

SYNTHÈSE ET COMPORTEMENT D'UN NOUVEL ORGANOGERMANE OPTIQUEMENT ACTIF, L'ISOPROPYLPHÉNYL-1-NAPHTYLGERMANE

FRANCIS CARRÉ* ET ROBERT CORRIU

Laboratoire des Organométalliques, Laboratoire Associé au C.N.R.S. No. 82, Faculté des Sciences, Montpellier (France)

(Reçu le 18 juillet 1970)

SUMMARY

The preparation and the resolution of a new asymmetric organogermanium compound are described. Its absolute configuration is shown to be "R". Nucleophilic substitutions at germanium seem to occur with a high degree of stereospecificity.

RÉSUMÉ

Un nouvel organogermane asymétrique, l'isopropylphényl-1-naphtylgermane a été synthétisé et dédoublé. La configuration absolue de ce composé est "R". Les réactions de substitution nucléophile effectuées au niveau de l'atome de germanium sont en général stéréospécifiques.

INTRODUCTION

En vue de l'étude des mécanismes possibles des réactions de substitution au niveau d'un atome de silicium ou de germanium, nous nous sommes intéressés au comportement de modèles asymétriques diversement encombrés¹. C'est ainsi que nous avons été amenés à synthétiser et à dédoubler un nouveau composé asymétrique du germanium: l'isopropylphényl-1-naphtylgermane. Dans un mémoire précédent nous avons comparé la vitesse de racémisation du chlorogermane correspondant à celle du méthylphényl-1-naphtylchlorogermane. Nous avons montré que la racémisation est fortement ralentie lorsque l'on passe du méthylphényl-1-naphtylchlorogermane à l'isopropylphényl-1-naphtylchlorogermane plus encombré. Le même phénomène est observé dans une série de chlorosilanes d'encombrement croissant². Les réactions de substitution nucléophile se faisant dans des conditions où il est possible de provoquer une légère racémisation du chlorogermane, on pourrait donc s'attendre à ce que la stéréospécificité soit meilleure dans le cas d'un modèle encombré.

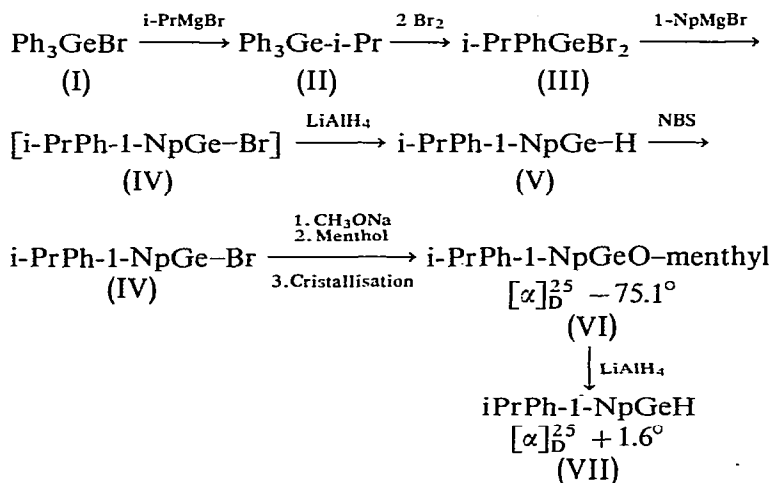
* Ce travail représente une partie de la thèse de doctorat de cet auteur.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Synthèse du composé et dédoublement

La méthode que nous avons employée est celle de Brook et Peddle³. À partir du tétrachlorure de germanium nous formons le tétraphénylgermane par l'action du bromure de phénylmagnésium en excès en solvant éther/toluène. Le tétraphénylgermane est converti en triphénylbromogermane par le brome dans le dibromo-1,2-éthane⁴. À partir du triphénylbromogermane (I) la suite des réactions suivies est résumée dans le schéma 1.

SCHÉMA 1



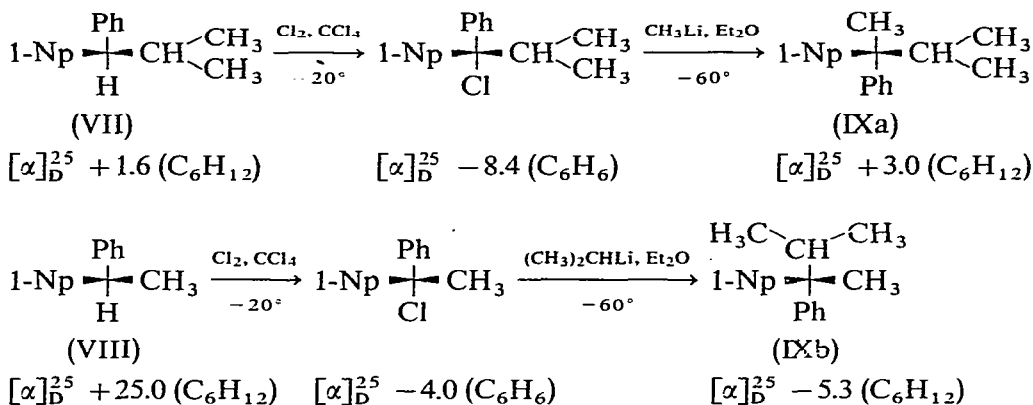
Le bromogermane (I) est converti en isopropyltriphénylgermane (II) par action du bromure d'isopropylmagnésium. La bromation du composé tétrasubstitué (II) dans le dibromoéthane par 2 équivalents de brome donne l'isopropylphényldibromogermane (III) qui est transformé par la suite en isopropylphényl-1-naphtylbromogermane (IV) par action d'un équivalent de bromure d'1-naphtylmagnésium dans le solvant éther/toluène. Le bromogermane (IV) n'est pas isolé immédiatement; afin de pouvoir faire une purification plus facile et plus soignée, ce composé est réduit en isopropylphényl-1-naphtylgermane (V) par l'aluminohydrure de lithium dans l'éther. L'action du *N*-bromosuccinimide dans le tétrachlorure de carbone redonne le bromogermane (IV). Ce composé subit successivement l'action du méthylate de sodium puis celle d'un excès de menthol au reflux du xylène. Le méthanol est éliminé par distillation ce qui conduit à l'isopropylphényl-1-naphtylmenthoxygermane (VI).

Le mélange des diastéréoisomères formés, refroidi à -30° dans le pentane donne un rendement de dédoublement d'environ 30%. Les cristaux formés: $[\alpha]_D^{25} - 75.1^\circ$, sont réduits par l'aluminohydrure de lithium. On obtient le germane (VII) optiquement actif: $[\alpha]_D^{25} + 1.6$.

Configuration absolue du (+)-isopropylphényl-1-naphtylgermane

La configuration absolue "R" du composé (VII) a été établie par relation à celle du (+)-méthylphényl-1-naphtylgermane (VIII)³. Par des études de diagrammes

d'analyse thermique, Brook a montré que ce germane possède la même configuration que le composé homologue du silicium dont la configuration "R" a été elle-même démontrée par diffraction de rayons X. Le Schéma 2 donne les réactions reliant entre eux les deux germanes de même signe de rotation.

SCHÉMA 2^a

Les germanes (VII) et (VIII) sont traités par le chlore dans les mêmes conditions et donnent deux chlorogermanes dont la rotation est de signe négatif. Aussitôt leur préparation achevée, ces chlorogermanes sont mis en réaction avec un excès d'organolithien (MeLi ou i-PrLi), ce qui donne les deux énantiomères du méthylisopropylphényl-1-naphtylgermane (IXa) et (IXb).

Il est raisonnable de considérer que les chlorations et les réactions de substitution se font avec la même stéréochimie pour ces deux organogermanes très voisins. Dans ces conditions, le fait d'obtenir les deux configurations opposées (IXa) et (IXb) implique que la configuration des germanes (VII) et (VIII) est la même.

L'isopropylphényl-1-naphtylgermane que nous avons dédoublé possède donc la configuration "R". Notons que ceci est d'ailleurs en accord avec les règles de Brewster⁵ comme l'ont signalé Brook et Eaborn⁶ pour les méthyl- et éthylgermanes correspondants.

Réactions de substitution de l'isopropylphényl-1-naphtylchlorogermane (-)-R₃Ge-Cl

Nous avons étudié un certain nombre de réactions de substitution du chlorogermane $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 8.4^\circ$. Les résultats sont donnés au Tableau 1.

Les dérivés obtenus dans ces réactions ne cristallisent pas. Il est donc très difficile d'établir les configurations relatives par rapport au chlorogermane.

Cependant le Tableau 1 montre que dans tous les cas le chlorogermane (-)-R₃Ge-Cl conduit à un composé tétrasubstitué (+)-R₃Ge-R'. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Eaborn et coll. sur l'éthylphényl-1-naphtylchlorogermane⁷. Ces auteurs considèrent que ces réactions de substitution s'effectuent avec inversion de configuration par analogie à ce qui est observé pour les réactions des organosilanes correspondants. Il nous semble donc logique de considérer que l'inversion de configuration se produise aussi dans toutes les réactions mettant en jeu le chlorogermane et les organomagnésiens ou les organolithiens.

TABLEAU 1

RÉACTIONS DE SUBSTITUTION DE L'ISOPROPYLPHÉNYL-1-NAPHTYLCHLOROGERMANE $(-)-R_3GeCl$

R_3GeCl $[\alpha]_D^{25}$	Organométallique	Produit obtenu	
		Composé	$[\alpha]_D^{25}$
-8.4	MeLi, Et ₂ O	R ₃ Ge-Me	+3.0
-8.4	EtLi, Et ₂ O	R ₃ Ge-Et	+1.0
-8.4	n-PrLi, Et ₂ O	R ₃ Ge-n-Pr	+2.7
-8.3	n-BuLi, Et ₂ O	R ₃ Ge-n-Bu	+2.3
-8.4	CH ₂ =CH-CH ₂ Li, Et ₂ O	R ₃ Ge-CH ₂ -CH=CH ₂	+0.65
-8.4	PhCH ₂ Li, Et ₂ O	R ₃ Ge-CH ₂ Ph	+6.1
-7.8	CH ₂ =CH-CH ₂ MgBr, Et ₂ O	R ₃ Ge-CH ₂ -CH=CH ₂	+0.64 ^a
-8.3	PhCH ₂ MgCl, Et ₂ O	R ₃ Ge-CH ₂ Ph	+5.6

^a Par hydrogénation catalytique (Pd), ce composé donne R₃Ge-n-Pr $[\alpha]_D^{25}$ +2.2⁵.

Les spectres IR ont été enregistrés sur spectrographe Beckman IR-8; les spectres RMN sur appareil JEOL C-60H dans le tétrachlorure de carbone. Les déplacements sont notés en ppm par rapport au TMS. L'analyse des éléments a été faite par le Service Central de Microanalyse du C.N.R.S. à Thiais.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Synthèse de l'isopropylphényl-1-naphthylgermane

Tétraphénylgermane Ph₄Ge. Nous l'avons préparé selon la méthode de Glockling et Hooton⁸.

Triphénylbromogermane Ph₃GeBr. Ce composé a été obtenu à partir de Ph₄Ge selon la méthode de Johnson et Harris⁴.

Isopropyltriphénylgermane (CH₃)₂CHPh₃Ge. A 78 g (0.2 mole) de triphénylbromogermane dissous dans 250 cm³ de benzène anhydre au reflux, on ajoute 0.25 mole de bromure d'isopropylmagnésium en solution 0.92 N. On porte à reflux 24 h. Après hydrolyse et extraction à l'éther, on chasse tous les solvants par distillation. Le résidu, recristallisé deux fois dans l'éther de pétrole donne un rendement de 62 % (43 g) en (CH₃)₂CHPh₃Ge, F. 114.5–115°. IR: Ge-Ph à 1420 et 1080 cm⁻¹; (CH₃)₂CH- à 1362 et 1380 cm⁻¹. RMN: un massif à δ 7.30 (Ph), un multiplet centré à δ 1.88 (CH) et un doublet centré à δ 1.22 [(CH₃)₂]; J 6.7 Hz. (Trouvé: C, 72.4; H, 6.22; Ge, 20.9. C₂₁H₂₂Ge calc.: C, 72.7; H, 6.39; Ge, 20.9 %)

Isopropylphényldibromogermane (CH₃)₂CHPhGeBr₂. Dans un ballon à trois tubulures (réfrigérant, ampoule à brome et agitateur) on place 260 g (0.75 mole) d'isopropylphénylgermane dissous dans 1 litre de 1,2-dibromoéthane. On verse alors goutte à goutte une solution de 240 g de brome (1.5 mole) dans 400 cm³ de même solvant. Le ballon est refroidi par un bain de glace pendant toute la durée de l'addition du brome. On agite ensuite 48 h à température ambiante et à l'abri de la lumière. Le dibromoéthane et le bromobenzène formé sont alors éliminés par distillation sous pression réduite (20 mm Hg) jusqu'à 130°. On récupère ensuite 240 g (91 %) d'isopropylphényldibromogermane Éb_{0.3} 98–99°. (Trouvé: C, 30.2; H, 3.40; Br, 46.2. C₉H₁₂GeBr₂ calc.: C, 30.6; H, 3.41; Br, 45.4 %)

Isopropylphényl-1-naphthylgermane (CH₃)₂CHPhNpGeH. À 120 g (0.34 mole)

d'isopropylphényldibromogermane dilué par 200 cm³ de toluène anhydre, on ajoute assez rapidement 0.37 mole de bromure d'1-naphtylmagnésium préparé dans 300 cm³ du solvant éther/toluène anhydre 5/1. La réaction est portée au reflux de l'éther sous atmosphère d'azote. Après 48 heures, le milieu réactionnel est versé dans un ballon contenant 14 g d'alumino-hydrure de lithium dans 300 cm³ d'éther anhydre. Après une heure à reflux l'excès d'hydure est détruit par l'acétone et le contenu du ballon versé dans un béccher contenant 500 g de glace et 30 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. Après extraction, la phase organique est lavée deux fois par une solution de bicarbonate de sodium et séchée sur sulfate de magnésium. À ce niveau, on effectue une décoloration de la phase organique par passage rapide sur l'alumine neutre avant de chasser les solvants par distillation. L'isopropylphényl-1-naphtylgermane est lui-même distillé à 149–152°/0.10–0.15 mm; rdt. 75%. IR : Np à 1500 cm⁻¹; (CH₃)₂-CH à 1362 et 1380 cm⁻¹; Ge-H à 2005 cm⁻¹. RMN : un massif de δ 7.1 à 8.0 (Ph et Np); un doublet à δ 5.22, J 3.0 Hz (Ge-H), un multiplet centré à δ 1.85 (CH) et deux doublets centrés à δ 1.18 et 1.28; J 6.7 Hz [(CH₃)₂]. (Trouvé: C, 71.0; H, 6.03; Ge, 22.3. C₁₉H₂₀Ge calc.: C, 71.1; H, 6.24; Ge, 22.6%.)

Dédoublément de l'isopropylphényl-1-naphtylgermane

Isopropylphényl-1-naphtylbromogermane (CH₃)₂CHPhNpGe-Br. Le germane est converti en bromogermane par le *N*-bromosuccinimide dans les conditions suivies par Eaborn et coll.⁹. Rdt. 90%; Éb_{0,2} 180°. IR: disparition de la bande ν(Ge-H) à 2005 cm⁻¹. RMN: un massif de δ 7.15 à 8.0 (Ph et Np); un multiplet centré à δ 2.18 (CH) et deux doublets centrés à δ 1.20 et 1.27, J = 6.7 Hz [(CH₃)₂]. (Trouvé: C, 58.4; H, 4.75; Br, 17.6; Ge, 20.0. C₁₉H₁₉BrGe calc.: C, 57.0; H, 4.75; Br, 18.1; Ge, 20.0%.)

Isopropylphényl-1-naphtylmenthoxygermane (CH₃)₂CHPhNpGe-OMen. On place dans un ballon 80 cm³ de méthanol anhydre et 5.5 g de sodium. Après consommation complète du sodium, on ajoute 88 g (0.22 mole) d'isopropylphényl-1-naphtylbromogermane dilué par 300 cm³ de xylène anhydre. Après agitation pendant une heure à température ambiante, on élimine par filtration le bromure de sodium formé. Le filtrat est versé dans un ballon à 3 tubulures muni d'une colonne type Vigreux de 20 cm, d'un agitateur et d'une entrée d'azote sec. On ajoute alors 55 g (1.6 éq.) de (-)-menthol et l'on distille rapidement l'excès de méthanol. La distillation est alors conduite très lentement sous atmosphère d'azote tandis que l'on suit l'avancement réactionnel par chromatographie en couche mince. Après 12 jours, on évapore sous vide le xylène et le résidu est distillé; le mélange des deux diastéréoisomères formés se présente sous forme d'une huile extrêmement visqueuse: Éb_{0,1} 184–188°; rdt. 86%; rotation spécifique $[\alpha]_D^{25} - 66.2$ (C₆H₆). (Trouvé: C, 73.3; H, 8.04; Ge, 14.9. C₂₈H₃₈GeO calc.: C, 73.4; H, 8.00; Ge, 15.3%.)

Séparation des diastéréoisomères. L'huile est diluée dans deux fois son volume de pentane anhydre et la solution obtenue est refroidie à -30° pendant une semaine. L'un des diastéréoisomères cristallise partiellement. Il est recueilli et recristallisé dans le minimum de pentane. On récupère en moyenne 30% du mélange initial des deux diastéréoisomères.

Les cristaux obtenus (F. 71–74°) ont une rotation spécifique $[\alpha]_D^{25} - 75.1°$ (C₆H₆).

(+)-*Isopropylphényl-1-naphtylgermane* (+)-(CH₃)₂CHPhNpGe-H. On ajoute 0.1 mole (46 g) d'isopropylphényl-1-naphtylmenthoxygermane (F. 71–74°) à une sus-

pension de 8 g d'aluminohydru de lithium dans 300 cm³ d'éther anhydre. On mélange les réactifs à 0° et on agite 6 h à température ambiante sous atmosphère d'azote. L'excès d'hydru de lithium est détruit à 0° par 65 cm³ du mélange acétone/éther (1/2). L'extraction est faite sur glace pilée (500 g) et acide acétique (100 cm³). La phase étherée est lavée 3 fois à l'eau et ensuite au carbonate acide de sodium jusqu'à fin de toute effervescence, puis séchée sur MgSO₄. On agite encore la phase étherée avec 150 g de silicagel pour chromatographie, ce qui élimine une grande quantité de menthol. Après filtration, l'éther est chassé par évaporation sous vide. Le résidu est purifié par chromatographie sur silicagel BDH, éluant: benzène/éther de pétrole (1/9). Par évaporation de l'éluant sous pression réduite, on recueille 21 g (65%) d'isopropylphényl-1-naphtylgermane optiquement actif: $[\alpha]_D^{25} + 1.6^\circ$ (C₆H₆). Le composé se présente sous forme d'une huile dont les spectres IR et RMN sont superposables à ceux du composé racémique.

Réactions de substitution de l'isopropylphényl-1-naphtylchlorogermane

Isopropylphényl-1-naphtylchlorogermane racémique. On dissout 10 g d'isopropylphényl-1-naphtylgermane racémique dans 150 cm³ de CCl₄. On fait barboter du chlore dans cette solution (refroidie à -10°) jusqu'à coloration jaune. Après évaporation du CCl₄ on distille le résidu. On recueille 9.2 g (83%) de chlorogermane. IR: disparition de la bande $\nu(\text{Ge-H})$ à 2005 cm⁻¹. RMN: un massif de δ 7.15 à 8.0 (Ph et Np); un multiplet centré à δ 2.20 (CH) et deux doublets centrés à δ 1.20 et 1.28, $J = 6.7$ Hz (CH₃). Ce spectre est très voisin de celui du bromogermane correspondant. (Trouvé: C, 64.9; H, 5.55; Cl, 10.63; Ge, 18.7. C₁₉H₁₉ClGe calc.: C, 64.2; H, 5.39; Cl, 9.97; Ge, 20.4%.)

(-)-Isopropylphényl-1-naphtylchlorogermane. Nous avons suivi la méthode préconisée par Eaborn et coll.⁹ On fait barboter de l'azote sec dans une solution de 1 g de (+)-isopropylphényl-1-naphtylgermane ($[\alpha]_D^{25} + 1.6$ dans le cyclohexane) dans 40 cm³ de tétrachlorure de carbone refroidi à -15°. On ajoute goutte à goutte une solution de chlore dans CCl₄ jusqu'à coloration jaune persistante. On évapore immédiatement le solvant sous pression réduite. L'huile recueillie (1.1 g) et le chlorogermane racémique ont le même spectre de RMN. Rotation spécifique mesurée dans le benzène: $[\alpha]_D^{25} - 8.7^\circ$.

Mise en oeuvre des réactions de substitution. À 1 g de chlorogermane racémique [ou 0.4 g de (-)-chlorogermane] dissous dans 5 cm³ de benzène anhydre, on ajoute 5 équivalents d'organométallique en refroidissant à 0° pendant le mélange. L'agitation est continuée à température ambiante pendant 40 min pour les organolithiens et pendant 3 h pour les organomagnésiens. Toutes ces opérations sont faites sous atmosphère d'azote sec.

On hydrolyse en présence d'acide chlorhydrique et on sèche les phases étherées sur MgSO₄. Par évaporation de l'éther, on recueille un résidu huileux que l'on purifie par chromatographie sur alumine neutre, éluant benzène/éther de pétrole (5/95). Les composés racémiques fournissent les spectres IR et RMN ainsi que l'analyse des éléments. L'identification des composés optiquement actifs est faite par spectre de RMN. Sauf indication contraire, les rotations spécifiques sont mesurées dans le cyclohexane.

Méthylisopropylphényl-1-naphtylgermane (CH₃)₂CHPhNpGe-CH₃. Ce composé est obtenu par action de méthyllithium en solution 1.04 N sur le chlorogermane.

Rdt. 97%. La valeur de la rotation spécifique $[\alpha]_D^{25} + 3.0^\circ$ est la même si la réaction est faite à 0° ou à -60° . IR: pas de changement notable par rapport au spectre du chlorogermane de départ. RMN: on note l'apparition d'un pic très fin à δ 0.70 (CH_3). (Trouvé: C, 72.0; H, 6.69; Ge, 20.8. $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{Ge}$ calc.: C, 71.5; H, 6.62; Ge, 21.6%.)

Le composé est aussi préparé par action de l'isopropyllithium sur le (-)-méthylphényl-1-naphtylchlorogermane dans l'éther anhydre à -60° . Le chlorogermane est obtenu suivant la méthode de Brook³. On prépare l'isopropyllithium à partir du chlorure d'isopropyl dans l'éther. La réaction est maintenue constamment à -60° par un bain d'acétone et de glace carbonique pour éviter la décomposition du réactif. Rotation spécifique du (-)- $(\text{CH}_3)_2\text{CHPhNpGe-CH}_3$: $[\alpha]_D^{25} - 5.3^\circ$. RMN: spectre superposable avec celui du (+)- $(\text{CH}_3)_2\text{CHPhNpGe-CH}_3$.

Éthylisopropylphényl-1-naphtylgermane $(\text{CH}_3)_2\text{CHPhNpGe-C}_2\text{H}_5$. On l'obtient par action d'éthyllithium 1.17 N sur le chlorogermane dans l'éther à 0° . Le rendement est quantitatif. La rotation spécifique est faible: $[\alpha]_D^{25} + 1.0^\circ$. IR: pas de changement notable par rapport au spectre du chlorogermane de départ. RMN: le massif des protons aliphatiques [$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ et $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ δ 0.80 à 2.40] est d'intensité égale au massif des protons aromatiques (Ph et Np) δ 7.10 à 7.90 (Trouvé: C, 72.9; H, 6.95; Ge, 20.2. $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{Ge}$ calc.: C, 72.3; H, 6.93; Ge, 20.8%.)

n-Propylisopropylphényl-1-naphtylgermane $(\text{CH}_3)_2\text{CHPhNpGe-C}_3\text{H}_7$. Le n-propyllithium 1.0 N conduit dans des conditions analogues à un composé de rotation spécifique $[\alpha]_D^{25} + 2.7^\circ$. IR: élargissement des bandes $\nu(\text{C-H})$ aliphatiques vers 2950 cm^{-1} . RMN: un massif centré à δ 7.50 (Ph et Np); un multiplet à δ 1.80 (CH) et un massif centré à δ 1.21 (les autres hydrogènes aliphatiques). (Trouvé: C, 73.5; H, 7.54; Ge, 19.5. $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{Ge}$ calc.: C, 72.8; H, 7.22; Ge, 20.0%.)

n-Butylisopropylphényl-1-naphtylgermane $(\text{CH}_3)_2\text{CHPhNpGe-n-C}_4\text{H}_9$. Rotation spécifique $[\alpha]_D^{25} + 2.3^\circ$. IR: Le spectre est très peu différent de ceux des deux composés précédents. RMN: le massif des aromatiques (δ 7.30) et celui des aliphatiques (δ 0.6 à 2.1) sont dans le rapport d'intensités relatives 12/16. (Trouvé: C, 73.6; H, 7.48; Ge, 19.0. $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{Ge}$ calc.: C, 73.3; H, 7.49; Ge, 19.2%.)

Allylisopropylphényl-1-naphtylgermane $(\text{CH}_3)_2\text{CHPhNpGe-CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$.

L'allyllithium est préparé par action du lithium sur le phénylallyl éther dans l'éther anhydre à 0° ¹⁰. Après décantation pendant 24 h on prélève et on dose la couche supérieure limpide. La réaction avec le chlorogermane est conduite dans les mêmes conditions que précédemment. Rotation spécifique $[\alpha]_D^{25} + 0.65^\circ$. Le composé préparé à partir du bromure d'allylmagnésium a une rotation spécifique: $[\alpha]_D^{25} + 0.64^\circ$.

IR: apparition d'une bande $\nu(\text{C}=\text{C})$ à 1625 cm^{-1} . RMN: un massif de δ 7.90 à 7.15 (Ph et Np); un quintuplet centré à δ 5.70, $J_1=9\text{ Hz}$, $J_2=8.3\text{ Hz}$ ($-\text{CH}=\text{}$); un triplet déformé à δ 4.85, $J_2=8.3\text{ Hz}$ ($=\text{CH}_2$); un doublet à δ 2.35, $J_1=9\text{ Hz}$ ($-\text{CH}_2-$); un multiplet centré à δ 1.95 ($-\text{CH}$); deux doublets à δ 1.15 et 1.13, $J=6.7\text{ Hz}$ [$(\text{CH}_3)_2$]. (Trouvé: C, 73.0; H, 6.62; Ge, 19.9. $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{Ge}$ calc.: C, 73.3; H, 6.70; Ge, 20.1%.)

Benzylisopropylphényl-1-naphtylgermane $(\text{CH}_3)_2\text{CHPhNpGe-CH}_2\text{Ph}$. Le benzylolithium, préparé à partir du dibenzyl éther, est décanté 30 h avant réaction sur le chlorogermane. Rotation spécifique $[\alpha]_D^{25} + 6.1^\circ$. À partir du chlorure de benzylmagnésium (décantation 18 h) on a une rotation spécifique $[\alpha]_D^{25} + 5.6^\circ$.

IR: deux nouvelles bandes dues au noyau aromatique de (CH_2-Ph) à 1490 et 1600 cm^{-1} . RMN: un massif de δ 7.90 à 6.60 (aromatiques); un pic fin à δ 2.85 ($-\text{CH}_2-$); un quintuplet à δ 1.85, $J=6.7\text{ Hz}$ ($-\text{CH}$) et un doublet à δ 1.11, $J=6.7\text{ Hz}$ [$(\text{CH}_3)_2$].

(Trouvé: C, 76.4; H, 6.41; Ge, 16.8. $C_{26}H_{26}Ge$ calc.: C, 75.9; H, 6.32; Ge, 17.6%)

Hydrogénation de l'allyl- en n-propylisopropylphényl-1-naphtylgermane. On met 15 mg de palladium d'Adams et 130 mg d'allylisopropylphényl-1-naphtylgermane ($[\alpha]_D^{25} + 0.64^\circ$) dans 8 cm³ de cyclohexane. On agite vigoureusement le récipient à température ambiante en maintenant au-dessus du liquide une pression de 1 atm en hydrogène pur. L'appareillage employé permet de lire par volumétrie la quantité d'hydrogène consommée: après deux heures de contact l'hydrogénation est totale. On élimine le catalyseur par filtration. L'évaporation complète du cyclohexane donne une huile dont les spectres IR et de RMN sont superposables à ceux du n-propylisopropylphényl-1-naphtylgermane directement obtenu par le n-propyllithium. Rotation spécifique $[\alpha]_D^{25} + 2.23^\circ$.

REMERCIEMENTS

Nous remercions le Germanium Research Committee pour un don de tétrachlorure de germanium.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 (a) R. CORRIU ET G. LANNEAU, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 267 (1968) 782;
(b) R. CORRIU ET G. LANNEAU, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 165.
- 2 (a) F. H. CARRÉ, R. J. P. CORRIU ET R. B. THOMASSIN, *Chem. Commun.*, (1968) 560;
(b) F. CARRÉ, R. CORRIU ET M. LÉARD, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 101.
- 3 A. G. BROOK AND G. J. D. PEDDLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1869.
- 4 O. H. JOHNSON AND D. M. HARRIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72 (1950) 5564.
- 5 J. H. BREWSTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 5475.
- 6 C. EABORN, R. E. E. HILL, P. SIMPSON, A. G. BROOK AND D. MACRAE, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 241.
- 7 C. EABORN, R. E. E. HILL AND P. SIMPSON, *Chem. Commun.*, (1968) 1077.
- 8 F. GLOCKLING AND K. A. HOOTON, *J. Chem. Soc.*, (1962) 3509.
- 9 C. EABORN, P. SIMPSON AND I. D. VARMA, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 1133.
- 10 J. J. EISCH AND A. M. JACOBS, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 2145.

J. Organometal. Chem., 25 (1970) 395-402