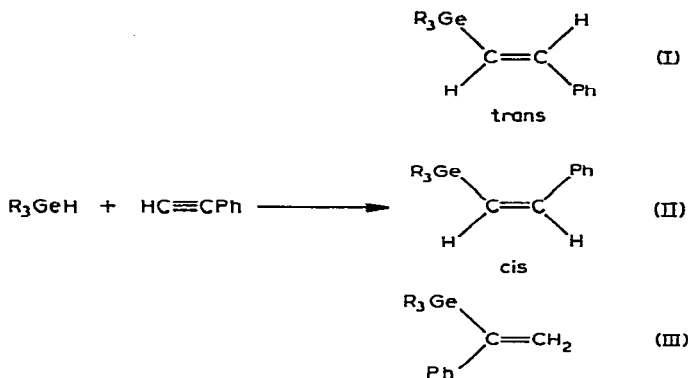
RÉSULTATS

Étude des produits d'addition

L'hydrogermylation du phénylacétylène pouvait nous conduire à trois produits d'addition (voir page ci-contre).

Le *trans*- β -styrylgermane (I) est formé par une *cis*-addition sur le phénylacétylène, le *cis*- β -styrylgermane (II) par *trans*-addition et l' α -styrylgermane (III) par fixation de l'atome de germanium sur le carbone plus substitué.

Nous avons étudié l'addition de quatre organogermanes: le tri-*n*-butylger-



mane ($n\text{-Bu}_3\text{GeH}$), le triphénylgermane (Ph_3GeH), le méthylphényl-1-naphtylgermane (MePh-1-NpGeH) et l'isopropylphényl-1-naphtylgermane ($i\text{-PrPh-1-NpGeH}$) sur le phénylacétylène en présence de trois catalyseurs, le $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$, le $\text{cis-}(\text{PPh}_3)_2\text{-PtCl}_2$ et le catalyseur de Speier $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ainsi qu'en l'absence de catalyseur par addition purement thermique.

Le germane et un léger excès de phénylacétylène (1.5 équivalent) placés en présence de 1 % en mole de catalyseur, conduisent à des rendements élevés en produit d'addition, dès la température ambiante. Dans les mêmes conditions, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ permet une addition plus rapide avec des rendements inférieurs à ceux obtenus lorsque l'on utilise le catalyseur de Wilkinson. Pour souligner l'efficacité des catalyseurs, il faut noter que la réaction thermique radicalaire est très lente et ne conduit qu'à des rendements très faibles (cf. Tableau 1).

L'hydrogermylation du phénylacétylène en présence des trois catalyseurs conduit à un mélange des isomères (I) + (II) + (III) dont nous avons déterminé la composition par chromatographie en phase gazeuse (cf. Tableau 1).

En présence des deux complexes du rhodium et du platine, nous observons principalement la formation de *trans-β*-styrilgermane (I), c'est à dire une addition *cis* prépondérante. Le rhodium apparaît plus sélectif et conduit à un pourcentage plus élevé de *trans-β*-styrilgermane. Nous notons également une augmentation du pourcentage de *cis-β*-styrilgermane et d' α -styrilgermane lorsque l'on utilise l'isopropylphényl-1-naphtylgermane plus encombré.

Dans le cas de la catalyse par $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, les pourcentages relatifs des trois isomères ne varient pas. La formation de *cis-β*-styrilgermane ne dépasse jamais 2%. Des observations analogues ont été faites lors de l'addition du triéthylgermane sur le chlorure de propargyle⁶. Il faut noter également que nous avons observé avec ce catalyseur, la présence dans le mélange final d'environ 1% de phényl-2-éthylgermane $\text{R}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$.

En l'absence de catalyseur, la réaction thermique radicalaire, nous a conduit à des pourcentages variables des trois isomères suivant le temps de contact des réactifs. Plus celui-ci a été long et plus nous avons observé la formation du *trans-β*-styrilgermane. Nous avons d'autre part vérifié que la réaction thermique est inhibée par la présence de 1% d'hydroquinone; ce qui est bien en accord avec un mécanisme radicalaire.

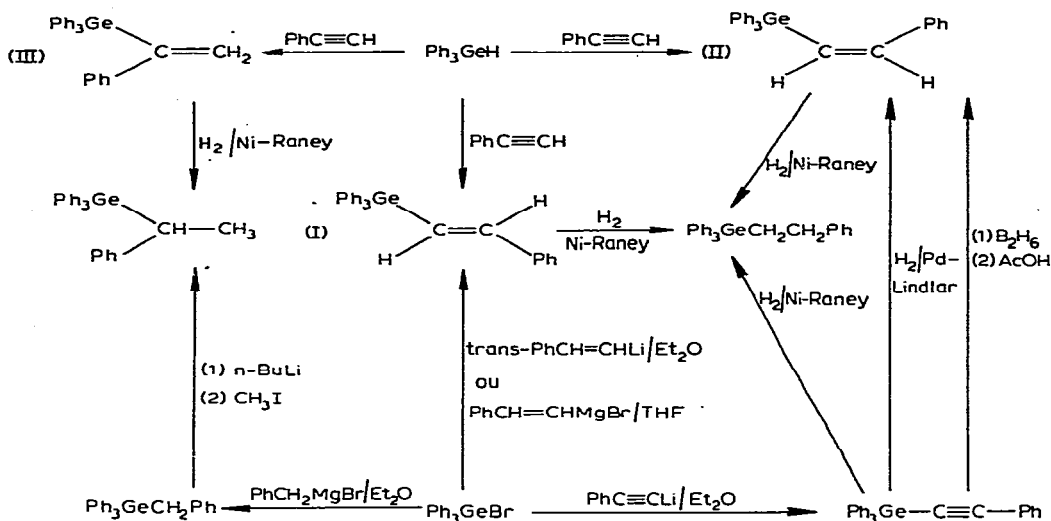
Les trois isomères (I, II et III) ont été identifiés par voie chimique dans le cas

TABLEAU I

R_3GeH	Catalyseur	Température de réaction (°C)	Temps de réaction (h)	Rendement en prod. d'add. ^a (%)	(I) (%)	(II) (%)	(III) (%)
n-Bu ₃ GeH	(PPh ₃) ₃ RhCl	20	1.5	80	85	14	1
n-Bu ₃ GeH	cis-(PPh ₃) ₂ PtCl ₂	50	2	59	73	7	20
n-Bu ₃ GeH	H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	20	0.5	68	75	2	23
Ph ₃ GeH	(PPh ₃) ₃ RhCl	20	3	85	82	15.5	2.5
Ph ₃ GeH	cis-(PPh ₃) ₂ PtCl ₂	50	10	70	85	10	5
Ph ₃ GeH	H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	20	0.5	78	70	0.5	29.5
Ph ₃ GeH	Néant ^b	50	96	38	9	91	0
					30	30	0
					100	0	0
MePh-1-NpGeH	(PPh ₃) ₃ RhCl	20	2.5	82	89	8	3
MePh-1-NpGeH	cis-(PPh ₃) ₂ PtCl ₂	50	10	71	84	9	7
MePh-1-NpGeH	H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	20	0.5	68	71	2	27
MePh-1-NpGeH	Néant ^b	50	192	12	56	25	19
i-PrPh-1-NpGeH	(PPh ₃) ₃ RhCl	20	24	70	70	24	6
i-PrPh-1-NpGeH	cis-(PPh ₃) ₂ PtCl ₂	50	48	51	53	28	19
i-PrPh-1-NpGeH	H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	20	6	59	69	0	31

^a Les rendements indiqués sont les rendements en produits d'addition purs isolés. ^b En l'absence de catalyseur, les pourcentages relatifs des divers isomères varient considérablement d'un essai à l'autre.

SCHÉMA 1



du triphénylgermane. Les réactions d'identification sont résumées dans le Schéma 1.

(a) Par action du *trans*- β -styrillithium dans l'éther⁸ ou du bromure de β -styrilmagnésium dans le THF sur le triphénylbromogermane, nous arrivons au *trans*-triphényl- β -styrilgermane (I).

(b) À partir du triphénylbromogermane, le phényléthyllithium dans l'éther permet de préparer le triphényl(phényléthynyl)germane. L'hydrogénation catalytique de ce dernier sur palladium de Lindlar nous a conduit à un mélange composé du produit de départ, du *cis*-triphényl- β -styrilgermane (II) attendu, ainsi que d'un peu de produit saturé : le triphényl(phényl-2-éthyl)germane.

(c) De même l'hydroboration du triphényl(phényléthynyl)germane suivie du traitement par l'acide acétique, nous a conduit à un mélange du produit de départ et de *cis*-triphényl- β -styrilgermane (II).

(d) Nous avons préparé le triphénylbenzylgermane à partir du triphénylbromogermane et du bromure de benzylmagnésium dans l'éther. La métallation du produit obtenu⁹ par le *n*-butyllithium puis l'action de l'iodure de méthyle permet d'atteindre le triphényl(phényl-1-éthyl)germane. Nous avons identifié ce dernier au produit d'hydrogénation du triphényl- α -styrilgermane (III).

(e) Enfin l'hydrogénation catalytique sur nickel de Raney des produits d'addi-

	(I)	(II)	(III)
	$J_{\text{H}_A\text{H}_B}$ (cps)	$J_{\text{H}_A\text{H}_B}$ (cps)	$J_{\text{H}_A\text{H}_B}$ (cps)
$\text{R}_3 = \text{n-Bu}_3$	19	14	3
$\text{R}_3 = \text{Ph}_3$	1 seul signal	15	3
$\text{R}_3 = \text{MePh-1-Np}$	1 seul signal	14	2.5
$\text{R}_3 = \text{i-PrPh-1-Np}$	20	14	2.5

tion (I) et (II) ainsi que du triphényl(phényléthynyl)germane nous donne le même produit : le triphényl(phényl-2-éthyl)germane.

Une confirmation des attributions de structures que nous avons faites nous est donnée par l'étude des spectres RMN des mélanges de produits d'addition (voir ci-dessus).

Isomérisation

Les divers produits d'addition ont donc été identifiés et la composition des mélanges analysée. Nous avons voulu déterminer si le mélange obtenu correspond effectivement aux produits formés ou s'il résulte d'une isomérisation au cours de la réaction. Certains auteurs^{10,11} ont en effet montré que les catalyseurs d'hydrosilation étaient des catalyseurs d'isomérisation des oléfines.

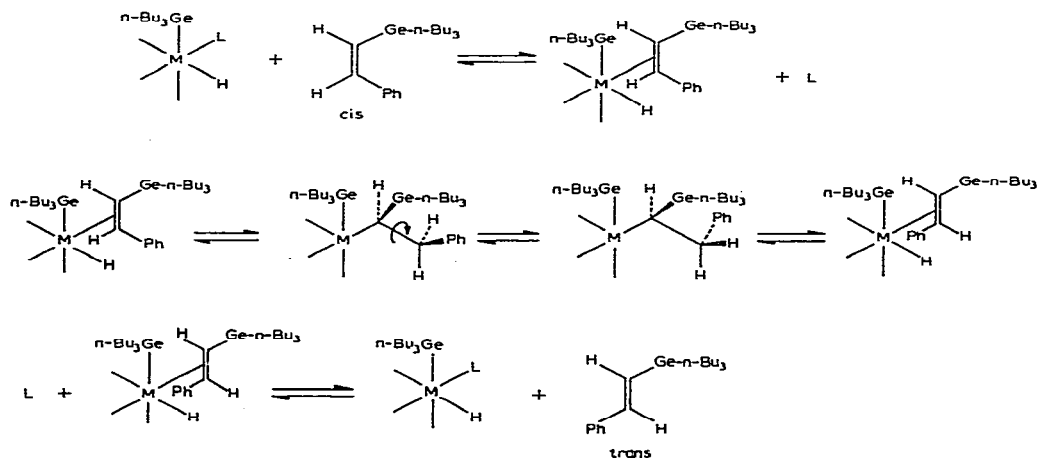
Dans des conditions identiques à celles où nous avons effectué les réactions d'addition, nous avons étudié, en chromatographie en phase gazeuse, l'isomérisation d'un mélange contenant 44% de *trans*-*n*-Bu₃GeCH=CHPh (I), 48% de *cis*-*n*-Bu₃GeCH=CHPh (II) et 8% de *n*-Bu₃GeC(Ph)=CH₂ en présence de 1% en mole de catalyseur en solvant dichloroéthane.

Nous n'avons constaté dans tous les cas aucune évolution avec ou sans catalyseur.

Afin de nous rapprocher des conditions réelles de réaction, nous avons également étudié l'isomérisation du mélange précédent en présence de 1% en mole de catalyseur et de 10% en mole de *n*-Bu₃GeH.

Nous observons alors une isomérisation *cis*-*trans* alors que le pourcentage de l'isomère (III) reste constant.

Les résultats obtenus sont représentés sur la Fig. 1. Ils montrent clairement que la présence de tri-*n*-butylgermane est indispensable pour observer l'isomérisation. Nous pouvons envisager le mécanisme suivant :



L'addition oxydante du germane sur le métal conduit à un hydruire métallique qui est le complexe catalyseur de cette isomérisation. La coordination de l'oléfine conduit à un intermédiaire où oléfine et germane sont coordonnés en position *cis*. La migration d'un ion hydruire amène à un intermédiaire " σ -alkyl". Ce dernier, par libre rotation, évolue vers une conformation plus stable et par migration d'hydruire

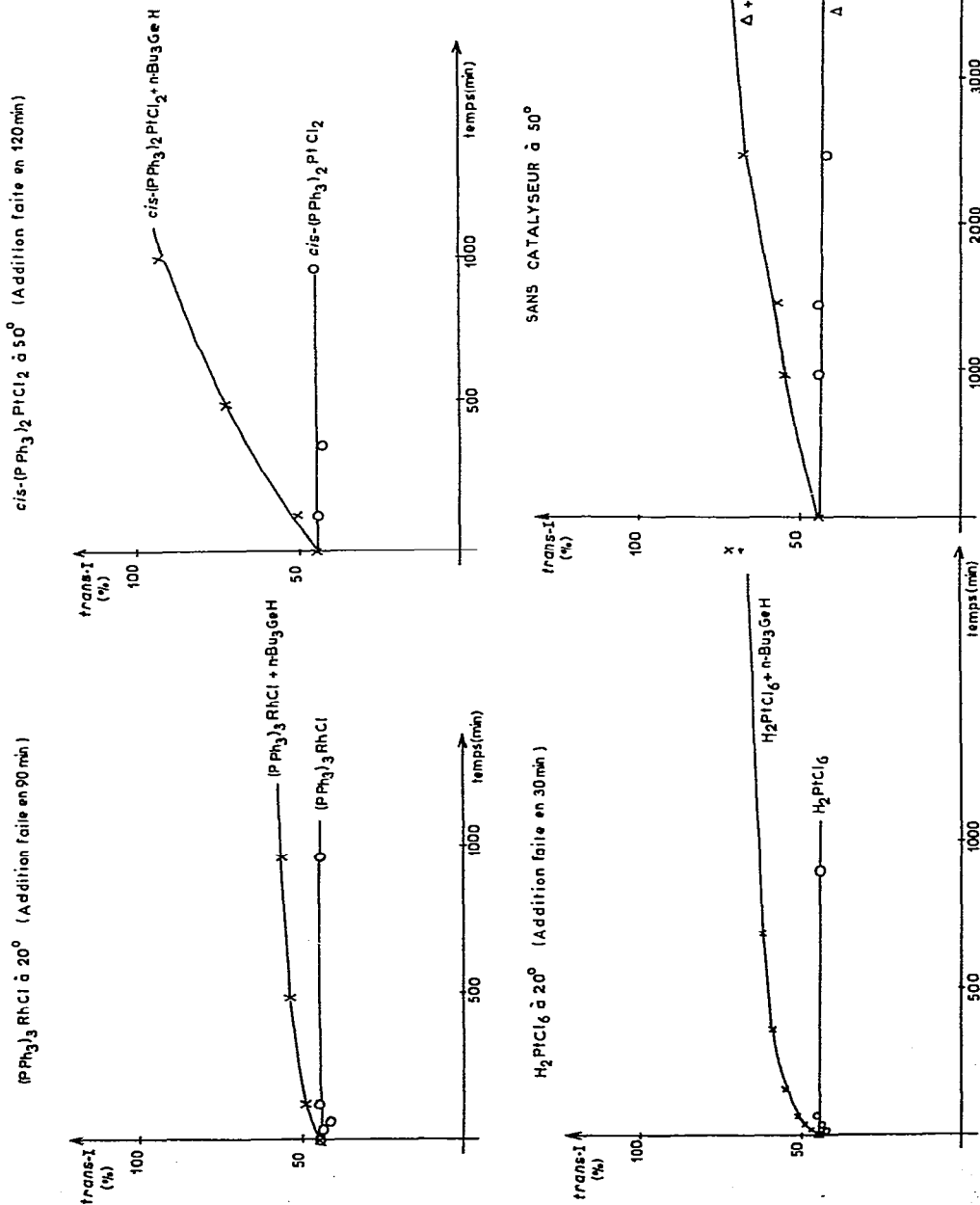
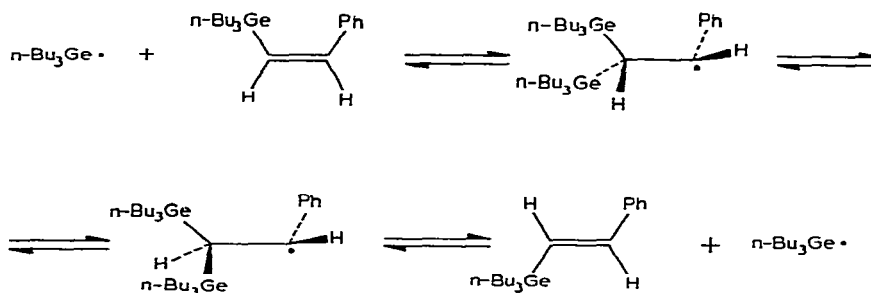


Fig. 1. Isomérisation d'un mélange de 44% de *trans*- $n-Bu_3GeCH=CHPh$ (I), 48% de *cis*- $n-Bu_3GeC(Ph)=CH_2$ (II) et 8% de $n-Bu_3GeC(Ph)=CH_2$ (III) : (O) en présence du catalyseur seul (x) avec catalyseur et $n-Bu_3GeH$.

redonne le complexe π qui peut libérer l'oléfine isomérisée et régénérer le catalyseur.

En ce qui concerne l'isomérisation thermique, nous avons vu qu'elle n'a lieu également qu'en présence de tri-*n*-butylgermane. Les mêmes observations ont été faites en série organostannique¹² et lors de l'addition d'alcoylhalogéno germanes sur le chlorure de propargyle¹³. Le même mécanisme permet de rendre compte de nos résultats :



Le radical germyle *n*-Bu₃Ge• produit par rupture homolytique de la liaison $\geq\text{Ge}-\text{H}$ attaque l'oléfine pour donner un radical intermédiaire. Du fait de la libre rotation, celui-ci ne conserve pas sa stéréochimie et permet au mélange d'isomères d'évoluer vers la composition du mélange thermodynamique.

Dans ce dernier cas, l'isomérisation a lieu à une vitesse comparable à celle de la réaction d'addition. L'obtention de pourcentages variables des divers isomères lors de l'addition du triphénylgermane sur le phénylacétylène peut-être interprétée si l'on suppose que l'addition radicalaire est une *trans*-addition qui conduit à l'isomère *cis*. Ce dernier serait notablement isomérisé en *trans* au cours de la réaction. Ceci rejoint les résultats stéréochimiques observés lors de l'hydrosilation¹⁴ et l'hydrostannation¹⁵ des acétyléniques. Les auteurs ont en effet signalé une *trans*-addition radicalaire.

Dans le cas de l'addition catalysée par les trois complexes utilisés, nous avons montré que l'isomérisation est lente par rapport à la vitesse d'addition. Pour vérifier que les produits formés ne subissent aucune isomérisation, au cours de la réaction, nous avons suivi l'évolution du pourcentage des trois isomères au cours du temps (cf. Fig. 2).

Les résultats obtenus montrent que ces pourcentages sont identiques du début à la fin de la réaction. Tout au plus dans le cas de la catalyse par le *cis*-(PPh₃)₂-PtCl₂ apparaît-il une faible variation.

Il nous est donc possible de conclure qu'en présence des trois catalyseurs utilisés, la distribution entre les divers isomères obtenus est bien le produit de la réaction et non celui résultant d'une isomérisation ultérieure.

Stéréochimie au niveau de l'atome de germanium

L'addition de deux germanes asymétriques: le *R*(+)méthylphényl-1-naphtylgermane¹⁶ et le *R*(+)isopropylphényl-1-naphtylgermane¹⁷, sur le phénylacétylène donne après purification une huile visqueuse contenant un mélange des trois isomères (I), (II) et (III) mis en évidence précédemment. À partir des huiles obtenues une cristallisation fractionnée dans le méthanol pour les composés de la série méthyle et

STÉRÉOCHIMIE DE L'HYDROGERMYLATION DES COMPOSÉS INSATURÉS. II

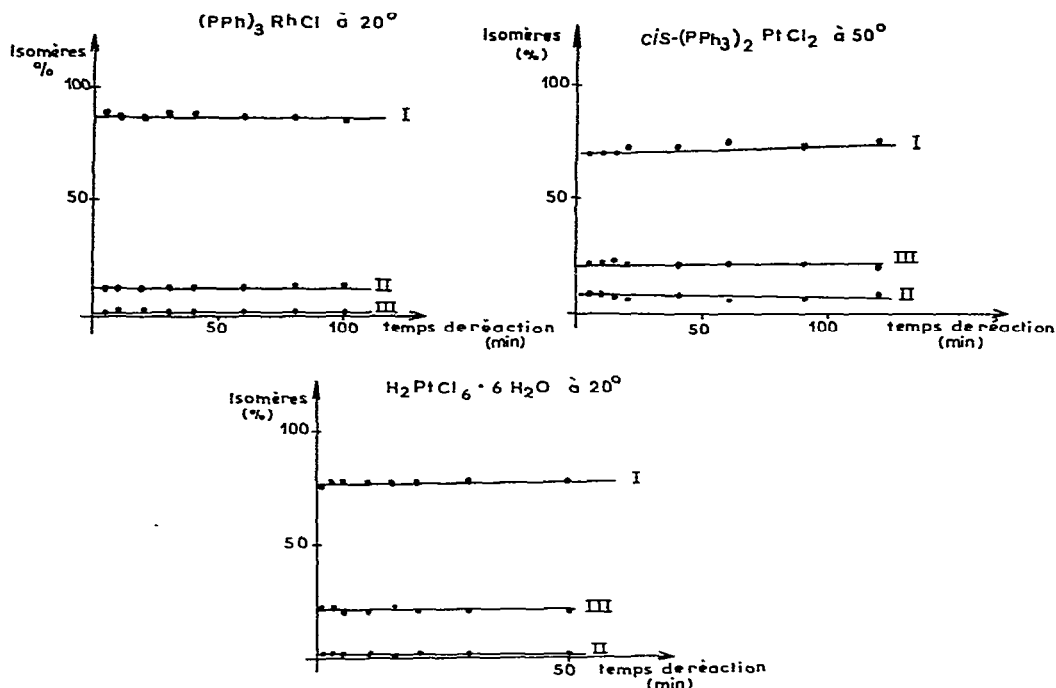


Fig. 2. Évolution du pourcentage des divers isomères au cours des réactions d'addition de $n\text{-Bu}_3\text{GeH}$ sur $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ en présence des trois catalyseurs.

TABLEAU 2

 ADDITION DE $\text{R}_3\text{Ge}^*\text{H}$ SUR LE PHÉNYLACÉTYLÈNE

R_3GeH	Catalyseur	$[\alpha]_D$ Huile (mélange I, II, III) (degrés)	$[\alpha]_D$ trans-(I) (degrés)	Stéréochi- mie
MePh-1-NpGeH	$(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$	+6.4	+8.1	Rétention
MePh-1-NpGeH	$\text{cis}-(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}_2$	+5.6	+8.1	Rétention
MePh-1-NpGeH	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	+6.8	+8.6	Rétention
MePh-1-NpGeH	Néant	+5.6	+7.1	Rétention
i-PrPh-1-NpGeH	$(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$	-5.8	-1.4	Rétention
i-PrPh-1-NpGeH	$\text{cis}-(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}_2$	-5.0	-1.3	Rétention
i-PrPh-1-NpGeH	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-5.6	-1.6	Rétention

dans le pentane pour les composés de la série isopropyle, nous a permis d'isoler l'isomère (I) *trans*. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 2.

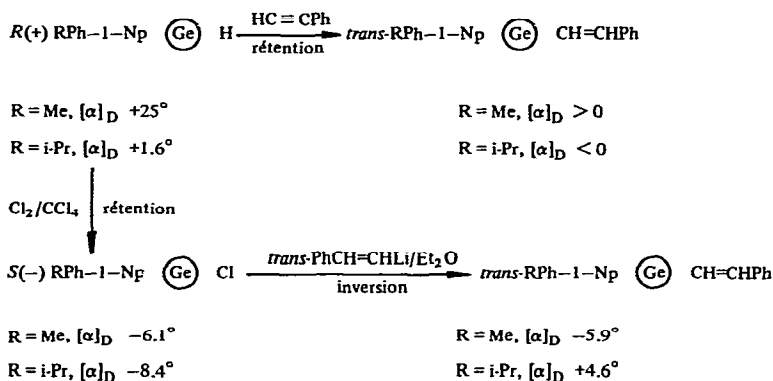
Nous avons ainsi pu isoler dans chaque cas le (+)*trans*-méthyl- β -styrylphényl-1-naphtyl germane. En présence des trois catalyseurs utilisés ainsi que dans des conditions radicalaires, la formation de ce produit a donc lieu avec la même stéréochimie.

Le (-)*trans*-isopropyl- β -styrylphényl-1-naphtylgermane a également été isolé des mélanges d'isomères.

La rotation spécifique observée est faible par rapport à celle de l'huile mère et est probablement inférieure à sa valeur réelle. En effet, une nouvelle cristallisation dans le pentane, donne des cristaux de rotation spécifique deux fois plus faible, cependant que l'huile mère a une rotation spécifique plus élevée. Dans ce cas, par cristallisation nous isolons préférentiellement le racémique. Il est donc très probable que la rotation spécifique de l'isomère isolé est plus élevée dans le mélange que celle que nous observons après cristallisation.

La stéréochimie a été déterminée selon le Schéma 2 :

SCHÉMA 2



A partir du germane $R(+)$ par chloration dans le tétrachlorure de carbone, on obtient le chlorogermane $S(-)$ de même configuration¹⁶. Le traitement du chlorogermane par le *trans*- β -styryllithium dans l'éther conduit au *trans*- β -styrylgermane $R\text{Ph-1-NpGeCH=CHPh}$ ($[\alpha]_{\text{D}} -5.9$, $R = \text{Me}$; $[\alpha]_{\text{D}} +4.6$, $R = i\text{-Pr}$). Nous supposons que cette substitution s'effectue avec inversion de configuration comme cela a été démontré pour des cas voisins^{18,19}.

Le produit ainsi obtenu est de configuration opposée au germane de départ et au produit d'addition de ce dernier sur le phénylacétylène.

Dans le cas des trois catalyseurs homogènes utilisés, nous pouvons donc conclure que la *cis*-addition a lieu avec prédominance de rétention de configuration au niveau de l'atome de germanium.

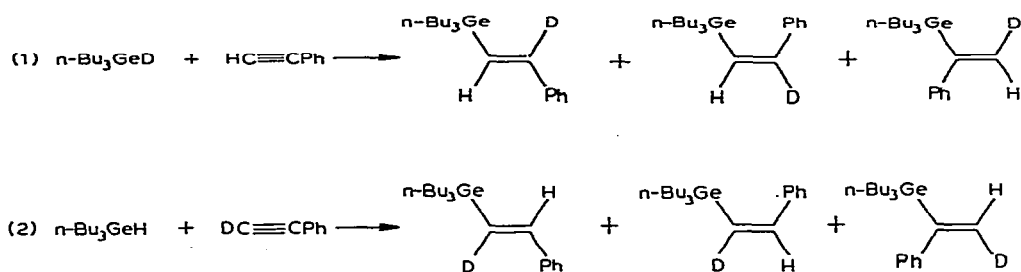
L'addition thermique radicalaire s'effectue avec la même stéréochimie. Ce résultat est intéressant car il permet de mettre en évidence la stabilité optique des radicaux germaniés asymétriques $R_3\text{Ge}^*$. Des travaux récents²⁰ ont permis de souligner un résultat analogue pour les radicaux silylés $R_3\text{Si}^*$.

Addition de molécules deutérées

Nous avons étudié l'addition du deutéro-tri-*n*-butylgermane sur le phénylacétylène et comparé les résultats obtenus aux produits d'addition du tri-*n*-butylgermane sur le phénylacétylène deutéré. Cette étude a été faite pour les trois catalyseurs. Les produits obtenus lors de ces additions ont été différenciés par leur spectre de RMN.

Ces spectres nous montrent que les produits obtenus par ces deux réactions sont différents et qu'il n'y a pas de molécules n'ayant pas incorporé de deutérium. Il n'y a donc pas d'échange entre proton du phénylacétylène et proton du germane.

La structure des produits obtenus n'a pas été déterminée. Cependant puisque ces résultats montrent qu'il n'y a pas eu d'échange, on peut raisonnablement penser que les isomères obtenus sont les suivants :



Influence des concentrations en réactifs et catalyseur

Nous avons effectué cette étude dans le cas particulier de la catalyse par le complexe du rhodium.

L'addition du tri-*n*-butylgermane sur le phénylacétylène nous a conduit à des pourcentages variables des divers isomères suivant la quantité de phénylacétylène (cf. Tableau 3).

TABLEAU 3

$[\text{PhC}\equiv\text{CH}]/[\text{nBu}_3\text{GeH}]$	(I) (%)	(II) (%)	(III) (%)
0.25	27	66	7
0.50	38	56	6
0.80	43	53	4
1.00	44	48	8
1.25	75	23	2
1.50	85	14	1
2.00	85	14	1
4.00	88	11	1

Ces pourcentages varient de 27% d'isomère *trans* lorsque l'on utilise un excès (4 équivalents) de germane par rapport au phénylacétylène à 88% en présence de 4 équivalents de phénylacétylène.

Le pourcentage de l'isomère géminé (III) reste faible mais augmente avec la concentration en germane.

D'autre part, nous avons vérifié que le phénylacétylène n'est pas responsable d'une isomérisation *cis-trans*. Un mélange de *trans*-(I) 44%, de *cis*-(II) 48% et de *gem*-(III) 8% placé en présence du catalyseur et d'un équivalent de phénylacétylène n'a subi aucune variation dans sa nature et sa composition au bout de 24 h.

La présence de germane en excès oriente donc la réaction vers la formation du produit de *trans*-addition.

D'autre part, nous avons pu mettre en évidence que les pourcentages relatifs des divers isomères dépendent de la concentration en catalyseur. Nous avons étudié l'addition du tri-*n*-butylgermane (1 équivalent) sur le phénylacétylène (1 équivalent) en présence de pourcentage croissants de $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 4.

TABLEAU 4

$[(PPh_3)_3RhCl]$ (en % par rapport au germane)	(I) (%)	(II) (%)	(III) (%)
0.5	33	49	16
1	48	44	8
2	78	19	3
3	85	12	2
5	89	10	1

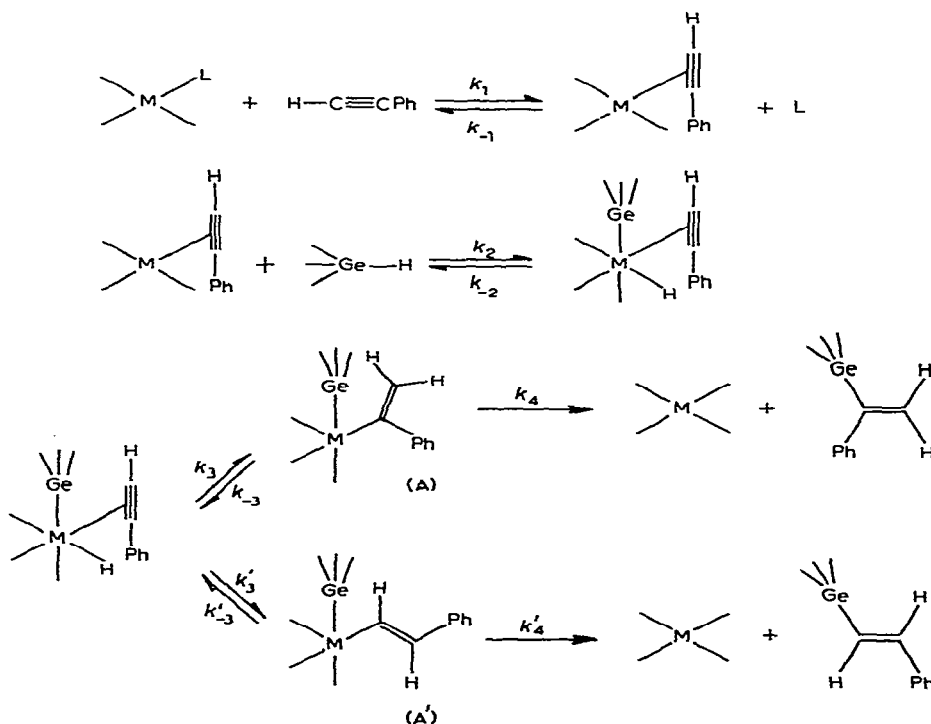
Le produit de *cis*-addition est d'autant plus abondant que la concentration en catalyseur est élevée.

Le pourcentage de *trans*-addition subit la variation inverse.

Le pourcentage de l'isomère (III) varie également et est d'autant plus important que la concentration en catalyseur est faible.

DISCUSSION

Le mécanisme du type Chalk et Harrod¹⁰ comme nous l'avons proposé précédemment² permet de rendre compte d'une partie des résultats:



Les deux premières étapes conduisent à un complexe hexacoordonné. La migration de l'ion hydrure peut s'effectuer sur l'un ou l'autre des carbones de l'acétylénique et conduire à l' α -styrylgermane ou au *trans*- β -styrylgermane.

Notons que la migration de l'atome de germanium en premier nous aurait conduit aux mêmes produits.

Un tel mécanisme est en accord avec un certain nombre d'observations que nous avons faites :

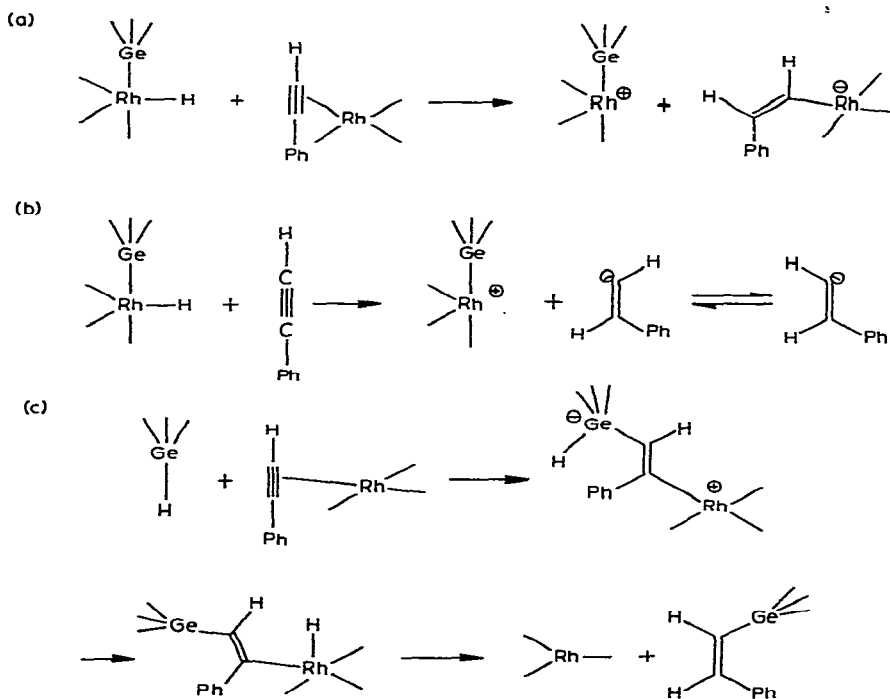
(a) Obtention de produits d'addition α et β .

(b) Rétention de configuration au niveau de l'atome de germanium.

(c) L'absence d'échange H-D entre phénylacétylène et germane peut-être également interprétée si l'on suppose que $k_4 > k_{-3}$ et $k'_4 > k'_{-3}$.

Ce mécanisme ne nous permet pas toutefois de rendre compte de la formation du produit de *trans*-addition. Il ne permet d'expliquer que le processus de *cis*-addition.

Dans ce mécanisme intra-moléculaire, la *cis*-addition est expliquée par l'arrivée de l'hydrogène et de l'atome de germanium d'un même côté de l'acétylénique. La *trans*-addition ne peut résulter que d'un processus intermoléculaire concurrent du processus intramoléculaire du type Chalk et Harrod. Nous pouvons envisager les trois possibilités suivantes :



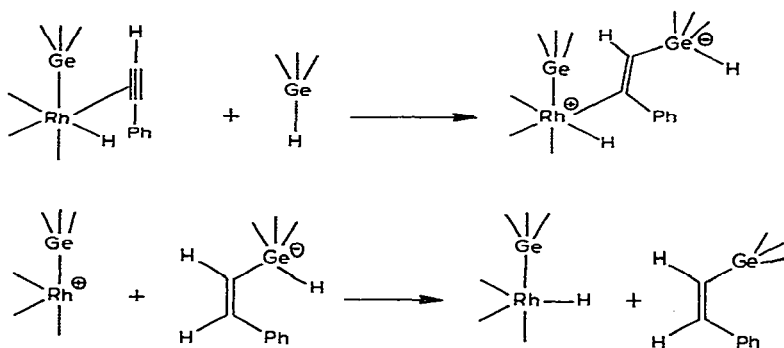
Dans le premier cas, la *trans*-addition résulterait d'une réaction intermoléculaire entre germane et acétylénique coordonnés sur deux molécules de catalyseur. Ce mécanisme est d'ordre 2 par rapport au catalyseur. Il ne permet pas de rendre compte de la diminution du pourcentage de *trans*-addition lorsque la concentration en catalyseur croît, et doit donc être rejeté.

Une réaction intermoléculaire entre une molécule de germane coordonnée et l'acétylénique libre, selon (b) peut être également éliminée. En effet, elle doit nous conduire au maximum à 50% de *trans*-addition. Or nous avons vu qu'il est possible

d'atteindre 66%. Le processus concurrent de *trans*-addition doit donc être stéréospécifique.

Dans le troisième processus (c), nous envisageons une réaction intermoléculaire entre le germane libre et l'acétylénique coordonné. Notons que la fixation de l'atome de germanium sur l'autre carbone du phénylacétylène nous conduirait à la formation du produit d'addition géminale.

Il est également possible d'envisager une réaction intermoléculaire entre germane libre et le complexe hexacoordonné :



Ce mécanisme nous permet d'expliquer les résultats observés :

(a) Ce processus de *trans*-addition est stéréospécifique. Il fait intervenir une molécule de germane non coordonnée. On conçoit donc aisément que l'augmentation de la concentration en germane va favoriser ce processus de *trans*-addition. Ceci est bien en accord avec nos observations : augmentation du pourcentage de *trans*-addition avec la concentration en germane.

(b) Nous avons vu également que l'augmentation de la concentration en catalyseur oriente la réaction vers la formation du produit de *cis*-addition. L'équilibre suivant mis en évidence par Glocking et coll.²¹,



sera déplacé vers la droite. Il y aura diminution de la concentration en germane libre dans le milieu. Le mécanisme intermoléculaire sera donc défavorisé, le pourcentage de *trans*-addition diminue donc lorsque l'on augmente la concentration en catalyseur.

Pour expliquer l'ensemble des résultats nous sommes conduits à envisager des réactions concurrentes entre les diverses espèces présentes dans le milieu.

Ces processus sont résumés dans le Schéma III.

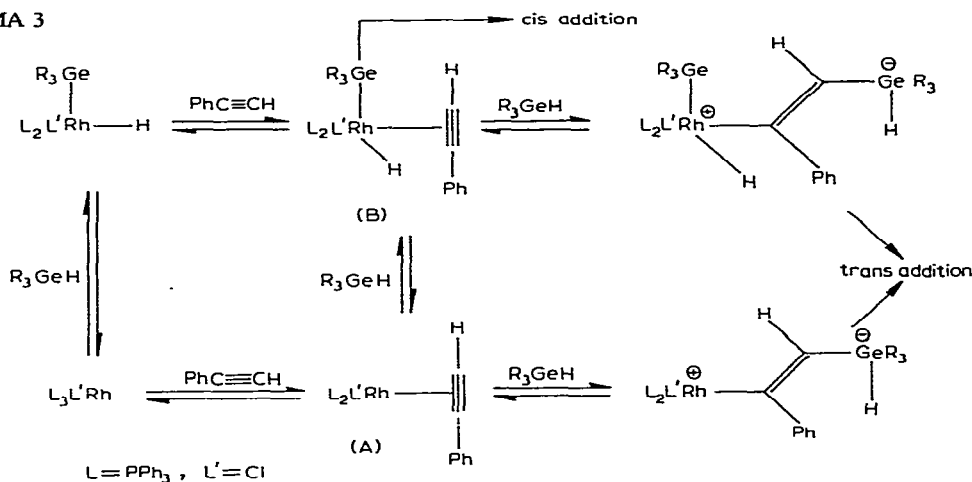
La *cis*-addition résulte d'un réarrangement intramoléculaire du complexe (B) analogue au mécanisme proposé par Chalk et Harrod.

La *trans*-addition résulte d'une réaction intermoléculaire entre le germane libre et les complexes (A) et (B).

Ce schéma permet également d'expliquer certains autres résultats obtenus :

(a) L'encombrement stérique autour de l'atome de germanium rend la coordination d'un germane encombré sur le catalyseur plus difficile. Le processus de *cis*-

SCHÉMA 3



addition qui fait intervenir cette coordination est défavorisé. Il est donc naturel d'observer un pourcentage de *trans*-addition plus élevé lorsque l'on passe du triphénylgermane ou du méthylphényl-1-naphtylgermane à un germane encombré comme l'isopropylphényl-1-naphtylgermane, puisque cette addition peut s'effectuer par action directe du germane sur l'acétylénique complexé.

(b) Dans le cas de la catalyse par l'acide hexachloroplatinique, nous n'observons pas de *trans*-addition. Il faut admettre dans ce cas que le mécanisme intramoléculaire est favorisé. Ce catalyseur ne comporte pas de ligands encombrants tels que les phosphines. La coordination du germane sur le catalyseur sera donc plus facile. La *cis*-addition qui fait intervenir cette coordination se trouve donc favorisée. D'autre part, du fait de l'absence de ligands encombrants, ce catalyseur est moins sensible à l'encombrement stérique autour de l'atome de germanium. Il n'y a donc pas de variations des pourcentages relatifs des divers isomères en fonction de l'organogermane utilisé.

En conclusion, le schéma que nous proposons rend compte de la plupart des résultats expérimentaux. Il est possible selon les conditions expérimentales d'orienter l'hydrogermylation vers une *cis*- ou une *trans*-addition. La présence d'un excès de phénylacétylène et une forte concentration en catalyseur permettront d'obtenir plus de 90% du produit de *cis*-addition. A l'inverse un excès de germane et une faible concentration en catalyseur permettront d'obtenir une *trans*-addition prédominante. Toutefois dans ce dernier cas, le produit de *trans*-addition sera toujours souillé d'un pourcentage non négligeable de l'isomère géminé.

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. 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 0.5 mm de

diamètre. Le gaz vecteur est l'azote et l'appareil est muni d'un détecteur à ionisation de flamme.

(1) *Préparation des organogermanes et catalyseurs*

Cf. Mémoire précédent (réf. 2).

(2) *Réactions d'addition*

Les réactions d'hydrogermylation du phénylacétylène ont été effectuées dans les mêmes conditions de concentration pour les quatre organogermanes et les trois catalyseurs utilisés, ainsi qu'en l'absence de catalyseur. Les températures, temps de réaction et rendement en produit d'addition sont indiqués dans le Tableau 1. Toutes ces réactions ont été conduites en solvant dichloroéthane. Seul l'acide hexachloroplatinique a été placé et conservé avant utilisation, en solution 0.1 normale dans l'éthanol absolu.

Méthode générale

3 mM (1 équivalent) d'organogermane R_3GeH , 4.5 mM (1.5 équivalent de phénylacétylène et $3 \cdot 10^{-2}$ mM (10^{-2} équivalent) de catalyseurs sont placés en solution dans 10 ml de dichloroéthane.

L'évolution de la réaction est suivie par chromatographie sur couche mince (support: gel de silice, éluant: pentane-benzène 9/1) Lorsque la disparition du germane de départ est totale, le solvant est 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.

Le produit ainsi récupéré à la sortie de la colonne ne présente qu'une seule tache en chromatographie sur couche mince. Par contre le passage en chromatographie en phase gazeuse sur une colonne capillaire d'OV 17 de 20 mètres indique que la fraction récupérée est un mélange de 3 produits.

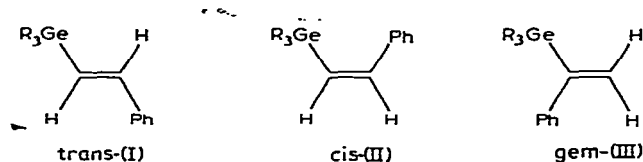
Ces produits ont été identifiés par comparaison avec des échantillons authentiques.

Nous avons effectué dans chaque cas, une injection du produit à identifier, une injection du produit de référence et un mélange de ces deux produits.

Les analyses quantitatives des mélanges d'isomères obtenus ont été effectuées sans étalon interne en utilisant le produit de la hauteur du pic par le temps de rétention.

Les spectres de RMN des mélanges obtenus sont en accord avec les analyses chromatographiques.

Dans le tableau suivant (Tableau 5), nous indiquons les signaux donnés en RMN par les protons vinyliques des isomères suivants:



Les signaux donnés par l'isomère *trans* sont des doublets déformés ou même dans le cas où $R_3Ge=Ph_3Ge$ ou $MePh-1-NpGe$ des signaux uniques fins.

TABLEAU 5^a

R_3Ge	<i>trans</i> -(I)	<i>cis</i> -(II)	<i>gem</i> -(III)
n-Bu ₃ Ge	2 doublets déformés	2 doublets	2 doublets
	$\delta=6.45$	$\delta=5.85$	$\delta=5.82$
	$\delta=6.85$	$\delta=7.40$	$\delta=5.38$
	$J=19$	$J=14$	$J=3$
Ph ₃ Ge	1 seul signal	2 doublets	2 doublets
	$\delta=7.0$	$\delta=6.30$	$\delta=5.60$
		$\delta=7.65$	$\delta=6.20$
		$J=15$	$J=3$
MePh-1-NpGe	1 seul signal	1 doublet visible	2 doublets
	$\delta=6.95$	$\delta=6.30$	$\delta=5.55$
		$J=14$	$\delta=6.15$
		1 doublet masqué par le massif dû au 1-Np	$J=2.5$
i-PrPh-1-NpGe	2 doublets déformés	1 seul doublet visible	2 doublets
	(en partie masqués par les protons aromatiques)	$\delta=6.50$	$\delta=5.7$
	$\delta \approx 6.8$	$J=14$	$\delta=6.2$
	$\delta \approx 7.2$	1 doublet masqué	$J=2.5$
	$J \approx 20$	par le massif dû au 1-Np	

^a δ en ppm, J en cps.

(a) Additions du tri-*n*-butylgermane

On récupère après chromatographie sur colonne un liquide incolore.

(PPh_3)₃RhCl catalyseur. Rdt. 80%. (Trouvé: C, 69.25; H, 9.85; Ge, 20.82. C₂₀H₃₄Ge calc.: C, 69.22; H, 9.87; Ge, 20.92%). RMN: un massif de $\delta=0.5-1.7$ ppm, $I^*=27$ (protons aliphatiques), un massif de $\delta=7.0-7.5$ ppm, $I=5$ (C₆H₅). Signaux des protons vinyliques I (totale)=2. RMN et CPV en accord avec un mélange d'isomères contenant 85% isomère (I), 14% isomère (II) et 1% isomère (III).

cis-(PPh_3)₂PtCl₂ catalyseur. Rdt.: 59%. (Trouvé: C, 69.57; H, 9.90; Ge, 20.75%). RMN: spectre analogue au précédent aux protons vinyliques près. RMN et CPV en accord avec un mélange: 73% de (I), 7% de (II) et 20% de (III).

H₂PtCl₆·6 H₂O catalyseur. Rdt.: 68%. (Trouvé: C, 69.50; H, 9.91; Ge, 21.26%). RMN spectre analogue aux précédents. RMN et CPV en accord avec un mélange composé de 75% de (I), 2% de (II) et 23% de (III).

(b) Additions du triphénylgermane

En utilisant la technique précédente, on récupère à la sortie de la colonne une fraction qui donne des cristaux blancs contenant un mélange des isomères (I), (II) et (III). Par chromatographie en phase gazeuse nous avons constaté que la fraction récupérée est constituée du même mélange avant et après cristallisation.

(PPh_3)₃RhCl catalyseur. Rdt.: 85%. $F=127-130^\circ$. (Trouvé: C, 76.85; H, 5.50; Ge, 17.44. C₂₆H₂₂Ge calc.: C, 76.71; H, 5.45; Ge, 17.84%). RMN: un massif de $\delta=7.0-7.8$ ppm (phényles). Protons vinyliques en accord avec un mélange d'isomères. CPV 82% isomère (I), 15.5% isomère (II) et 2.5% isomère (III).

* I =intensité.

cis-(PPh_3)₂PtCl₂ catalyseur. Rdt. 70%. F = 125–131°. (Trouvé: C, 76.70; H, 5.55; Ge, 17.59%). RMN: analogue au spectre précédent. CPV 85% isomère (I), 10% isomère (II) et 5% isomère (III).

La même réaction à la température ambiante ne conduit qu'à un rendement de 63%. Les produits obtenus ont des caractéristiques et une composition analogues aux précédents.

$H_2PtCl_6 \cdot 6 H_2O$ catalyseur. Rdt.: 78%. F = 122–129°. (Trouvé: C, 76.72; H, 5.51; Ge, 18.10%). RMN: analogue aux spectres précédents aux protons vinyliques près. CPV et RMN en accord avec un mélange contenant: 70% isomère (I) 0.5% isomère (II) et 29.5% isomère (III).

Sans catalyseur. Rdt.: 38%. (Trouvé: C, 76.56; H, 5.45%). Nous avons effectué trois essais dans des conditions analogues. Le temps de réaction nécessaire pour observer la disparition du germane de départ a varié d'un essai à l'autre. Les compositions des mélanges obtenus varient également:

1° essai: 50° pendant 96 h, CPV: 9% (I), 91% (II), 0% (III)

2° essai: 50° pendant 110 h, CPV: 30% (I), 70% (II), 0% (III)

3° essai: 50° pendant 150 h, CPV: 100% (I), 0% (II), 0% (III)

En présence d'hydroquinone. La même réaction a été effectuée en l'absence de catalyseur et en présence de 1% en mole d'hydroquinone. Après 240 h à une température de 60° on ne constate aucune évolution du mélange réactionnel. Le triphénylgermane de départ a pu être récupéré dans sa quasi-totalité.

(c) Additions du méthylphényl-1-naphtylgermane

En utilisant le mode opératoire décrit précédemment, on récupère à la sortie de la colonne un produit huileux qui cristallise au bout de quelques heures. L'analyse chromatographique des mélanges obtenus a été effectuée sur l'huile-mère avant sa prise en masse.

(PPh_3)₃RhCl catalyseur. Rdt.: 82%. F = 80–85°. (Trouvé: C, 76.40; H, 5.65; Ge, 18.33. C₂₅H₂₂Ge calc.: C, 76.01; H, 5.61; Ge, 18.38%). RMN: un massif de $\delta = 7.0$ – 8.1 ppm, $I = 12$ (aromatiques), un signal $\delta = 0.9$ ppm, $I = 3$ (–CH₃), protons vinyliques en accord avec le mélange d'isomères obtenus. CPV la composition du mélange obtenu est: 89% d'isomère (I), 8% d'isomère (II) et 3% d'isomère (III).

cis-(PPh_3)₂PtCl₂ catalyseur. Rdt.: 70%. F = 81–87°. (Trouvé: C, 76.07; H, 5.66; Ge, 18.06%). RMN: analogue au précédent. Par CPV la détermination du mélange obtenu est de: 84% isomère (I), 9% isomère (II) et 7% isomère (III).

$H_2PtCl_6 \cdot 6 H_2O$ catalyseur. Rdt.: 68%. F = 76–84°. (Trouvé: C, 76.38; H, 5.59; Ge, 18.73%). Spectre de RMN analogue aux précédents aux protons vinyliques près. RMN et CPV en accord avec un mélange constitué par: 71% de (I), 2% de (II) et 27% de (III).

Sans catalyseur. Rdt.: 12%. Produit huileux possédant des caractéristiques physiques analogues aux précédentes. Ici la formation de produits secondaires est importante mais ces produits plus lourds n'ont pas été identifiés. Analyse CPV: 56% isomère (I), 25% isomère (II) et 19% d'isomère (III).

(d) Additions de l'isopropylphényl-1-naphtylgermane

Dans le cas de ce modèle, la technique précédente nous permet d'isoler une

huile visqueuse contenant un mélange des trois isomères.

(PPh_3)₃RhCl catalyseur. Rdt.: 70%. (Trouvé: C, 76.83; H, 6.23; Ge, 17.59. C₂₇H₂₆Ge calc.: C, 76.65; H, 6.19; Ge, 17.16%). RMN un massif de $\delta = 7.0$ – $\delta = 8.1$ ppm, $I = 12$ (aromatiques), un multiplet $\delta = 2.15$ ppm, $I = 1$ ($-\text{CH}$), et deux doublets $\delta \approx 1.25$ ppm, $I = 6$ (méthyles). Protons vinyliques signaux différents suivant les isomères. RMN et CPV sont en accord avec un mélange composé de: 70% d'isomère (I), 24% d'isomère (II) et 6% d'isomère (III).

cis-(PPh_3)₂PtCl₂ catalyseur. Rdt.: 51%. (Trouvé: C, 76.62; H, 6.28; Ge, 16.98). Spectre de RMN identique au précédent aux protons vinyliques près. RMN et CPV en accord avec un mélange constitué de 53% d'isomère (I), 28% d'isomère (II) et 19% d'isomère (III).

H₂PtCl₆·6 H₂O catalyseur. Rdt.: 59%. (Trouvé: C, 76.89; H, 6.24; Ge 16.66%). RMN analogue aux précédents. Analyse CPV: 69% d'isomère (I), 0% d'isomère (II) et 31% d'isomère (III).

(3) Produits de références

(a) Synthèse du *trans*-triphényl- β -styrylgermane

Préparation du trans- β -styryllithium. Il a été préparé selon la méthode de Seyferth et coll.⁸

Nous avons tout d'abord préparé le triphénylstannane par réduction à l'aluminohydruure de lithium du triphénylchloroétain commercial, selon la méthode décrite par M. Pereyre²².

La *trans*-triphényl- β -styrylétain a été obtenu par addition du triphénylstannane sur le phénylacétylène comme l'indiquent Van der Kerk et Noltes²³.

Enfin par coupure de ce dernier au phényllithium nous avons obtenu le *trans*- β -styryllithium⁸.

Préparation du trans-triphényl- β -styrylgermane. 768 mg (2 mM) de triphényl-bromogermane sont placés à 0° en solution dans 20 ml de benzène anhydre. On ajoute ensuite par goutte à goutte rapide 5 mM de *trans*- β -styryllithium en solution dans l'éther anhydre. Après 30 min d'agitation à la température ambiante, le mélange est hydrolysé et la phase aqueuse extraite à l'éther. L'éther après séchage sur sulfate de sodium sec est éliminé sous vide et le résidu est purifié par recristallisation dans le pentane. On obtient ainsi 565 mg de *trans*-triphényl- β -styrylgermane. Rdt.: 69%. F = 129–130°. RMN: un seul massif de $\delta = 7.0$ –7.8 ppm (protons aromatiques et protons vinyliques). (Trouvé: C, 76.59; H, 5.52; Ge, 17.98. C₂₆H₂₂Ge calc.: C, 76.71; H, 5.45; Ge, 17.84%).

Préparation du bromure de β -styrylmagnésium. Il a été préparé directement à partir du β -bromostyrène et de magnésium au sein du tétrahydrofurane selon la méthode indiquée par Nesmeyanov et Kocheshkov²⁴.

Préparation du trans-triphényl- β -styrylgermane. 1.05 g (3 mM) de triphényl-bromogermane sont placés dans 30 ml de benzène anhydre. On ajoute par goutte à goutte rapide 10 mM de bromure de β -styrylmagnésium en solution dans le THF. Après addition le mélange est abandonné 1 h à la température ambiante puis est hydrolysé. Après extraction et séchage habituels, le solvant est chassé et le résidu recristallisé 2 fois dans le pentane. On récupère 504 mg (Rdt. 41%) d'un produit cristallisé (F: 127–130°) dont les spectres RMN et temps de rétention en CPV sont identiques à ceux du *trans*-triphényl- β -styrylgermane préparé précédemment.

(b) Synthèse du cis-triphényl-β-styrylgermane

Préparation du triphényl(phényléthyne)germane. Voir mémoire précédent (réf. 2).

Hydrogénation sur palladium de Lindlar. *Préparation du catalyseur.* Le palladium à l'acétate de plomb a été préparé selon la méthode décrite par Lindlar²⁵.

Préparation du cis-β-styrylgermane. 1.00 g (2.47 mM) de triphényl(phényléthyne)germane, 0.100 g de palladium de Lindlar, 0.027 g de quinoléine sont placés dans 11 ml d'acétate d'éthyle. Le mélange est agité sous atmosphère d'hydrogène pur à la pression atmosphérique et à la température ambiante. L'absorption d'hydrogène est très lente, au bout de 48 h, on constate une absorption de 17 ml (30 % du volume théorique). L'essai est toutefois stoppé à ce stade et les produits sont récupérés. Après purification par passage sur une colonne d'alumine neutre, on obtient un mélange dont l'analyse en chromatographie en phase vapeur (colonne capillaire d'OV 17 de 20 mètres) nous donne: 21 % de *cis*-Ph₃GeCH=CHPh, 8 % de Ph₃Ge-CH₂CH₂Ph et 71 % de produit de départ. Un essai de cristallisation fractionnée dans le pentane et le méthanol ne nous a pas permis de séparer le produit attendu du mélange.

Le spectre de RMN de ce mélange montre toutefois la présence de cet isomère *cis*.

Hydroboration. Nous avons utilisé la méthode H. C. Brown et coll.²⁶.

Le diborane a été préparé au sein de la réaction par action du borohydrure de sodium sur l'éthérate de trifluorure de bore dans le diglyme et le THF.

A 3.64 g (9 mM) d'éthynegermane en solution dans 10 ml de THF sous azote sec, on ajoute 85.05 mg (2.25 mM) de NaBH₄ dans le diglyme puis 425.4 mg (3 mM) de BF₃·Et₂O en solution dans 5 ml de THF. Après 16 h d'agitation, on ajoute 0.5 ml de diéthylène glycol et ensuite l'acide acétique glacial en maintenant le mélange à 0°. Après 1 h: hydrolyse, lavage à l'eau distillée, extraction à l'éther et séchage, on chasse le solvant sous pression réduite. Le résidu est purifié par chromatographie sur une colonne d'alumine neutre. La première fraction que l'on récupère contient 15 % de *cis*-β-styrylgermane attendu et 85 % de produit de départ. Ici encore nous n'avons pu isoler le produit *cis* pur.

(c) Synthèse des triphényl(phényl-1-éthyl) et (phényl-2-éthyl)germane

Voir mémoire précédent (réf. 2).

(d) Hydrogénation des mélanges d'isomères obtenus par addition du triphénylgermane au phénylacétylène

Hydrogénation d'un mélange: 70 % de (I), 0.5 % de (II) et 29.5 % de (III). 250 mg d'un mélange d'isomère ayant la composition ci-dessus et 50 mg de nickel de Raney dans 5 ml de cyclohexane sont agités sous atmosphère d'hydrogène pur à la pression atmosphérique et à la température ambiante. Après 1 h le volume d'hydrogène absorbé est de 20 ml. Le catalyseur est éliminé par filtration et le produit brut est récupéré après avoir chassé le cyclohexane sous vide.

Le produit brut est analysé en CPV comme précédemment, on observe un mélange constitué de 70 % de triphényl(phényl-2-éthyl)germane (I') et de 30 % de triphényl(phényl-1-éthyl)germane (II').

Il a été récupéré 224 mg de produit hydrogéné. Rdt. 90 %. F = 140°. RMN: un

massif de $\delta = 7.0\text{--}7.8$ ppm, $I = 20$ (aromatiques), deux multiplets $\delta \approx 1.8$ et 2.8 ppm, $I = 1.5$ et 1.5 (70% $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), et deux doublets $\delta = 1.6$ ppm, $I = 0.7$ (30% $-\text{CH}_3$) et $\delta = 3.2$ ppm, $I = 0.3$ (30% $-\text{CH}-$) $J = 7$ cps.

Hydrogénation d'un mélange: 82% de (I), 15.5% de (II) et 2.5% de (III). On procède comme précédemment avec 250 mg de ce mélange.

L'analyse CPV du produit brut obtenu révèle un mélange composé de 98% de triphényl(phényl-2-éthyl)germane (I') et de 2% de triphényl(phényl-1-éthyl)germane (II').

Il a été récupéré 240 mg de produit hydrogéné. Rdt.: 95%. $F = 145\text{--}147^\circ$. RMN: un massif de $\delta = 7.0\text{--}7.8$ ppm, $I = 20$ (aromatiques). Deux multiplets $\delta \approx 1.8$ ppm, $I = 2$ et $\delta = 2.8$ ppm, $I = 2$ ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$).

(4) Additions de germanes asymétriques

Addition du (+)méthylphényl-1-naphtylgermane

(PPh_3)₃RhCl catalyseur. 293 mg (1 mM) d'1-naphtylphénylméthylgermane ($[\alpha]_D^{20} + 25^\circ$), 153 mg (1.5 mM) de phénylacétylène, 9.3 mg (10^{-2} mM) de chlorotris(triphénylphosphine)rhodium sont placés en solution dans 5 ml de dichloro-1-2-éthane et abandonnés 4 h à la température ambiante. Le solvant est ensuite éliminé et le résidu est chromatographié sur alumine neutre (eluant pentane-benzène 9/1). On récupère 240 mg d'une huile visqueuse (Rdt.: 61%) ayant les mêmes caractéristiques physiques que celle obtenue précédemment ($[\alpha]_D^{20} + 6.4^\circ$ ($c = 12.23$ mg/ml dans le cyclohexane)).

De l'huile obtenue, par dilution dans le méthanol anhydre et refroidissement à -30° , on obtient des cristaux $F = 78\text{--}82^\circ$ de l'isomère *trans* pur (le contrôle a été fait par CPV) de $[\alpha]_D^{20} + 8.1^\circ$ ($c = 7.42$ mg/ml dans le cyclohexane).

cis-(PPh_3)₂PtCl₂ catalyseur. La technique précédente appliquée à ce catalyseur et en effectuant la réaction à une température ne dépassant pas 50° , nous permet d'isoler une huile contenant le mélange des trois isomères et de $[\alpha]_D^{20} + 5.6^\circ$ ($c = 34.00$ mg/ml dans le cyclohexane).

Par recristallisation dans le méthanol, on obtient des cristaux $F = 78\text{--}82^\circ$ de l'isomère *trans* pur $[\alpha]_D^{20} + 8.1^\circ$ ($c = 9.28$ mg/ml dans le cyclohexane).

$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ catalyseur. Comme précédemment, on isole une huile contenant le mélange d'isomères $[\alpha]_D^{20} + 6.8^\circ$ ($c = 43.64$ mg/ml dans le cyclohexane).

Une cristallisation dans le méthanol donne des cristaux de l'isomère *trans* pur ($F = 80\text{--}82^\circ$) $[\alpha]_D^{20} + 8.5^\circ$ ($c = 7.26$ mg/ml dans le cyclohexane).

Sans catalyseur. La même réaction faite sans catalyseur à une température ne dépassant pas 50° conduit à une huile contenant le mélange des 3 isomères et de $[\alpha]_D^{20} + 5.6^\circ$ ($c = 48.7$ mg/ml dans le cyclohexane).

Par cristallisation dans le méthanol, on isole l'isomère *trans* pur ($F = 76\text{--}79^\circ$) de $[\alpha]_D^{20} + 7.1^\circ$ ($c = 6.35$ mg/ml dans le cyclohexane).

Addition du (+)isopropylphényl-1-naphtylgermane

(PPh_3)₃RhCl catalyseur. 761 mg (2.37 mM) d'1-naphtylphénylisopropylgermane ($[\alpha]_D^{20} + 1.6^\circ$), 242 mg (2.37 mM) de phénylacétylène, et 19 mg (2.10^{-2} mM) de chloro-tris(triphénylphosphine)rhodium dans 7 ml de dichloro-1,2-éthane, sont laissés à la température ambiante pendant 48 h. Le solvant est ensuite éliminé sous

vide et le résidu est purifié par passage sur une colonne d'alumine neutre. On isole en premier 704 mg d'une huile visqueuse (Rdt. : 70%) ayant les mêmes caractéristiques physiques que celle obtenue précédemment.

Cette huile contenant le mélange des trois isomères a pour $[\alpha]_D^{20} - 5.8$ ($c = 7.4$ mg/ml dans le cyclohexane).

Par cristallisation dans le pentane à -30° , on isole des cristaux ($F = 65-67^\circ$) dont l'analyse CPV nous indique qu'ils sont constitués de l'isomère *trans* pur. $[\alpha]_D^{20} - 1.4^\circ$ ($c = 16.7$ mg/ml dans le cyclohexane).

Par recristallisation dans le pentane, on obtient de nouveaux cristaux $[\alpha]_D^{20} - 0.8^\circ$ cependant que l'huile mère a une rotation spécifique $[\alpha]_D^{20} - 1.9^\circ$.

cis-(PPh₃)₂PtCl₂ catalyseur. Comme dans le cas précédent, on isole une huile de $[\alpha]_D^{20} - 5.0^\circ$.

Par cristallisation dans le pentane, on isole l'isomère *trans* pur : $F = 65-68^\circ$ de rotation spécifique $[\alpha]_D^{20} - 1.3^\circ$ ($c = 17.15$ mg/ml dans le cyclohexane).

H₂PtCl₆ · 6 H₂O catalyseur. L'huile obtenue par la technique précédente a pour rotation spécifique $[\alpha]_D^{20} - 5.6^\circ$ ($c = 4.70$ mg/ml dans le cyclohexane).

Par cristallisation dans le pentane, on isole l'isomère *trans* pur ($F = 66-68^\circ$) de $[\alpha]_D^{20} - 1.8$ ($c = 15.8$ mg/ml dans le cyclohexane).

(5) Produits de référence de stéréochimie connue

Préparation du trans-méthyl-β-styrylphényl-1-naphtylgermane

La méthode est identique à la précédente. A partir de l'1-naphtylphénylméthylchlorogermane $[\alpha]_D^{20} - 6.1^\circ$, par action du *trans*-β-styryllithium dans l'éther (obtenu selon la méthode de Seyferth⁸), on isole un produit huileux de $[\alpha]_D^{20} - 5.9^\circ$ ($c = 10.22$ mg/ml dans le cyclohexane). Ce produit présente les caractéristiques physiques du *trans*-1-naphtylphényl-β-styrylméthylgermane données précédemment.

Préparation du trans-isopropyl-β-styrylphényl-1-naphtylgermane

On procède comme dans le cas précédent en utilisant l'1-naphtylphénylisopropylchlorogermane $[\alpha]_D^{20} - 8.4^\circ$. Le produit isolé présente les caractéristiques physiques du *trans*-1-naphtylphényl-β-styrylisopropylgermane citées précédemment et a pour rotation spécifique $[\alpha]_D^{20} - 4.6^\circ$ ($c = 10.05$ mg/ml dans le cyclohexane).

(6) Isomérisations

Tous les essais d'isomérisation ont été effectués sur le même mélange de départ contenant : 44% de *trans*-tri-n-butyl-β-styrylgermane (I), 48% de *cis*-tri-n-butyl-β-styrylgermane (II) et 8% de tri-n-butyl-α-styrylgermane (III).

10^{-3} mole du mélange précédent, 10^{-5} mole de catalyseur sont placés en solution dans 3 ml de dichloro-1,2-éthane et portés à la température désirée. On effectue des prélèvements de 0.025 ml qui sont dilués dans 5 ml d'éther et analysés en chromatographie en phase gazeuse.

L'isomérisation en présence de tri-n-butylgermane a été effectuée comme précédemment en ajoutant 10^{-4} mole de tri-n-butylgermane.

De même l'isomérisation thermique a été étudiée selon la même technique en l'absence de catalyseur.

Les réactions d'addition du tri-n-butylgermane au phénylacétylène décrites précédemment ont été suivies en fonction du temps. Nous avons effectué des prélève-

ments en cours de réaction, qui ont été dilués dans l'éther comme précédemment et analysés en chromatographie en phase gazeuse.

(7) Additions de molécules deutérées

Préparation des germanes deutérés

Les triphényl et tri-*n*-butylgermanes deutérés ont été obtenus à partir des bromogermanes correspondants par réduction avec LiAlD_4 d'une manière analogue à celle par LiAlH_4 (cf. réf. 2).

Préparation du phénylacétylène deutéré

Il a été préparé par hydrolyse à l'eau lourde du bromure de phényléthylnyl-magnésium.

Le magnésien a été préparé de la manière habituelle et hydrolysé par addition goutte à goutte d'eau lourde à 0°. On laisse ensuite revenir à la température ambiante et le mélange est ensuite traité de la manière habituelle (lavage, extraction à l'éther et séchage). Après avoir éliminé l'éther on récupère le phénylacétylène deutéré : $\text{PhC}\equiv\text{CD}$. Rdt. : 96%, RMN un massif de $\delta = 7.0\text{--}7.6$ ppm, pas de signal à $\delta = 2.90$ ppm.

Réactions d'addition

Les additions du tri-*n*-butylgermane deutéré sur le phénylacétylène ainsi que les additions du tri-*n*-butylgermane sur le phénylacétylène deutéré ont été effectuées selon la méthode décrite précédemment. Les produits obtenus ont été différenciés par les spectres de RMN des protons vinyliques.

(a) *Addition de n-Bu₃GeD sur PhC≡CH. (PPh₃)₃RhCl catalyseur.* RMN-protons vinyliques: triplet $\delta = 6.55$ ppm (isomère *trans*); signal à $\delta = 5.90$ ppm (isomère *cis*); signal à $\delta = 5.82$ ppm (isomère *géminal*).

cis-(PPh₃)₂PtCl₂ catalyseur. RMN: protons vinyliques: triplet $\delta = 6.55$ ppm (isomère *trans*); signal à $\delta = 5.82$ ppm (isomère *géminal*).

H₂PtCl₆ · 6 H₂O catalyseur. RMN: protons vinyliques: triplet $\delta = 6.55$ ppm (isomère *trans*); signal à $\delta = 5.82$ ppm (isomère *géminal*).

(b) *Addition de n-Bu₃GeH sur PhC≡CD. (PPh₃)₃RhCl catalyseur.* RMN: protons vinyliques: triplet $\delta = 6.65$ ppm (isomère *trans*); signal à $\delta = 7.35$ ppm (isomère *cis*); signal à $\delta = 5.35$ ppm (isomère *géminal*).

cis-(PPh₃)₂PtCl₂ catalyseur. RMN: protons vinyliques: triplet $\delta = 6.65$ ppm (isomère *trans*); signal à $\delta = 5.35$ ppm (isomère *géminal*).

H₂PtCl₆ · 6 H₂O catalyseur. RMN: protons vinyliques: triplet $\delta = 6.65$ ppm (isomère *trans*); signal à $\delta = 5.35$ ppm (isomère *géminal*).

(8) Influence des concentrations relatives des réactifs

Cette étude a été faite pour l'addition du tri-*n*-butylgermane sur le phénylacétylène catalysée par le chloro-tris(triphénylphosphine)rhodium. La méthode est celle décrite au paragraphe 2. Nous avons fait varier le rapport $[\text{PhC}\equiv\text{CH}]/[\text{n-Bu}_3\text{-GeH}]$ de 0.25 à 4. Les pourcentages relatifs des divers isomères obtenus ont été déterminé par chromatographie en phase gazeuse comme précédemment, et sont donnés dans le Tableau 3.

De la même manière nous avons fait varier la $[(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}]$ de 0.5 à 5% par rapport au germane, les résultats sont donnés dans le Tableau 4.

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 R. J. P. Corriu et J. J. E. Moreau, *Chem. Commun.*, (1971) 812.
- 2 R. J. P. Corriu et J. J. E. Moreau, *J. Organometal. Chem.*, 40 (1972) 55.
- 3 M. Lesbre et J. Satge, *C.R. Acad. Sci.*, 250 (1960) 2220.
- 4 M. Massol, J. Satge et M. Lesbre, *C.R. Acad. Sci.*, 262 (1966) 1806.
- 5 M. C. Henry et M. F. Downey, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 2299.
- 6 M. Massol, J. Satge et M. Lesbre, *J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) 25.
- 7 A. G. Brook, K. H. Pannell et D. J. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 4375.
- 8 D. Seyferth, L. G. Vaughan et R. Suzuki, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 437.
- 9 H. Gilman et H. Hartzfeld, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73 (1951) 5878.
- 10 A. J. Chalk et J. F. Harrod, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 16.
- 11 A. J. Chalk, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 207.
- 12 A. J. Leusink, H. A. Budding et W. Drenth, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 541.
- 13 M. Massol, *Thèse*, Université de Toulouse, 1967.
- 14 R. A. Benkeser, M. L. Burrous, L. E. Nelson et J. V. Swischer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 4385.
- 15 A. J. Leusink et H. A. Budding, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 533.
- 16 A. G. Brook et G. J. D. Peddle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1869.
- 17 F. Carre et R. Corriu, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 395.
- 18 C. Eaborn, R. E. E. Hill et P. Simpson, *Chem. Commun.*, (1968) 1077.
- 19 R. Corriu et G. Royo, *Tetrahedron*, 27 (1971) 4289.
- 20 A. G. Brook et J. M. Duff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 2118.
- 21 F. Glockling et G. C. Hill, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 2137.
- 22 M. Pereyre, *Thèse*, Université de Bordeaux, 1965.
- 23 G. J. M. van der Kerk et J. G. Noltes, *J. Appl. Chem.*, 9 (1959) 106.
- 24 A. N. Nesmeyanov et K. A. Kocheshkov (Eds.), *Methods of elemento-organic chemistry*, 2 (1967) 26.
- 25 H. Lindler, *Helv. Chim. Acta*, 35 (1952) 446.
- 26 H. C. Brown et G. Zweifel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 1512.

J. Organometal. Chem., 40 (1972)