

## MÉCANISME ET STÉRÉOCHIMIE DES RÉACTIONS D'ADDITION DES ALCOYL- ET ALCOYLHALOGÉNOGERMANES SUR LE CHLORURE DE PROPARGYLE

M. MASSOL, J. SATGÈ ET M. LESBRE

Laboratoire des Organométalliques, E.R.A. des Organogermanes, Faculté des Sciences, Toulouse (France)

(Reçu le 13 janvier 1969)

### SUMMARY

The organogermanium hydrides and halohydrides  $R_3GeH$ ,  $R_2(Cl)GeH$ ,  $R(Cl)_2GeH$  and  $Cl_3GeH$  react with propargyl chloride according to three competitive reactions of the Ge-H bond: *addition* on the triple bond giving several ethylenic isomers of the germanium group; *reduction* of propargyl chloride to propyne and *condensation/elimination* with formation of a  $\beta$ -acetylenic organogermanium compound and release of HCl.

The corresponding percentages of the different reactions are highly variable depending on the hydrides and the experimental conditions. They allow to study the mechanism and the stereochemistry of the addition, and to follow the variation of the polarity of the Ge-H bond as a function of the electronic effects of the substituents bonded to germanium.

### RÉSUMÉ

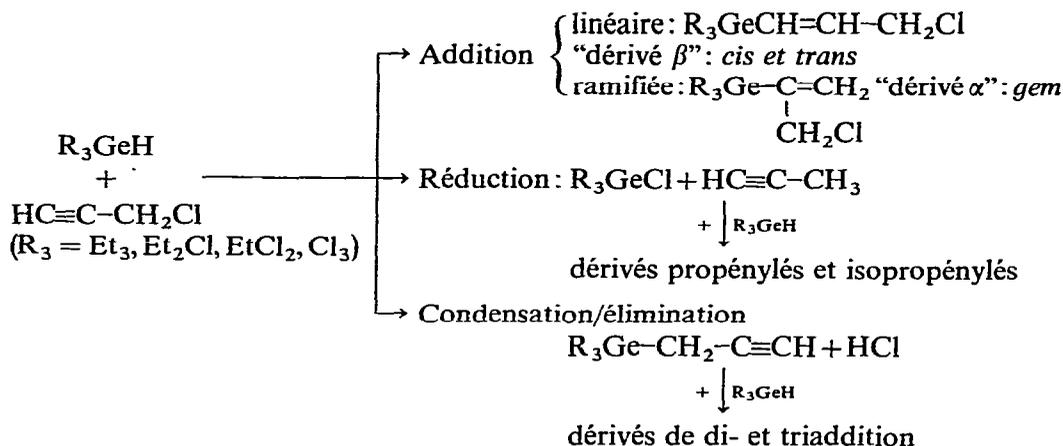
Les hydrures et halogénohydrures organogermaniques  $R_3GeH$ ,  $R_2(Cl)GeH$ ,  $R(Cl)_2GeH$  et  $Cl_3GeH$  réagissent avec le chlorure de propargyle suivant trois réactions compétitives de la liaison Ge-H: *addition* sur la triple liaison qui donne divers isomères germaniés éthyléniques; *réduction* du chlorure de propargyle en propyne et *condensation/élimination* avec formation d'un organogermanique  $\beta$ -acétylénique et départ de HCl.

Les pourcentages relatifs de ces différentes réactions diffèrent considérablement suivant les hydrures envisagés et suivant les conditions expérimentales. Ils permettent, avec l'étude du mécanisme et de la stéréochimie de l'addition, de suivre la variation de polarité de la liaison Ge-H en fonction des effets électroniques des substituants liés au germanium.

L'action comparée des trialcoylgermanes  $R_3GeH^{1,2}$ , des alcoylchlorogermanes  $R_2(Cl)GeH$  et  $R(Cl)_2GeH^{2,3}$  et du trichlorogermane<sup>4,5</sup> sur le chlorure d'allyle nous a permis d'observer trois réactions concurrentes: *addition* sur l'insaturation carbone-carbone, *réduction* en propène et *condensation/élimination*. Les pourcentages de ces réactions varient avec la nature des groupements R de  $R_3GeH^3$ . Poursuivant l'étude de l'influence des substituants fixés au germanium sur la polarité et la réactivité

de la liaison Ge-H, nous avons confronté les mêmes organogermanes avec le chlorure de propargyle sous diverses conditions expérimentales<sup>6</sup>.

Les équations ci-dessous schématisent l'ensemble des réactions et la structure de composés isolés au cours de ces différentes opérations:



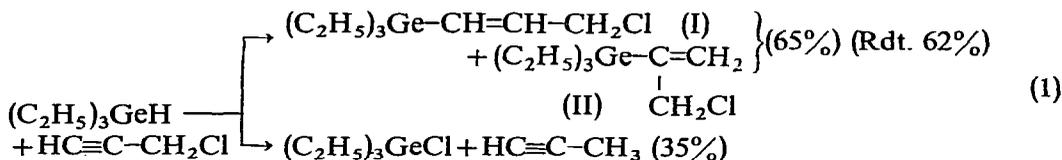
### I. RÉACTIONS D'“ADDITION”, DE “RÉDUCTION” ET DE “CONDENSATION/ÉLIMINATION”

Les réactions des organogermanes avec  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$  ont été réalisées sans solvant ou dans l'acétonitrile ou l'éther, avec ou sans catalyseur.

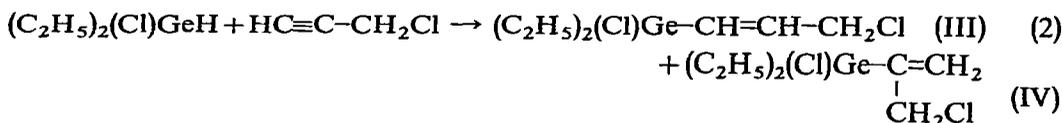
#### (A) Opérations en l'absence de solvant

(1) Action du triéthylgermane,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeH}$ . (a) Aucune réaction d'addition n'est observée en l'absence de catalyseur (exp. 1). Seule la formation de triéthylchlorogermane  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeCl}$  correspond sous effet thermique prolongé à la réaction de réduction du chlorure de propargyle.

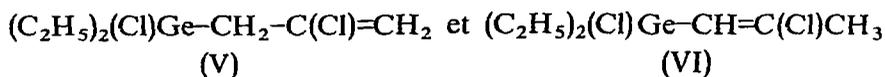
(b) En présence de catalyseur platiné ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  dans isopropanol) les deux réactions d'addition et de réduction sont observées (exp. 2):



(2) Action du diéthylchlorogermane,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{Cl})\text{GeH}$ . (a) En l'absence de catalyseur, sous effet thermique en tube scellé (exp. 3) on observe uniquement, comme dans le cas précédent, les réactions d'addition et de réduction: L'addition (pourcentage relatif 75%) conduit aux dérivés germaniés  $\beta$  linéaire et  $\alpha$  ramifié (Rdt. 47%):



Aux isomères d'addition normaux (III) et (IV) s'ajoutent dans ce cas particulier deux dérivés éthyléniques "anormaux" de structure :



dont la formation peut être expliquée par mécanisme radicalaire (*cf.* par. IV). La structure de ce dernier a pu être définitivement déterminée et différenciée de celle initialement proposée :



après comparaison avec les isomères d'addition du diéthylchlorogermane sur le chloroallène (*cf.* par. IIIC). La réduction (25%) est confirmée par l'obtention de dichlorure de diéthylgermanium  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GeCl}_2$  et de propyne, qui conduit, en tube scellé, à la formation secondaire de petites quantités de chlorures germaniés propényles et isopropényles :



Aucun dérivé supplémentaire ne permet de déceler une réaction de condensation.

(b) Les deux réactions concurrentes d'addition et de réduction sont également observées dans l'action de  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{Cl})\text{GeH}$  en présence d'azobisisobutyronitrile (AIBN) ou sous irradiation UV (exp. 4). Leurs pourcentages relatifs, sensiblement différents de ceux de l'opération précédente sous simple effet thermique, sont consignés dans le Tableau 1.

(3) Action de l'éthylchlorogermane:  $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{Cl})_2\text{GeH}$ . La réaction est exothermique dès la température ordinaire en l'absence de catalyseur (exp. 5); l'analyse

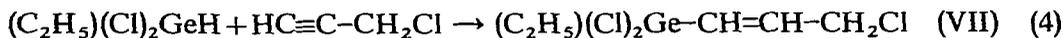
TABLEAU 1

ACTION DES HYDRURES ORGANOGÉMANIQUES SUR LE CHLORURE DE PROPARGYLE: INFLUENCE DES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

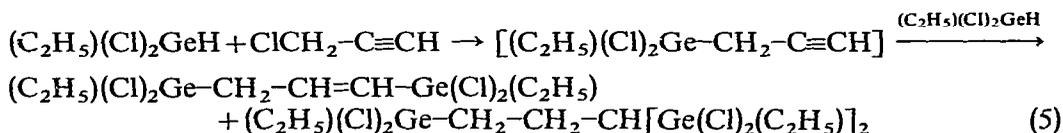
Hydruure	Exp. No.	Conditions expérimentales				% relatifs			Rdts. (%)	
		t (°C)	Durée	Catalyseur	Solvant	Add.	Réd.	Condens.	Add.	Global
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeH}$	1	150	15 h	(Tube scellé)		0	100	0	0	45
	8	80	1 h	$\text{H}_2\text{PtCl}_6$	$\text{CH}_3\text{CN}$	20	80	0	14	70
	2	25 <sup>a</sup>	10 min	$\text{H}_2\text{PtCl}_6$		65	35	0	62	95
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{Cl})\text{GeH}$	9	80	5 h		$\text{CH}_3\text{CN}$	45	55	0	30	65
	3	150	15 h	(Tube scellé)		75	25	0	47	63
	4	80	5 h	AIBN (ou UV)		85	15	0	72	85
$(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{Cl})_2\text{GeH}$	5	25 <sup>a</sup>	1 h			90	0	10	80	90
	10	80	5 h		$\text{CH}_3\text{CN}$	72	0	28	53	74
$\text{Cl}_3\text{GeH}$	6	25 <sup>a</sup>	30 min			55	0	45	36	65
	7	25 <sup>a</sup>	3 h		éther (9)	0	0	90	0	

<sup>a</sup> Réactions exothermiques.

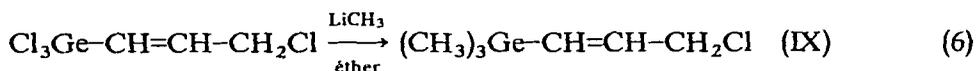
du mélange réactionnel révèle la formation exclusive du dérivé d'*addition*  $\beta$  linéaire (Rdt. 80%).



Quelques traces de  $(C_2H_5)GeCl_3$  correspondent à un pourcentage négligeable de *réduction*; par contre, la présence en petite quantité de dérivés plus lourds di- et trigermaniés indique un faible pourcentage de *condensation*. Leur formation peut s'expliquer par addition de une ou deux molécules d'éthyldichlorogermane sur le dérivé  $\beta$  acétylénique intermédiaire de condensation non isolé :



(4) *Action du trichlorogermane,  $Cl_3GeH$ .* En l'absence de solvant (exp. 6) le trichlorogermane fraîchement préparé selon Petrov, Mironov *et al.*<sup>8</sup> se fixe de façon très exothermique sur l'insaturation du chlorure de propargyle conduisant uniquement au dérivé  $\beta$  linéaire:  $Cl_3Ge-CH=CH-CH_2Cl$  (VIII) (Rdt. 36%). L'alcoylation des liaisons Ge-Cl par le méthyllithium conduit au 1-(triméthylgermyl)-3-chloropropène correspondant :



Parallèlement à l'*addition*, on isole deux dérivés secondaires di- et trigermaniés  $Cl_3Ge-CH=CH-CH_2-GeCl_3$  et  $(Cl_3Ge)_2CH-CH_2-CH_2-GeCl_3$  dus à la réaction de *condensation* (pourcentage relatif 50%). Par méthylation au moyen de  $CH_3MgI$ , ces dérivés conduisent aux composés  $(CH_3)_3Ge-CH=CH-CH_2-Ge(CH_3)_3$  et  $[(CH_3)_3Ge]_2CH-CH_2-CH_2-Ge(CH_3)_3$  déjà décrits par Mironov *et al.*<sup>9</sup> dans l'action de l'étherate du trichlorogermane sur le chlorure de propargyle. Les auteurs signalent dans ce cas (exp. 7) la réaction exclusive de condensation.

#### (B) Opération en présence d'un solvant

Nous avons fait réagir le triéthylgermane, le diéthylchlorogermane et l'éthyldichlorogermane sur le chlorure de propargyle au sein d'un solvant polaire: l'acétonitrile (exp. 8, 9, 10 respectivement). Les modifications apportées dans ces conditions aux pourcentages des réactions d'*addition*, de *réduction* et de *condensation*, par rapport aux opérations décrites plus haut, sont rassemblées dans le Tableau 1 ci-dessus.

## II. ÉTUDE DE LA COMPÉTITION DES RÉACTIONS "D'ADDITION", DE "RÉDUCTION" ET DE "CONDENSATION": ÉVOLUTION DE POLARITÉ DE LA LIAISON Ge-H

Les diverses opérations réalisées en l'absence de solvant (exp. 2, 3, 5) montrent (Tableau 1), une nette modification des pourcentages relatifs des trois réactions compétitives en fonction de la nature des hydrures germaniés envisagés. Le pourcentage de la "*réduction*" décroît en effet lorsqu'on passe du triéthylgermane  $(C_2H_5)_3GeH$  à l'éthyldichlorogermane  $(C_2H_5)(Cl)_2GeH$ , au profit de la réaction "*d'addition*".

Ceci correspond comme dans les réactions des mêmes hydrures germaniés sur le chlorure d'allyle<sup>2,3</sup> à une diminution du caractère "hydrure" de l'hydrogène Ge-H avec l'accroissement du nombre d'atomes de chlore liés au germanium.

Mais d'importantes modifications sont apportées à ces pourcentages par la variation des conditions expérimentales. Il ressort, en effet, des valeurs du Tableau 1 que le caractère polaire de la liaison Ge-H est notablement accru par l'emploi d'un solvant polaire tel que l'acétonitrile.

Pour le triéthylgermane,  $(C_2H_5)_3GeH$ , la polarisation  $\text{>Ge}^{\delta+}-H^{\delta-}$  et en conséquence le caractère réducteur de cet hydrure sont fortement accrus au sein de  $CH_3CN$ . Le pourcentage de l'addition diminue considérablement au profit de celui de la réduction en passant de l'expérience 2 à l'expérience 8. La "réduction" devient même exclusive en l'absence de catalyseur d'addition (exp. 1).

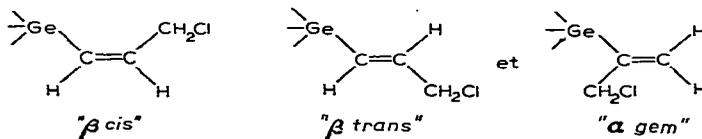
Pour le dérivé monochloré,  $(C_2H_5)_2(Cl)GeH$ , l'addition prépondérante sous effet thermique ou sous catalyse radicalaire (exp. 3 et 4) devient, en présence d'acétonitrile (exp. 9), inférieure en pourcentage relatif à la réduction. La liaison Ge-H moins polarisée que celle de  $(C_2H_5)_3GeH$ , semble donc présenter un léger caractère ionique  $\text{>Ge}^{\delta+}-H^{\delta-}$  accentué dans l'acétonitrile.

Avec le dichlorure,  $(C_2H_5)(Cl)_2GeH$  (exp. 5), l'addition est à peu près univoque lorsqu'on opère sans solvant. Au contraire, dans l'acétonitrile le pourcentage notable de condensation doit correspondre à un accroissement du caractère "acide" de l'hydrogène de la liaison Ge-H.

Cette évolution de polarité s'accroît encore dans le trichlorogermane  $Cl_3GeH$ , qui conduit à un fort pourcentage de condensation/élimination (exp. 6). La réaction de condensation est même univoque si l'on opère dans l'éther (exp. 7), par suite du caractère électrophile de l'hydrogène dans l'étherate du germanochloroforme  $Cl_3GeH \cdot 2 Et_2O$ <sup>10,11</sup>. Ces résultats expérimentaux qui soulignent l'influence des effets inductifs  $+I$  ou  $-I$  des substituants liés au germanium, ainsi que celle d'un solvant polarisant, mettent donc en évidence une inversion de polarité de la liaison Ge-H dans la séquence  $R_3GeH$ ,  $R_2(Cl)GeH$ ,  $R(Cl)_2GeH$ ,  $Cl_3GeH$ . Sensiblement apolaire pour le dichlorure  $R(Cl)_2GeH$ , la liaison Ge-H acquiert la polarité  $\text{>Ge}^{\delta+}-H^{\delta-}$  avec l'accroissement des effets  $+I$  des groupes alcoyles sur le germanium, tandis qu'elle prend la polarité inverse\*  $\text{>Ge}^{\delta-}-H^{\delta+}$  avec l'augmentation du nombre des substituants attracteurs tels que Cl.

### III. STRUCTURE DES DÉRIVÉS D'ADDITION

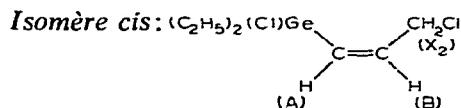
L'addition de la liaison Ge-H sur la triple liaison acétylénique du chlorure de propargyle peut conduire aux trois isomères géométriques suivants:



\* La même polarité  $\text{>Ge}^{\delta-}-H^{\delta+}$  est observée également pour  $C_6H_5(Cl)_2GeH$  dans l'action sur ce germane de dérivés carbonylés insaturés tels que l'oxyde de mésityle<sup>12,13</sup> ou le diphenylcétène<sup>14</sup>.

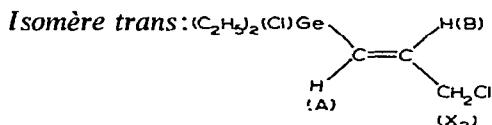
## (A) Analyse RMN

(1) Cas de l'addition de  $(C_2H_5)_2(Cl)GeH$ : dérivés d'addition normaux  $\alpha$  et  $\beta$ .  
 (a) dérivé  $\beta$ :  $(C_2H_5)_2(Cl)Ge-CH=CH-CH_2Cl$  (III). Les protons des groupes éthyliques liés au Ge, donnent un multiplet très aigu à  $\delta = 1.2 \cdot 10^{-6}$ . L'intégration fait apparaître un rapport 1/1 entre les signaux des protons éthyléniques à  $\delta = 6-6.5 \cdot 10^{-6}$ , et ceux du groupe méthylène ( $\delta \approx 4 \cdot 10^{-6}$ ) en  $\alpha$  de la double liaison et porteur de l'atome chlore.

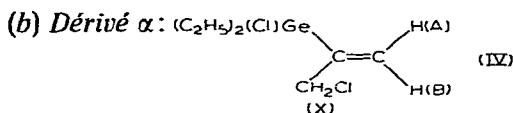


Une analyse du premier ordre suffit à prouver la structure. Le spectre présente pour : (A) Un doublet très net par couplage avec (B):  $J_{AB} = 12.5$  Hz, chaque pic étant détripilé par couplage avec X. Le couplage allylique  $J_{AX}$  est de l'ordre de 1.0 Hz. (B) Un système de deux triplets:  $J_{AB} = 12.5$  Hz,  $J_{BX} = 7.3$  Hz. ( $X_2$ ) Un doublet à  $\delta = 4.08 \cdot 10^{-6}$ . Dans ce cas (dérivé *cis*) le spectre peut être interprété comme celui d'un système  $AMX_2$ , l'écart entre les deux raies du doublet correspond sensiblement à la constante  $J_{BX} = J_{MX}$  de 7.3 Hz.

La multiplicité du proton B a été prouvée sans ambiguïté par expérience de découplage de spin, réalisée suivant la technique du balayage de champ. La coalescence des deux triplets à  $\delta = 6.45$  et  $6.65 \cdot 10^{-6}$  fait apparaître pour les protons éthyléniques les signaux caractéristiques d'un système AB classique.



Le spectre de cet isomère, du type  $ABX_2$ , est plus dégénéré que celui de l'isomère *cis*. Les attributions précises des divers signaux des protons éthyléniques à  $\delta = 6-6.5 \cdot 10^{-6}$ , ainsi que la détermination des valeurs des constantes de couplage nécessiteraient une analyse mathématique. On peut néanmoins retenir les faits suivants: le pic principal à  $6.16 \cdot 10^{-6}$  paraît associé au pic de faible intensité, isolé à  $5.88 \cdot 10^{-6}$  constituant ainsi le doublet du proton (A) en  $\alpha$  de Ge ( $J_{HH\ trans} = 17.5$  Hz). Cette attribution, en accord avec celle donnée par Seyferth *et al.*<sup>15</sup> pour le *trans*-triméthylpropénylgermanium est confirmée par irradiation de  $X_2$  qui fait apparaître deux doublets d'un système AB. Une attribution identique est aussi donnée par Cohen *et al.*<sup>16</sup> pour l'analyse du système  $ABX_2$  des dichloropropènes. Une simplification de notre spectre n'est pas observée par changement de solvant.



Dans le spectre RMN de la fraction chromatographique correspondant essentiellement au dérivé secondaire (VI), deux multiplets à  $\delta = 5.58 \cdot 10^{-6}$  et  $\delta = 6.0 \cdot 10^{-6}$ , peuvent être attribués aux protons A et B du dérivé  $\alpha$ ; les deux protons X donnant un multiplet à  $\delta = 4.25 \cdot 10^{-6}$ .

(2) *Cas de l'addition de  $(C_2H_5)_3GeH$  et  $(C_2H_5)(Cl)_2GeH$* . Comme dans le cas précédent pour le dérivé  $\beta$ , seuls les spectres RMN des isomères *cis* peuvent être analysés comme des spectres du 1<sup>o</sup> ordre. Le spectre du dérivé  $\alpha$  *gem*, obtenu uniquement avec  $(C_2H_5)_3GeH$ , est également caractérisé par 3 multiplets (cf: Tableau 2).

(3) *Cas de l'addition de  $Cl_3GeH$* . Les groupes méthyles du dérivé triméthylé  $(CH_3)_3Ge-CH=CH-CH_2Cl$  (IX) obtenu selon la réaction (6) donnent un singulet à  $\delta=0.24 \cdot 10^{-6}$  pour l'isomère *trans* et  $\delta=0.32 \cdot 10^{-6}$  pour l'isomère *cis*.

TABLEAU 2

SPECTRES RMN DES DÉRIVÉS D'ADDITION DES HYDRURES ORGANOGÉMANIQUES  $R_3GeH$  AU CHLORURE DE PROPARGYLE  
 $\delta$  exprimé en  $10^{-6}$ ;  $J$  exprimé en Hz.

	$R_3$	No du composé	$\delta_A$	$\delta_B$	$\delta_X$	$J_{AB}$	$J_{BX}$	$J_{AX}$
$\begin{array}{c} R_3Ge \\ \diagdown \\ C=C \\ \diagup \\ H \end{array} \begin{array}{c} (X) \\ \\ \\ (A) \end{array} \begin{array}{c} CH_2Cl \\ \\ \\ (B) \end{array}$	Me <sub>3</sub>	(IX)	5.90 (d, t)	6.38 (d, t)	4.0 (m)	12.5	7.2	
	Et <sub>2</sub> Cl	(III)	5.90 (d, t)	6.53 (d, t)	4.08 (d)	12.5	7.3	~1.0
	EtCl <sub>2</sub>	(VII)	6.05 (d, t)	6.66 (d, t)	4.21 (d)	12.2	7.2	
	Cl <sub>3</sub>	(VIII)	6.13 (d, t)	6.76 (d, t)	4.31 (d)	11.5	7.1	~1.0
$\begin{array}{c} R_3Ge \\ \diagdown \\ C=C \\ \diagup \\ H \end{array} \begin{array}{c} (B) \\ \\ \\ (A) \end{array} \begin{array}{c} H \\ \\ \\ (X) \end{array} \begin{array}{c} CH_2Cl \\ \\ \\ (B) \end{array}$	Me <sub>3</sub>	(IX)		(6.08 m)	4.0 (m)			
	Et <sub>3</sub>	(I)		(6.00 m)	4.0 (m)			
	Et <sub>2</sub> Cl	(III)	6.10 (m)	6.30 (m)	4.06 (d)	17.5	4.2	
	EtCl <sub>2</sub>	(VII)	6.30 (m)	6.50 (m)	4.18 (d)	18.1	4.5	
$\begin{array}{c} R_3Ge \\ \diagdown \\ C=C \\ \diagup \\ CH_2Cl \end{array} \begin{array}{c} (A) \\ \\ \\ (X) \end{array} \begin{array}{c} H \\ \\ \\ (B) \end{array}$	Cl <sub>3</sub>	(VIII)	6.45 (m)	6.70 (m)	4.25 (d)	17.5	4.1	
	Et <sub>3</sub>	(II)	5.30 (m)	5.90 (m)	4.15 (m)			
	Et <sub>2</sub> Cl	(IV)	5.58 (m)	6.0 (m)	4.25 (m)			

Le Tableau 2 ci-dessous résume les caractéristiques RMN des protons de la chaîne fonctionnelle de tous les dérivés d'addition.

### (B) Analyse infrarouge

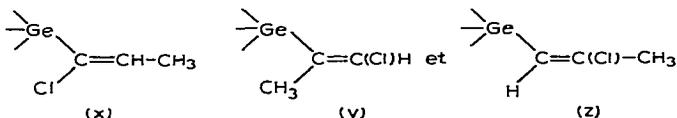
Tous les isomères d'addition [sauf le dérivé (V)] présentent la vibration de valence caractéristique  $\nu(C=C)$  en  $\alpha$  du germanium, à  $1618-1620 \text{ cm}^{-1}$ , abaissée par rapport à la position normale<sup>17</sup>. Une faible bande à  $3015-3020 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de valence  $\nu[=C-H(\text{vinyl})]$ . De plus, dans tous les isomères "trans" on relève les bandes de déformation  $=C-H$  *trans* "dans" le plan à  $1305 \text{ cm}^{-1}$  et "hors" du plan à  $980 \text{ cm}^{-1}$ , absentes dans les spectres des isomères *cis*. Les dérivés à groupe  $\text{>C=CH}_2$  terminal se caractérisent par une absorption à  $3080 \text{ cm}^{-1}$ .

### (C) Cas particulier de l'action du diéthylchlorogermane

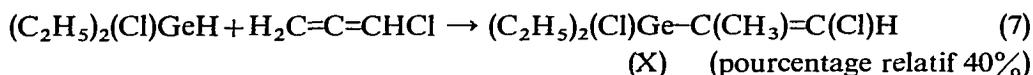
(1) *Produits d'addition anormaux: comparaison avec l'addition sur le chloropropadiène*. Dans l'action de  $(C_2H_5)_2(Cl)GeH$  sur le chlorure de propargyle, à côté de deux dérivés d'addition normaux  $\alpha$  et  $\beta$ , deux dérivés éthyléniques ont été isolés [% relatif: 20% dans l'opération en tube scellé (exp. 3); 40% dans l'exp. 4 sous UV ou AIBN]:

La structure de l'un d'eux, (V):  $(C_2H_5)_2(Cl)Ge-CH_2-C(Cl)=CH_2$  se déduit du spectre RMN de la fraction chromatographique correspondante. Deux multiplets à  $\delta = 5.05 \cdot 10^{-6}$  et  $\delta = 2.45 \cdot 10^{-6}$  (intégration 2/2) correspondent respectivement aux deux protons A géminés sur le carbone éthylénique et aux protons X en  $\alpha$  du Ge.

Pour le second dérivé, (VI):  $(C_2H_5)_2(Cl)Ge-CH=C(Cl)-CH_3$ , (*cis* et *trans*), l'intégration du quartet à  $\delta = 5.75 \cdot 10^{-6}$  et du doublet  $\delta = 2.25 \cdot 10^{-6}$ , montre la présence d'un groupe méthyle couplé avec un seul proton éthylénique (système  $AX_3$ :  $J_{AX} = 1$  Hz). Des trois structures envisageables suivant le spectre RMN



la formule (x) doit être éliminée, le couplage  $J_{AX}$  de 1 cps ne pouvant correspondre qu'à un couplage allylique compatible avec les formules (y) et (z). L'indétermination entre les structures (y) et (z) a pu être levée grâce à la synthèse du dérivé de structure (y):  $(C_2H_5)_2(Cl)Ge-C(CH_3)=C(H)Cl$  à partir du chloropropadiène. Ce dernier préparé selon Jacobs *et al.*<sup>18</sup> réagit dans les mêmes conditions que le chlorure de propargyle sur le diéthylchlorogermane. L'addition a lieu en partie\* par fixation du germanium sur le carbone central selon :



En RMN ce dérivé présente (*cf.* Tableau 3) aussi bien pour l'isomère *cis* que pour l'isomère *trans*, d'une part un doublet pour le groupe méthyle moins "déblindé" que celui du  $CH_3$  du dérivé (VI) obtenu avec  $HC\equiv C-CH_2Cl$ , et d'autre part un signal du proton éthylénique (quartet) plus déplacé vers les champs faibles que celui du proton équivalent de (VI). Cette différence sur les déplacements chimiques des signaux H et

TABLEAU 3

SPECTRES RMN DES DÉRIVÉS D'ADDITION ANORMAUX (v) ET (vi) DU DIÉTHYLCHLOROGERMANE AU CHLORURE DE PROPARGYLE ET DU DÉRIVÉ (x) D'ADDITION DU MÊME CHLOROGERMANE AU CHLOROPROPADIÈNE

Dérivé	No	$\delta_A$	$\delta_X$	$J_{AX}$
$(C_2H_5)_2(Cl)Ge-CH_2-C(Cl)=CH_2$ (X) (A)	(V)	5.05 (m)	2.45 (m)	
$(C_2H_5)_2(Cl)Ge-CH=C(CH_3)Cl$ (A) (X)	(VI) <i>cis</i> <i>trans</i>	5.75 (qu)	2.25 (d)	~ 1.0
$(C_2H_5)_2(Cl)Ge-CH=C(Cl)H$ $CH_3(X)$ (A)	(X) <i>cis</i> <i>trans</i>	6.21 (qu) 6.50 (qu)	1.93 (d) 1.95 (d)	1.5 1.6

\* Cette réaction qui conduit par ailleurs à un % notable de dérivé d'addition par fixation du groupe germanié sur le carbone terminal du système allénique fait l'objet d'une étude de la stéréochimie de l'addition des hydrures organogermaniques sur les allènes<sup>19</sup>.

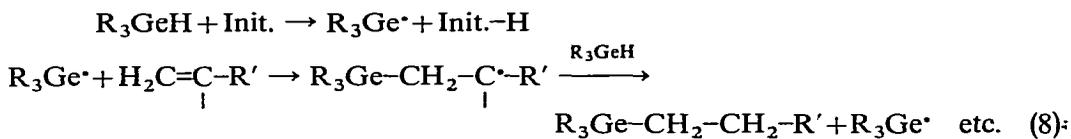
CH<sub>3</sub> conduit bien à attribuer au dérivé (VI) la structure (z) c'est-à-dire (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(Cl)Ge-CH=C(Cl)-CH<sub>3</sub>

(2) *Produits d'addition secondaires dus à la réduction du chlorure de propargyle en propyne.* Les isomères propényles et isopropényles (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(Cl)Ge-CH=CH-CH<sub>3</sub> et (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(Cl)Ge-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>, formés dans l'opération en tube scellé, selon l'équation (3) se caractérisent par des absorptions en IR :  $\nu(\text{C}=\text{C})$  à 1620 cm<sup>-1</sup> et 1635 cm<sup>-1</sup> respectivement,  $\nu(\text{C}-\text{H})$  à 3015 cm<sup>-1</sup> et  $\nu(\text{C}=\text{CH}_2)$  à 3090 cm<sup>-1</sup>. En RMN le groupe méthyle lié au carbone éthylénique donne un doublet pour l'isomère propényle: *cis*:  $\delta = 2.06 \cdot 10^{-6}$ ,  $J(\text{CH}_3-\text{C}-\text{H}) = 7.5$  Hz); *trans*:  $\delta = 1.88 \cdot 10^{-6}$   $J(\text{CH}_3-\text{C}-\text{H}) = 5.0$  Hz; et un singlet à  $\delta = 1.52 \cdot 10^{-6}$  pour l'isomère isopropényle.

#### IV. MÉCANISME ET STÉRÉOCHIMIE DE L'ADDITION

Le Tableau 4 ci-dessous donne en fonction des conditions expérimentales les pourcentages relatifs des isomères d'addition obtenus à partir de chaque hydrure organogermanique.

L'addition des alcoylhalogénogermanes sur les composés éthyléniques a montré que l'addition procède par mécanisme radicalaire conduisant exclusivement à des dérivés d'addition linéaires<sup>2</sup>:



Avec les composés acétyléniques l'addition devient moins univoque: l'action du chlorure de propargyle permet notamment d'observer une compétition entre deux

TABLEAU 4

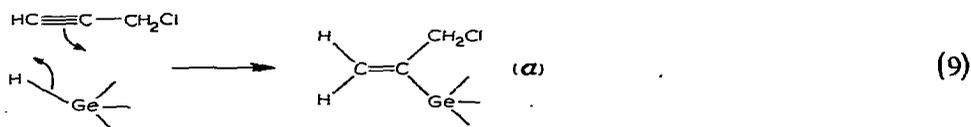
POURCENTAGES RELATIFS DES ISOMÈRES D'ADDITION ÉTHYLÉNIQUES  $\beta$  LINÉAIRES ET  $\alpha$  RAMIFIÉS: INFLUENCE DES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Hydrure	Conditions		Dérivés $\beta$		Dérivé $\alpha$ <i>gem</i>
	Catalyseur	Solvant	<i>Cis</i>	<i>Trans</i>	
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> GeH	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> CN	0	40	60
	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> <sup>b</sup>		~0	35	65
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (Cl)GeH <sup>a</sup>		CH <sub>3</sub> CN	45	25	30
	AIBN		50	33	17
	UV		50	37	13
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(Cl) <sub>2</sub> GeH	<i>t</i> <sup>o</sup> ordinaire (sans catalyseur)	CH <sub>3</sub> CN	65	35	0
			60	40	0
Cl <sub>3</sub> GeH	<i>t</i> <sup>o</sup> ordinaire exothermique		10	90	0

<sup>a</sup> Dans ce cas les pourcentages relatifs indiqués dans ce tableau concernent uniquement la formation des dérivés d'addition normaux. <sup>b</sup> Dans ce cas, une analyse RMN détaillée des fractions chromatographiques correspondant à chaque isomère d'addition a permis après de meilleures attributions des signaux, de corriger les pourcentages initialement proposés<sup>6</sup> après analyse RMN du mélange.

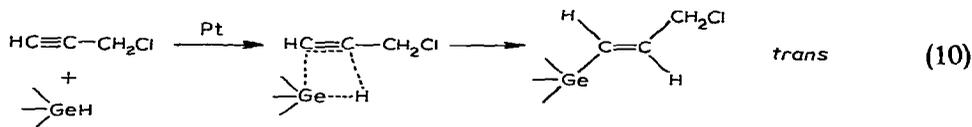
mécanismes pour l'addition. La formation de dérivés fonctionnels  $\alpha$  germaniés  $\text{>Ge-CX=C<}$  ramifiés et  $\beta$  germaniés  $\text{>Ge-C=C-X}$  linéaires, s'explique respectivement suivant une addition polaire et suivant une addition radicalaire du Ge-H sur la triple liaison.

Pour le diéthylchlorogermane  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{Cl})\text{GeH}$  (Tableau 4) les réactions d'addition conduisent essentiellement aux isomères  $\beta$  germaniés. Le mécanisme homolytique de formation de ces isomères est confirmé par l'effet catalytique des initiateurs de réactions radicalaires (UV ou AIBN). L'addition est, au contraire, inhibée par le "galvinoxyl", dans ce cas seul le dérivé d'addition  $\alpha$  germanié est obtenu en faible proportion. Par contre, le pourcentage de dérivé  $\alpha$ , faible en l'absence de solvant (13-17%) devient important au sein de l'acétonitrile (30%). Dans ce solvant polarisant le mécanisme d'addition polaire vraisemblablement concerté (éq. 9) semble être, comme pour l'hydrostannation des acétyléniques<sup>20-22</sup> nettement favorisé.



Un tel mécanisme explique d'autre part l'obtention prépondérante du dérivé  $\alpha$  germanié dans le cas du triéthylgermane  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeH}$  (Tableau 4), les effets électroniques des groupes alcoyles qui confèrent à la liaison Ge-H une plus grande polarité selon  $\text{>Ge}^{\delta+}-\text{H}^{\delta-}$  favorisant le mécanisme polaire.

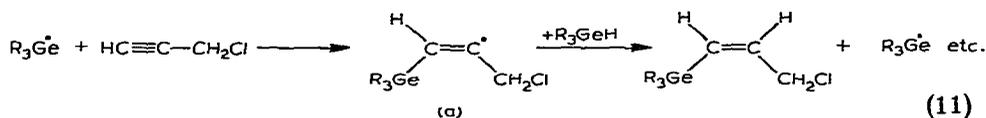
Cependant, la formation du dérivé  $\beta$  linéaire, toujours dans le cas de  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeH}$ , peut également s'expliquer en présence de platine réduit (formé par réduction de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  sur le triéthylgermane) par une "cis-addition" du groupement Ge-H sur la triple liaison:



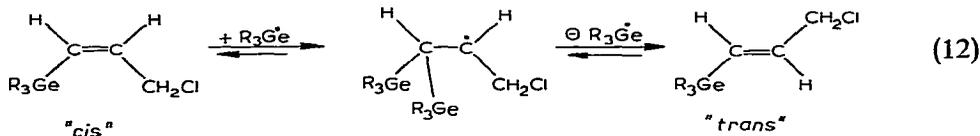
Cette "cis-addition" à la surface du catalyseur, avec formation exclusive de l'isomère trans, est également observée par Benkeser *et al.* dans l'addition du trichlorosilane aux acétyléniques<sup>23</sup>.

Dans le cas de l'éthylchlorogermane  $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{Cl})_2\text{GeH}$  pour lequel la scission homolytique de la liaison Ge-H est très facile, la polarité du milieu apparaît sans effet sur le processus radicalaire de l'addition. Seuls les isomères  $\beta$  sont isolés en l'absence de "galvinoxyl" qui inhibe totalement la réaction.

Le mécanisme radicalaire proposé pour l'addition des chlorogermanes au phénylacétylène<sup>2</sup> peut donc être à nouveau retenu dans le cas du chlorure de propargyle, la "trans" addition conduisant initialement par l'intermédiaire du radical vinylique (a) à l'isomère "cis" (éq. 11). La formation de l'isomère "trans" dont le pour-



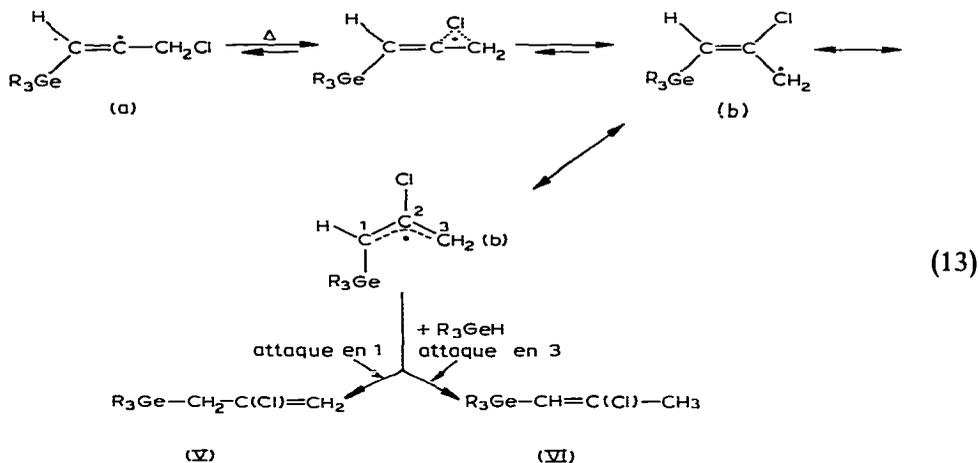
centage croît régulièrement en cours de réaction aux dépens du pourcentage d'isomère *cis*, s'explique par l'isomérisation du dérivé "*cis*" en dérivé "*trans*" thermodynamiquement plus stable, grâce à l'intervention des radicaux libres germaniés présents dans le milieu, selon le mécanisme proposé pour l'hydrogermylation du phénylacétylène<sup>2</sup> ou l'hydrostannation des acétyléniques<sup>22</sup> (éq. 12). Cette même isomérisation



*cis-trans* est en outre favorisée par le rayonnement UV car les isomères *cis* ou *trans* purs irradiés conduisent chacun séparément au même mélange *cis,trans* dans le rapport *cis/trans* = 15/85 (cf. partie expérimentale).

Dans le cas du diéthylchlorogermane  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{Cl})\text{GeH}$ , l'obtention de dérivés d'addition anormaux peut en outre être expliquée par la transposition du radical vinylique (a):  $\text{R}_3\text{Ge}-\dot{\text{C}}\text{H}=\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$ . La formation du radical allylique (b) selon l'équation (13), par l'intermédiaire d'un radical ponté est vraisemblablement favorisée par la mobilité du chlore dans le radical (a).

A partir du radical allylique, (b), il est alors facile d'interpréter la formation simultanée au cours du processus radicalaire du dérivé (V):  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{Cl})\text{Ge}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}_2$  et du dérivé (VI):  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{Cl})\text{Ge}-\text{CH}=\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}_3$ . Ce mécanisme qui suppose la transposition du radical vinylique  $\alpha$  chloré, conduisant à des dérivés d'addition anormaux obtenus uniquement dans le cas du diéthylchlorogermane doit être vraisemblablement favorisé par l'énergie thermique nécessaire à la réaction dans ce cas précis.



Soulignons pour conclure que le mode de scission de liaison Ge-H dans nos différentes réactions: essentiellement hétérolytique pour  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeH}$ , homolytique ou hétérolytique pour  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{Cl})\text{GeH}$  et purement homolytique dans le cas de  $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{Cl})_2\text{GeH}$  est étroitement lié à l'évolution de la polarité de la liaison Ge-H dans la séquence d'hydrures  $\text{R}_3\text{GeH}$ ,  $\text{R}_2(\text{Cl})\text{GeH}$ ,  $\text{R}(\text{Cl})_2\text{GeH}$ ,  $\text{Cl}_3\text{GeH}$ . L'inversion

de polarité  $\text{Ge}^{\delta+}-\text{H}^{\delta-} \rightarrow \text{Ge}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$  observée au niveau de l'éthyldichlorogermane peut s'expliquer par une électronégativité de l'atome de germanium de l'ordre de 2.02 (réf. 24) à 2.05 (réf. 25) voisine de celle de l'hydrogène.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

### I. Opérations en l'absence de solvant

(1) *Action du triéthylgermane en présence d'acide chloroplatinique (exp. 2).* Un mélange de 8.68 g de  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeH}$  (0.054 mole) et 4.02 g de  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$  (0.054 mole) reste inchangé après contact prolongé à la température ordinaire. Par contre à  $25^\circ$ , l'addition de  $0.1 \text{ cm}^3$  de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  (en solution dans l'isopropanol) provoque une réaction violente très exothermique et l'apparition de platine réduit brun. Le chromatogramme en phase vapeur montre à côté de traces de  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$  un pic correspondant à  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeCl}$  et deux pics dus aux dérivés d'addition. Par distillation on isole: 3.38 g de  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeCl}$  (Eb.  $60-90^\circ/20 \text{ mm}$ ) (% relatif: 35%) et 7.88 g (Eb.  $108-112^\circ/20 \text{ mm}$ ) de produit d'addition correspondant à 65% de la réaction globale (Rdt. 62%). Après deux nouvelles distillations, le dérivé d'addition est analysé par RMN et identifié au mélange *trans/gem* dans le rapport 35/65). Caractéristiques physiques: Eb.  $108-110^\circ/20 \text{ mm}$ ;  $n_D^{20}$  1.4819;  $d_4^{20}$  1.1268;  $\text{RM}_D$  calc. 59.91, tr. 59.52. (Tr.: C, 46.16; H, 8.42; Cl, 15.03.  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{ClGe}$  calc.: C, 45.94; H, 8.14; Cl, 15.07%.)

(2) *Action du diéthylchlorogermane sous effet thermique en tube scellé (exp. 3).*  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{Cl})\text{GeH}$  (8.84 g, 0.0529 mole) et 3.94 g de chlorure de propargyle (0.0529 mole) sont mélangés sans solvant, sans catalyseur, et chauffés 15 h à  $150^\circ$  en tube scellé sous atmosphère d'azote sec. La distillation conduit à:

- (1) 2.1 g d'une fraction (Eb.  $60-160^\circ$ ) formée des dérivés initiaux: hydrure [ $\nu(\text{GeH})$   $2060 \text{ cm}^{-1}$ ] et chlorure de propargyle [ $\nu(\equiv\text{C}-\text{H})$   $3305 \text{ cm}^{-1}$ ].
- (2) 3.85 g (Eb.  $160-180^\circ$ ) de  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GeCl}_2$  (25%) souillé de dérivé propényle et isopropényle germanié secondaire (Rdt. 5%).
- (3) 6.91 g (Eb.  $108-113^\circ/13 \text{ mm}$ ) d'un mélange de 5 isomères d'addition (Rdt. 47%) analysé après séparation en CPV par RMN et IR. Ce mélange présente les caractéristiques physiques suivantes: Eb.  $110-112^\circ/13 \text{ mm}$ ;  $n_D^{20}$  1.4924;  $d_4^{20}$  1.2820;  $\text{RM}_D$  calc. 54.78, tr. 54.73. (Tr.: C, 34.90; H, 5.89; Cl, 29.16.  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{Ge}$  calc.: C, 34.78; H, 5.84; Cl, 29.34%.)
- (4) 0.5 g environ de résidus indéterminés.

Dans les opérations sous catalyse radicalaire (exp. 4) les quantités équimoléculaires de diéthylchlorogermane et de chlorure de propargyle ont été mélangées puis: soit placées en présence de 100 mg d'azobisisobutyronitrile et chauffées à  $80^\circ$  pendant 5 h; soit irradiées à la même température dans un tube en quartz par une lampe UV à spectre d'émission maximum pour  $360 \text{ m}\mu$ . Les pourcentages relatifs des différents composés obtenus dans ces opérations sont indiqués dans le Tableau 1.

(3). *Action de l'éthyldichlorogermane à température ordinaire sans catalyseur (exp. 5).*  $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{Cl})_2\text{GeH}$  (8.42 g, 0.0474 mole) sont ajoutés sans solvant à 3.52 g (0.0474 mole) de chlorure de propargyle. La réaction est exothermique, la température atteint rapidement  $120^\circ$  et le reflux cesse. Après une heure à  $80^\circ$  le chromatogramme analytique en phase gazeuse du mélange présente à côté d'un faible pourcentage de dérivés initiaux, deux pics correspondant aux isomères du dérivé d'addition. La distillation conduit à:

(1) 1.0 g de réactifs initiaux (Eb. 60–150°).

(2) 9.52 g (Eb. 110–120°/15 mm).

(3) 1.20 g de résidus.

La fraction 2 principale est constituée uniquement des isomères d'addition (Rdt. 80%) *cis* et *trans* linéaires (60/40); Eb. 113–115°/15 mm;  $n_D^{20}$  1.5142;  $d_4^{20}$  1.4898.  $RM_D$  calc. 49.66, tr. 50.10. (Tr.: C, 24.06; H, 3.77; Cl, 42.74.  $C_5H_9Cl_3Ge$  calc.: C, 24.21; H, 3.66; Cl, 42.88%.)

(4) *Action du trichlorogermane (exp. 6)*. Le chlorure de propargyle (8.52 g, 0.1143 mole) est ajouté goutte à goutte sans solvant à 20.6 g de  $HGeCl_3$  (mélangé à  $GeCl_4$  selon la préparation de Mironov<sup>8</sup>) maintenu à  $-15^\circ$ . L'addition terminée on laisse revenir le mélange à température ordinaire: une réaction très exothermique a lieu avec le dégagement d'acide chlorhydrique. On recueille à la distillation les fractions suivantes:

(1) 8.0 g de produits initiaux (Eb. 75–84°).

(2) 10.35 g (Eb. 85–102°/14 mm).

(3) 2.40 g (Eb. 102–140°/14 mm).

(4) 5.90 g (Eb. 140–190°/14 mm).

Les fractions (2) et (3) redistillées permettent d'isoler le dérivé d'addition linéaire éthylénique  $Cl_3Ge-CH=CH-CH_2Cl$  (Rdt. 36%) constitué à 90% de l'isomère *trans*; Eb. 98–100°/18 mm;  $n_D^{20}$  1.5234;  $d_4^{20}$  1.7029;  $RM_D$  calc. 44.53, tr. 45.60. (Tr.: C, 14.37; H, 1.78; Cl, 54.87.  $C_3H_4Cl_4Ge$  calc.: C, 14.16; H, 1.58; Cl, 55.73%.) On isole à partir de la fraction (4) un mélange de  $Cl_3Ge-CH=CH-CH_2-GeCl_3$  et  $(Cl_3Ge)_2CH-CH_2-CH_2-GeCl_3$  (Eb. 170°/14 mm;  $n_D^{20}$  1.5670) identifié après méthylation aux dérivés secondaires de condensation décrits par Mironov<sup>9</sup>.

## II. Opérations au sein de l'acétonitrile

(1) *Action du triéthylgermane (exp. 8)*.  $(C_2H_5)_3GeH$  (4.08 g, 0.0254 mole) et 1.89 g de  $HC\equiv C-CH_2Cl$  (0.0254 mole) sont mélangés dans 9.40 g de  $CH_3CN$ , en présence de 0.2 cm<sup>3</sup> de  $H_2PtCl_6$  dans l'isopropanol. Un lent échauffement apparaît, on maintient ensuite pendant une heure le reflux de l'acétonitrile. Après concentration du solvant, 3.65 g de produit brut, à fort pourcentage de  $(C_2H_5)_3GeCl$  sont recueillis (Rdt. global 70%) et analysés par chromatographie en phase gazeuse puis en RMN (les résultats sont consignés dans le Tableau 1).

(2) *Action du diéthylchlorogermane (exp. 9)*.  $(C_2H_5)_2(Cl)GeH$  (6.69 g, 0.0400 mole) et 2.98 g de chlorure de propargyle (0.0400 mole) sont mélangés dans 15 g d'acétonitrile. Le mélange est porté au reflux du solvant pendant 5 h. A la distillation 5.80 g d'un mélange d'isomères d'addition et de  $(C_2H_5)_2GeCl_2$  sont recueillis (Rdt. global 65%).

(3) *Action de l'éthylchlorogermane (exp. 10)*.  $(C_2H_5)(Cl)_2GeH$  (14.84 g, 0.0855 mole) sont ajoutés à 6.39 g de  $HC\equiv C-CH_2Cl$  (0.0855 mole) dans 28 g d'acétonitrile. Le mélange devient légèrement tiède; on laisse à reflux du solvant pendant 5 h. Après concentration, la distillation donne les fractions suivantes:

(1) 5.2 g de produits initiaux (Eb. 50–110°/14 mm).

(2) 11.15 g de produits d'addition (Rdt. 53%) (Eb. 110–115°/14 mm).

(3) 4.5 g de résidus.

Une seconde distillation des résidus conduit, malgré une forte décomposition, à deux fractions: Eb. 169–180°/15 mm (2.5 g) et Eb. 190–195°/15 mm (1.2 g). La première

présente toujours en infrarouge une bande  $\nu(\text{C}=\text{C})$  à  $1620\text{ cm}^{-1}$  et des signaux des protons éthyléniques en RMN attribuables au dérivé d'addition normal et à  $\text{Et}(\text{Cl})_2\text{Ge}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}(\text{GeCl}_2\text{Et})$ . La seconde, par contre, ne présente ni bande  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , ni signaux de protons éthyléniques. Un triplet à  $\delta 3.71 \cdot 10^{-6}$  ( $J=7.5\text{ Hz}$ ) et un multiplet à  $\delta 2.25 \cdot 10^{-6}$  en RMN permettent de lui attribuer la structure  $\text{Et}(\text{Cl})_2\text{Ge}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{GeCl}_2\text{Et})_2$  confirmée par l'analyse pondérale. (Tr.: C, 20.51; H, 3.71; Cl, 38.11.  $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{Cl}_6\text{Ge}_3$  calc.: C, 19.34; H, 3.61; Cl, 38.07%.)

### III. Analyse des dérivés d'addition

(1) *Séparations chromatographiques.* Les mélanges réactionnels de toutes les opérations précédentes ont été fractionnés en CPV préparative sur colonne remplie de silicones SE 30 sur Chromosorb 60/80 ( $t^\circ 150^\circ$ ; Gaz vecteur He; débit 30 ml/min. (Appareil A 700 Aérograph). Dans le cas de  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeH}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{Cl})_2\text{GeH}$  et  $\text{Cl}_3\text{GeH}$ , deux fractions chromatographiques sont isolées; quatre, par contre sont obtenues avec  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{Cl})\text{GeH}$  correspondant aux dérivé d'addition normaux et anormaux.

(2) *Analyse RMN.* Les spectres RMN ont été effectués dans  $\text{CCl}_4$  comme solvant avec le TMS comme référence interne. Les spectres des isomères d'addition des trois types d'hydrures  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeH}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{Cl})\text{GeH}$  et  $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{Cl})_2\text{GeH}$  ont été détaillés dans la partie théorique. Après identification de chacun des isomères, l'attribution des signaux correspondant à chacun d'eux dans le spectre RMN d'un mélange réactionnel, ainsi que l'intégration du spectre permettent de déterminer avec une bonne précision les pourcentages relatifs. Ces pourcentages sont rapportés dans le Tableau 4.

### IV Isomérisation photochimique des "cis et trans" 1-(éthylchlorogermyle)-3-chloropropènes, $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{Cl})_2\text{GeCH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$

L'isomère *cis* (ou *trans*) pur en solution dans l'hexane est placé dans un réacteur en quartz sous atmosphère d'azote. L'irradiation réalisée au moyen d'une lampe\* UV placée à distance fixe (5 cm) du réacteur, maintient constante à  $50^\circ$  la température

TABLEAU 5

RÉSULTATS DE L'ISOMÉRISEMENT PHOTOCHEMIE DES "cis et trans" 1-(ÉTHYLDICHLORGERMYL)-3-CHLOROPROPÈNES

Cis (138 mg dans 1 cm <sup>3</sup> d'hexane)			Trans (150 mg dans 1.5 cm <sup>3</sup> d'hexane)		
Temps d'irradiation	Cis (%)	Trans (%)	Temps d'irradiation	Cis (%)	Trans (%)
0	100	0	0	0	100
10 min	93	7	1 min	8	92
1 h	84	16	10 min	10	90
3 h	78	22	1 h	12	88
7 h	72	28	6 h	14	86
9 h	65	35	10 h	15	85
15 h	20	80	24 h	15	85
24 h	15	85			

\* Lampe Hanau 70 watts (spectre d'émission maximum pour 366 m $\mu$ ).

du milieu. Des prises d'essais successives analysées par chromatographie permettent de déterminer les pourcentages respectifs d'isomères *cis* et *trans* (Tableau 5).

Nous avons vérifié que les isomères purs ont une configuration stable après reflux dans l'hexane; d'autre part, il n'apparaît aucune isomérisation sur la colonne chromatographique (SE 30 sur Chromosorb).

#### REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier Monsieur J. WYLDE (E.N.S.C., Montpellier) pour sa collaboration dans l'analyse RMN de certains de nos dérivés.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. SATGÉ, *Ann. Chim. (Paris)*, 6 (1961) 519.
- 2 M. MASSOL, Thèse, Toulouse, 1967.
- 3 M. LESBRE, J. SATGÉ ET M. MASSOL, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 256 (1963) 1548.
- 4 V. F. MIRONOV, N. G. DZHURINSKAYA ET A. D. PETROV, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk*, (1960) 2066.
- 5 V. F. MIRONOV, N. G. DZHURINSKAYA, T. K. GAR ET A. D. PETROV, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, (1962) 460.
- 6 M. MASSOL, J. SATGÉ ET M. LESBRE, *C. R. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, 262 (1966) 1806.
- 7 J. WYLDE, M. MASSOL, J. SATGÉ ET E. ARNAL, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 2134.
- 8 A. D. PETROV, V. F. MIRONOV ET N. G. DZHURINSKAYA, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 128 (1959) 302.
- 9 V. F. MIRONOV ET T. K. GAR, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1965) 291.
- 10 O. M. NEFEDOV ET S. P. KOLESNIKOV, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1963) 2068.
- 11 O. M. NEFEDOV, S. P. KOLESNIKOV, V. I. SHEICHENKO ET YU. N. SHEINKER, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 162 (1965) 510.
- 12 J. SATGÉ, P. RIVIERE ET M. LESBRE, *C. R. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, 265 (1967) 494.
- 13 J. SATGÉ ET P. RIVIERE, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 71.
- 14 P. RIVIERE ET J. SATGÉ, *C. R. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, 267 (1968) 267.
- 15 D. SEYFERTH ET L. G. VAUGHAN, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1963) 138.
- 16 A. D. COHEN ET N. SHEPPARD, *Proc. Roy. Soc., A*, 252 (1959) 488.
- 17 R. MATHIS-NOEL, P. MAZEROLLES ET F. MATHIS, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1961) 1955.
- 18 T. L. JACOBS ET W. F. BRILL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 1314.
- 19 M. MASSOL, J. SATGÉ ET Y. CABADI, travaux non publiés.
- 20 A. J. LEUSINK ET J. W. MARSMAN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 84 (1965) 1123.
- 21 A. J. LEUSINK ET G. J. M. VAN DER KERK, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 84 (1965) 1617.
- 22 A. J. LEUSINK, Thèse, Utrecht, 1966.
- 23 R. A. BENKESER, M. L. BURROUS, L. E. NELSON ET J. W. SWISHER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 4385.
- 24 A. L. ALLRED ET E. G. ROCHOW, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 5 (1958) 264.
- 25 J. F. LABARRE, M. MASSOL ET J. SATGÉ, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 736.