

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### ETUDE DE REACTIONS PAR TRANSFERT MONOELECTRONIQUE ENTRE DIVERS HYDROGERMANES A CARACTERE "ACIDE" ET DES SYSTEMES QUINONIQUES DIA- ET PARA-MAGNETIQUES

P. Riviere<sup>a</sup>; A. Castel<sup>a</sup>; C. Abdennadher<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie des Organominéraux, U.A. CNRS n°477, Université Paul Sabatier, Toulouse Cedex, France

**To cite this Article** Riviere, P. , Castel, A. and Abdennadher, C.(1993) 'ETUDE DE REACTIONS PAR TRANSFERT MONOELECTRONIQUE ENTRE DIVERS HYDROGERMANES A CARACTERE "ACIDE" ET DES SYSTEMES QUINONIQUES DIA- ET PARA-MAGNETIQUES', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 82: 1, 181 – 193

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509308047421

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426509308047421>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

## ETUDE DE REACTIONS PAR TRANSFERT MONOELECTRONIQUE ENTRE DIVERS HYDROGERMANES A CARACTERE "ACIDE" ET DES SYSTEMES QUINONNIQUES DIA- ET PARA-MAGNETIQUES

P. RIVIERE, A. CASTEL et C. ABDENNADHER

*Laboratoire de Chimie des Organominéraux, U.A. CNRS n°477,  
Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex, France*

*(Received March 30, 1993)*

Des chlorohydrogermanes  $\text{Ph}_n\text{Cl}_{3-n}\text{Ge}-\text{H}$  ( $n = 0, 1, 2$ ) ont été confrontés à des systèmes quinoniques dia- (3,5-di-t-butylorthoquinone) 1 et para-magnétique (galvinoxyle) 2. Ces réactions conduisent selon un mécanisme par transfert monoélectronique majoritaire aux adduits correspondants. Dans le cas de la 3,5 di-t-butylorthoquinone, les adduits en 1–4 formés se décomposent suivant deux processus complémentaires d'élimination (HCl) et de symétrisation en conduisant à des germadioxolanes. Les chlorogermadioxolanes ainsi préparés subissent très facilement une redistribution des halogènes conduisant à la formation de chlorogermanes et de catécholates germaniés de structure ramifiée ou spiranique.

Dans le cas du radical galvinoxyle ces mêmes chlorohydrogermanes conduisent par transfert monoélectronique au quinophénol correspondant et à un radical centrogermané intermédiaire. Par duplication hors de la cage de solvant le radical centrogermané donne du digermane. Il réagit cependant de façon prépondérante dans la cage de solvant avec le quinophénol en conduisant à deux catéchols isomères O- et C-germaniés. L'isomère C-germané est de loin majoritaire car il se forme également dans l'hydrogermylation secondaire du quinophénol formé dans la phase initiale de la réaction.

Ces mécanismes ont pu être précisés par l'étude comparative de l'action d'hydrures germaniés  $\text{R}_3\text{Ge}^{\delta+}-\text{H}^{\delta-}$ , d'hydrogermanes à caractère acide  $\text{X}_3\text{Ge}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$  et de germanates  $\text{X}_3\text{Ge}^{(-)}\text{N}-\text{H}^{(+)}$  sur le galvinoxyle et le quinophénol correspondant.

The chlorogermanes  $\text{Ph}_n\text{Cl}_{3-n}\text{Ge}-\text{H}$  ( $n = 0, 1, 2$ ) were treated with diamagnetic (3,5-di-t-butylorthoquinone) 1 and the paramagnetic galvinoxyl 2. These reactions occur mainly by mono-electron transfer giving the corresponding adducts. In the case of 3,5-di-t-butylorthoquinone, the resulting 1–4 adducts decompose by two simultaneous processes (HCl elimination and redistribution) yielding germadioxolanes. The chlorogermadioxolanes prepared in this way easily cause halogenic redistribution leading to chlorogermanes and germylcatecholates having branched or spirane structure.

In the case of the galvinoxyl radical, the same chlorogermanes lead by mono-electron transfer to the corresponding quinophenol and an intermediate germanium-centered radical. The latter by recombination outside the solvent cage, gives digermane. However, its primary reaction, which occurs within the solvent cage, is with quinophenol to form two isometric O- and C-germylated catechols. The C-isomer is by far predominant as it also formed in the secondary hydrogermylation of quinophenol produced in the initial stage of the reaction.

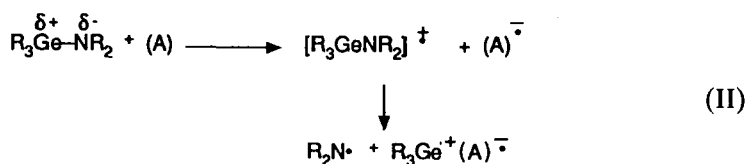
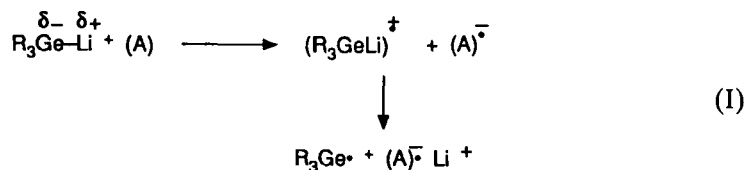
We have been able to confirm these mechanisms by a comparative study of the reaction of germanium hydrides  $\text{R}_3\text{Ge}^{\delta+}-\text{H}^{\delta-}$ , acidic germanes  $\text{X}_3\text{Ge}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$ , and germanates  $\text{X}_3\text{Ge}^{(-)}\text{N}-\text{H}^{(+)}$  with galvinoxyl and the corresponding quinophenol.

**Key words:** SET reactions; germylations; quinones; chlorohydrogermanes; chlorogermanes; chlorogermanates.

### INTRODUCTION

Nous avons observé récemment que divers composés fonctionnels (A) fortement conjugués et présentant de ce fait une LUMO très basse (quinones, dérivés nitroso-

aromatiques, cétone conjuguées etc. . .) réagissaient avec des composés germaniés en induisant une réaction de transfert monoélectronique. Ces SET réactions conduisent suivant la polarité du centre germanié soit à un germylation (Equation II) soit à un radical centrogermanié intermédiaire (Equation I).<sup>1-5</sup>

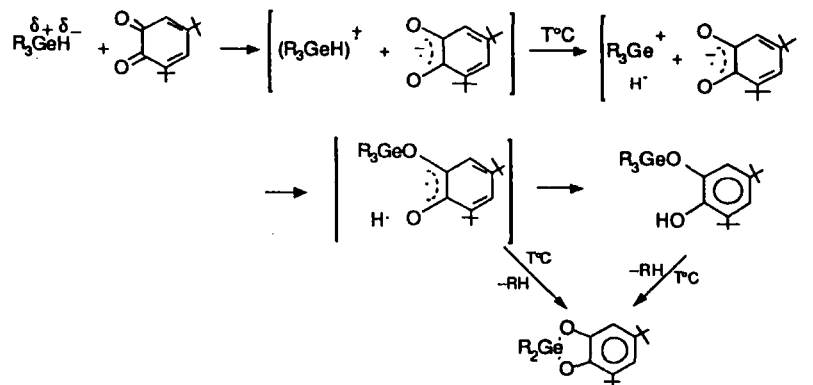


(A: quinone, ArNO, fluorenone etc. . .)

Les hydrures germaniés  $R_3Ge-H$  réagissent selon (II) en conduisant après une interaction radicalaire dans la cage de solvant aux adduits correspondants (Schéma 1).<sup>5</sup>

Il nous a semblé intéressant, dans le cadre de ces réactions, de comparer leur réactivité avec celle d'halogénohydrogermanes  $Ph_nCl_{3-n}Ge-H$  ( $n = 0, 1, 2$ ) dont le "caractère acide" a pu être par ailleurs établi<sup>6-8</sup> et qui sont donc susceptibles de réagir, à l'inverse des hydrures germaniés  $R_3Ge-H$ , comme des progermyl radicaux selon l'équation (I).

Nous avons donc choisi d'étudier la réactivité de cette série d'halogénohydrogermanes vis à vis de la 3,5 di-t-butylorthoquinone **1** (diamagnétique) et du radical galvinoxyle **2** (paramagnétique).

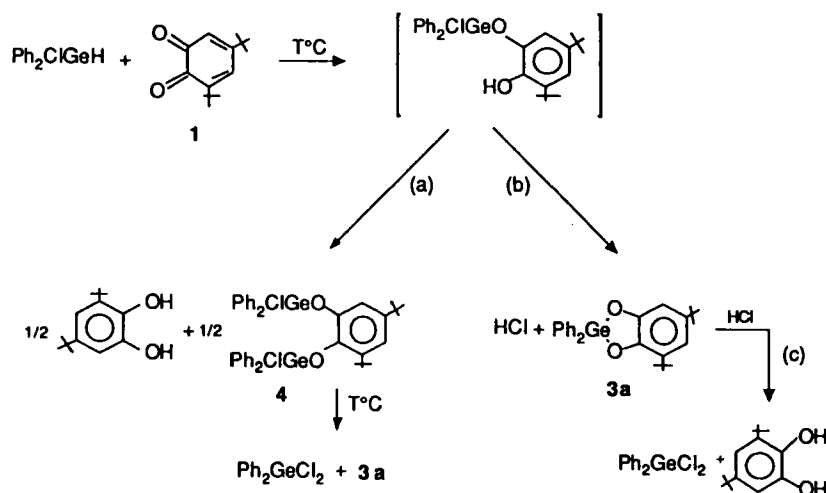


Schema 1

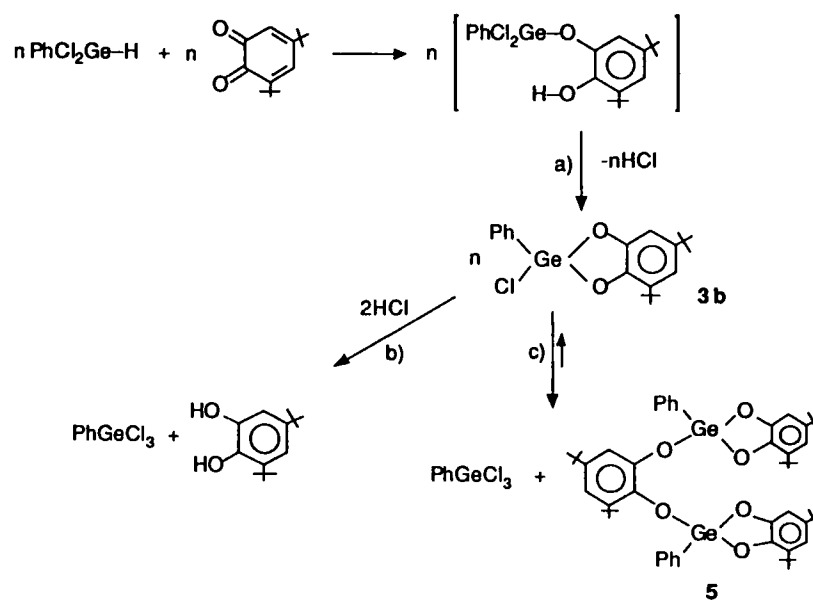
## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

D'une façon générale les trois halogénohydrogermanes  $\text{Ph}_n\text{Cl}_{3-n}\text{Ge}-\text{H}$  ( $n = 0, 1, 2$ ) réagissent avec **1** en conduisant par l'intermédiaire d'un adduit **1-4** instable à un germadioxolane isolé dans le cas de  $\text{Ph}_2\text{ClGeH}$  **3a**<sup>5</sup> (Schéma 2).

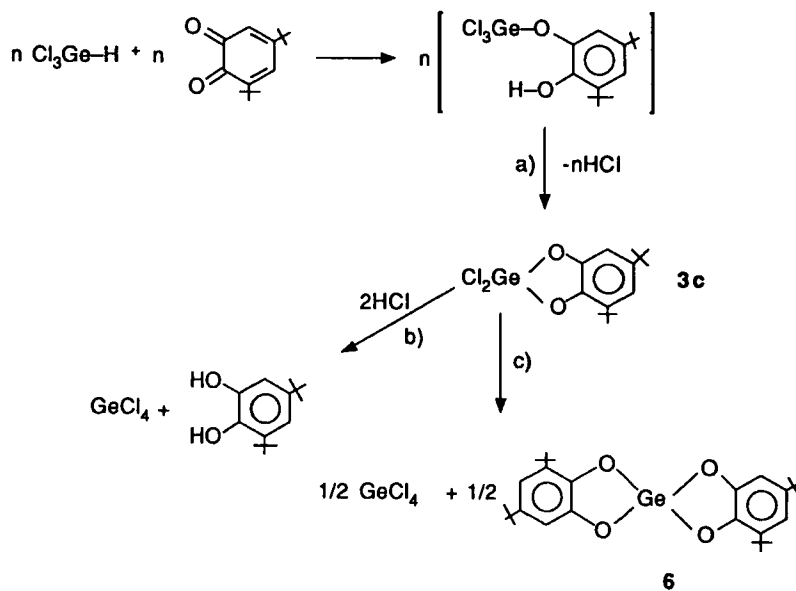
La réaction d'élimination [Schéma 2(b)] a pu être établie sans ambiguïté à partir du dégagement d' $\text{HCl}$  au cours de la réaction effectuée à la pression atmosphérique. En tube scellé par contre l'acide chlorhydrique dégagé provoque un clivage progressif du germadioxolane [Schéma 2(c)].



Schema 2



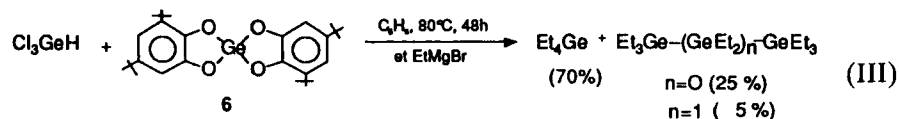
Schema 3



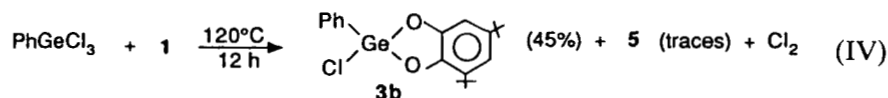
Dans le cas des deux autres chlorhydrogermanes ( $n = 0, 1$ ) les chlorogermadioxolanes formés subissent rapidement une dismutation par échange  $\text{Ge}-\text{Cl}/\text{Ge}-\text{O}^9$  (Schéma 3 et 4).

Dans le cas de la réaction de  $\text{Cl}_3\text{GeH}$  avec **1** nous avons en outre pu mettre en évidence la formation de polygermanes par alkylation du mélange réactionnel:  $\text{Et}_3\text{GeGeEt}_3$  (12%),  $\text{Et}_3\text{GeGeEt}_2\text{GeEt}_3$  (traces) (cf. partie expérimentale).

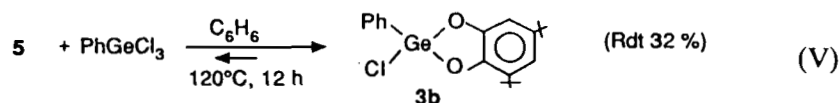
L'hypothèse la plus vraisemblable pour expliquer leur formation semble être une réaction d'hydrogermolyse par  $\text{Cl}_3\text{GeH}$  d'une ou plusieurs liaisons germanium-oxygène dans les adduits réactionnels. Cette hypothèse est étayée par le fait que les autres organohalogénohydrogermanes à caractère acide moins marqué ne donnent aucun digermane et que la réaction d'hydrogermolyse du spirogermane par  $\text{Cl}_3\text{GeH}$  (Equation III) conduit bien progressivement à un mélange de di- et tri-germanes.



Dans ce même type de réactions avec la quinone **1** les chlorogermanes correspondants  $\text{Ph}_n\text{GeCl}_{4-n}$  ( $n = 0, 1, 2$ ) se montrent totalement inactifs dans les conditions expérimentales utilisées dans le cas des halogénohydrogermanes. Ceci montre une prédominance de la réactivité de la liaison  $\text{Ge}-\text{H}$  par rapport à la liaison  $\text{Ge}-\text{Cl}$  dans ce type de réaction. Cependant à plus haute température nous avons pu observer dans le cas de  $\text{PhGeCl}_3$  une réaction conduisant au germadioxolane attendu mais avec un taux de dismutation anormalement faible comparativement à celui observé dans la réaction du phénylchlorhydrogermane correspondant.



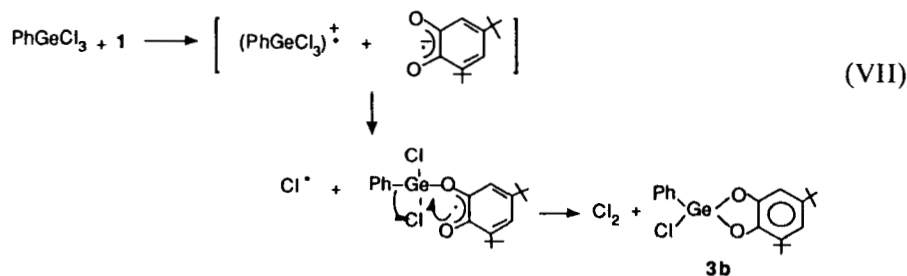
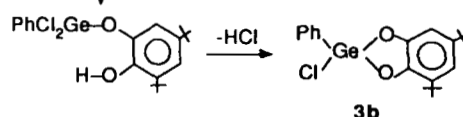
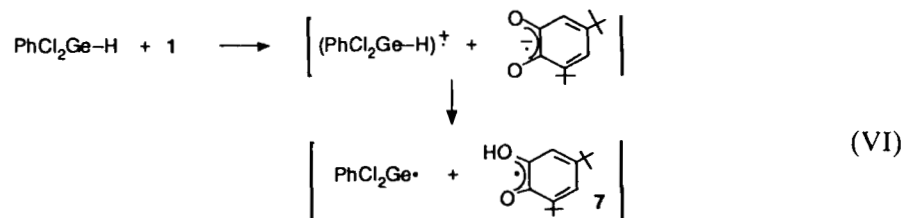
Ceci est due à la réversibilité de la réaction de dismutation [(Schéma 3(c)) qui a pu être démontrée (Equation V).



En ce qui concerne le mécanisme de ces réactions: dans le cas des chlorohydrogermanes la réactivité croissante de ces dérivés en fonction de l'accroissement de leur caractère acide  $\text{Ph}_2\text{ClGeH} < \text{PhCl}_2\text{GeH} < \text{Cl}_3\text{GeH}$  serait à priori compatible avec un mécanisme polaire ou par transfert monoélectronique selon l'équation (I). Un suivi de la réaction par RPE montre dans le cas des trichloro et phényldichloro-germanes un signal faible ( $g \sim 2,0040$ ,  $a^H \sim 3$  G) (doublet) caractéristique d'une espèce semi-quinonique intermédiaire de constantes similaires à celles du radical obtenu dans l'oxydation du catéchol correspondant par  $\text{KMnO}_4$  ( $g = 2,0048$ ,  $a^H = 2,9$  G) et donc attribuable à l'intermédiaire instable **7**.

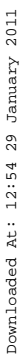
De même dans le cas de la réaction de  $\text{PhGeCl}_3$  avec **1**, la formation de chlore observée dans la réaction semble également en faveur d'un processus monoélectronique.

Nous en concluons donc que les chlorohydrogermanes étudiés se comportent vis à vis de **1** comme des progermyradicaux (Equation I et VI) alors que les chloro-germanes correspondants agissent comme des progermylations (Equation II et VII).



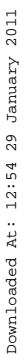
Downloaded At: 12:54 29 January 2011

Downloaded At: 12:54 29 January 2011



Downloaded At: 12:54 29 January 2011

Downloaded At: 12:54 29 January 2011

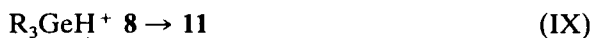


Downloaded At: 12:54 29 January 2011

En effet l'hydrolyse acide (HCl) du mélange réactionnel qui provoque la rupture de la liaison germanium-oxygène dans **10** ne conduit qu'à des traces de quinophénol **8**. Par contre la présence du diphenol  $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{tBu}_2\text{OH})_2$  (15%) et du chlorogermane  $\text{R}_3\text{GeCl}$  dans ces mêmes produits d'hydrolyse acide permet de conclure à la formation de **10** détecté en  $^1\text{H}$  RMN à partir du signal  $\delta\text{CH}_2$  (ppm) [**10d**: 4,03; **10c**: 3,90; **10b**: 3,89 ( $\text{CDCl}_3$ )] et formé selon le Schéma 5(c).

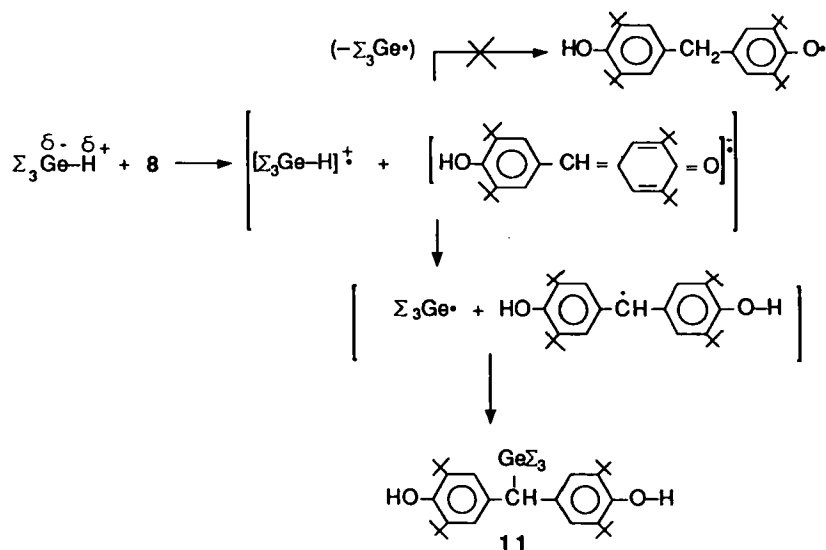
Cette attribution a pu être vérifiée par recoupement chimique (cf. partie expérimentale). Le produit **11** apparaît majoritaire car il est issu de deux réactions complémentaires: la réaction (d) (Schéma 5) compétitive de la réaction (c), comme cela a déjà été observé dans la réaction des germyllithiums sur le galvinoxyle **2**, et la réaction d'addition des chlorohydrogermanes  $\text{Ph}_n\text{Cl}_{3-n}\text{GeH}$  ( $n = 0, 1, 2$ ) sur le quinophénol **8** issu de la réaction initiale (VIII).

En effet la réaction de la même série de chlorohydrogermanes  $\text{Ph}_n\text{Cl}_{3-n}\text{GeH}$  ( $n = 0, 1, 2$ ) avec **8** étudiée dans les mêmes conditions expérimentales (cf. réaction avec le galvinoxyle) montre la formation quasi-exclusive de l'adduit de type **11** (Equation IX).



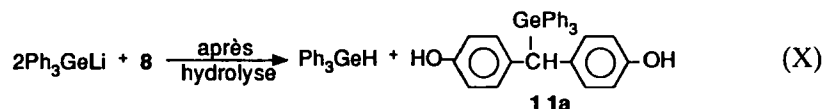
Dans le cas d'hydrogermanes à caractère acide la réaction (IX) montre toujours une régiosélectivité en faveur d'un mécanisme par transfert monoélectronique (Schéma 6).

A l'appui de cette hypothèse il faut souligner que d'une part un mécanisme purement radicalaire en chaîne devrait selon les réactions compétitives (c) et (d) (Schéma 5) conduire à un mélange **10** et de **11** (cf. ci après), ce qui n'est pas observé. D'autre part les germylanions qui réagissent avec les quinones et notamment avec le radical galvinoxyle suivant un mécanisme par transfert monoélectronique<sup>1-2</sup> donnent très facilement avec **8** une réaction regiospécifique conduisant exclusivement à l'adduit de type **11** (Equation X).

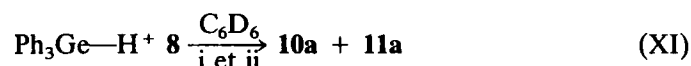


Schema 6





La non régiospécificité de l'addition radicalaire des hydrogermanes sur le quinophénol **8** a pu être mise en évidence à partir de l'étude de l'addition d'un organohydrogermane présentant une polarité de la liaison Ge—H très peu accentuée, e.g.  $\text{Ph}_3\text{Ge—H}$ . Cet hydrogermane se montre très peu réactif vis à vis de **8**. Sous initiation thermique la réaction ne débute qu'à haute température (180°C) mais apparaît nettement catalysée par les initiateurs de réaction radicalaire (AIBN) (Equation XI), elle conduit cependant à une addition non régiospécifique.



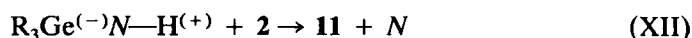
i 180°C: **10a** (6%) **11a** (34%) réactifs (60%)

ii AIBN 120°C: **10a** (14%) **11a** (40%) réactifs (46%)

Dans ce cas la formation de **10a** par une SET réaction régioinversée (Schéma 1)<sup>5</sup> favorisée par le faible caractère acide de  $\text{Ph}_3\text{GeH}$  comparé à  $\text{Ph}_n\text{Cl}_{3-n}\text{Ge}^{\delta-}\text{—H}^{\delta+}$  ( $n = 0, 1, 2$ ) apparaît hautement improbable puisque l'hydrure de triéthylgermanium  $\text{Et}_3\text{Ge}^{\delta+}\text{—H}^{\delta-}$  qui donne habituellement ce type d'addition avec les quinones (Schéma 1),<sup>5</sup> se montre dans les mêmes conditions expérimentales totalement inactif vis à vis de **8**. Un résultat similaire (inactivité de  $\text{Et}_3\text{GeH}$ , faible activité de  $\text{Ph}_3\text{GeH}$  donnant une réaction non régiospécifique) est observé dans le cas du radical galvinoxyle.

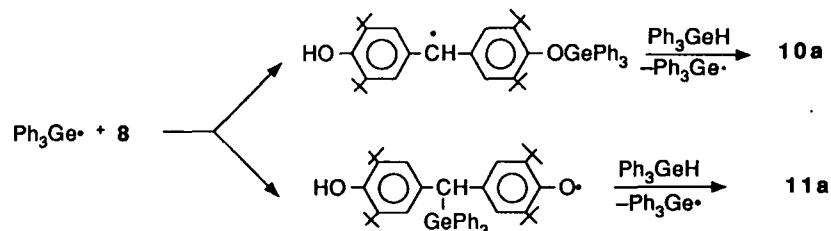
Il semble donc raisonnable de penser que dans ces additions radicalaires d'hydrogermanes à liaison Ge—H peu polarisée, la non régiospécificité de l'addition provient de la formation compétitive de deux radicaux isomères intermédiaires (Schéma 7). Ceci vient appuyer dans le Schéma 5 la participation des radicaux centrogermaniés  $\text{R}_3\text{Ge}\cdot$  au processus réactionnel.

Toujours dans le but de préciser le mécanisme de ces réactions d'addition d'halogénohydrogermanes  $\text{Ph}_n\text{Cl}_{3-n}\text{Ge}^{\delta-}\text{—H}^{\delta+}$  avec **2** et **8** nous avons étudié la réaction de germanates  $\text{Ph}_n\text{Cl}_{3-n}\text{Ge}^{(-)}\text{N—H}^{(+)}$  ( $n = 0, 1$ ) ( $\text{N} = \text{Et}_3\text{N}$  et DBU) avec **2**. Comparativement aux halogénohydrogermanes correspondants, dans ces sels, la dissociation hétérolytique de la liaison Ge—H conduisant à deux paires d'ions, doit défavoriser les mécanismes radicalaires au profit de mécanismes ioniques ou par transfert monoélectronique de type décrit dans (Equation I). Ces germanates conduisent à des résultats similaires à ceux obtenus dans le cas des halogénohydrogermanes correspondants selon une réaction d'addition quasi régiospécifique (Equation XII) procédant similairement selon un mécanisme par transfert monoélectronique.



$\text{R}_3\text{Ge} = \text{PhCl}_2\text{Ge}$  et  $\text{Cl}_3\text{Ge}$

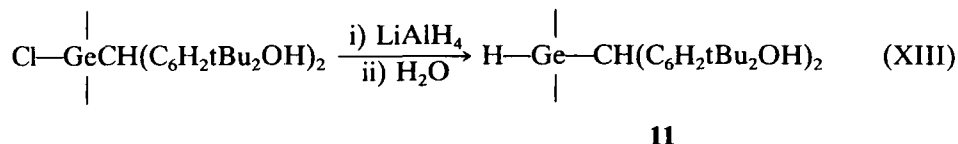
$\text{N} = \text{DBU}$  et  $\text{Et}_3\text{N}$



Int. = initiateur de réaction radicalaire : AIBN

Schema 7

Tous les diphenols C-germaniés de structure **11** ont été isolés ou caractérisés dans le cas des adduits C-chlorogermaniés **11b**, **c** et **d** après hydrogénation des liaisons germanium-chlore par  $\text{LiAlH}_4$  et obtention des composés **11e**, **f** et **g** correspondants plus stables (Equation XIII).



## CONCLUSION

Il ressort de ce travail que les chlorohydrogermanes  $\text{Ph}_n\text{Cl}_{3-n}\text{Ge}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$  ( $n = 0, 1, 2$ ) qui présentent un certain "caractère acide" réagissent préférentiellement avec les quinones suivant un mécanisme par transfert monoélectronique dans lequel ils se comportent comme des progermylradicaux (Equation I).

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les composés décrits dans ce mémoire ont été caractérisés à l'aide des techniques et analyses usuelles: CPV Varian Aerograph 1400 et HP 5890 (colonne SE 30, référence interne  $\text{Bu}_4\text{Ge}$  Température injecteur:  $280^\circ\text{C}$ ; température détecteur:  $280^\circ\text{C}$ ); RMN  $^1\text{H}$  Varian EM 360 A à 60 MHz et AC 80 Bruker; IR Perkin-Elmer 457 et 1600 série FT IR; RPE Bruker ER 200 équipé d'un gauss-mètre à sonde RMN Bruker et d'un fréquence mètre EIP. Les spectres de masse ont été enregistrés sur Ribermag R10-10H (impact électronique) et GCMS sur HP 3989A (impact électronique). Les points de fusion ont été mesurés à l'aide d'un microscope à platine chauffante Reichert. Les analyses élémentaires ont été réalisées par les services de microanalyse du CNRS et de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse.

— Réaction de  $\text{Ph}_2\text{ClGeH}$  avec **1**: cf<sup>5</sup>

— Réaction de  $\text{PhCl}_2\text{GeH}$  avec **1**

A la quinone **1** (0,50 g, 2,27 mmoles) en solution dans 3 ml de  $\text{C}_6\text{H}_6$  est ajouté goutte à goutte une solution de  $\text{PhCl}_2\text{GeH}$  (0,51 g, 2,30 mmoles) dans 1 ml de  $\text{C}_6\text{H}_6$ . On note dès  $20^\circ\text{C}$  un lent dégagement de  $\text{HCl}$ .<sup>5</sup> Après 48 h à  $20^\circ\text{C}$  sous agitation, le mélange est concentré au 2/3 sous pression réduite, puis repris au pentane (3 ml) et maintenu 2 jours à  $-30^\circ\text{C}$ . 0,52 g de **5** sont isolés par filtration.

Rdt 72%. F°C: 220°C.  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm;  $\text{C}_6\text{H}_5$ : 7,73 (m);  $\text{C}_6\text{H}_2$ : 7,62 (m) (tBu) $^\circ$ : 1,41 (s), (tBu) $^\circ$ : 1,26 (s). Masse (EI) ( $\text{M}^+$ ) m/e: 960, ( $\text{M}-\text{tBu}$ ): 903.<sup>9</sup>

Le filtrat est concentré sous pression réduite, repris par 0,5 ml de  $\text{CDCl}_3$  puis analysé par  $^1\text{H}$  RMN et CPV:

**3b**<sup>9</sup>  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: tBu: 1,31 et 1,42 (s) 5%  
et  $\text{PhGeCl}_3$ (CPV)(Rdt 80–5%/ref. interne).

*Etude de la redistribution thermique de 5 en présence de  $\text{PhGeCl}_3$ .* Un mélange de **5** (0,05 g, 0,05 mmole) et de  $\text{PhGeCl}_3$  (0,03 g, 0,16 mmole) dans 0,5 ml de  $\text{C}_6\text{D}_6$  est chauffé en tube scellé à 120°C pendant 12 h. L'analyse du mélange réactionnel par  $^1\text{H}$  RMN montre la formation de **3b**<sup>9</sup> (32%) dans un mélange avec les produits initiaux (68%).

*Réaction de  $\text{Cl}_3\text{GeH}$  avec 1.* A une solution de **1** (1,54 g, 7 mmole) dans 4 ml de  $\text{C}_6\text{H}_6$  est ajoutée goutte à goutte une solution de  $\text{Cl}_3\text{GeH}$  (1,40 g, 7,7 mmole) dans 2 ml de  $\text{C}_6\text{H}_6$ . On note un net dégagement de  $\text{HCl}$ <sup>5</sup> et une décoloration progressive de la solution quinonique. Après 12 h à 20°C sous agitation le mélange est concentré aux 2/3 sous pression réduite et repris au pentane (4 ml) pour donner une poudre blanche isolée par filtration 0,68 g: **6**, Rdt 38%. F = 270°C.<sup>9</sup>  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , DMSO)  $\delta$  ppm;  $\text{C}_6\text{H}_2$ : 6,67, 6,85 (m), (tBu) $^\circ$ : 1,60 (s), (tBu) $^\circ$ : 1,23 (s). Masse (EI) ( $\text{M}^+$ ) m/e: 514, ( $\text{M}-1$ ): 294.<sup>9</sup>

L'alkylation d'un mélange réactionnel similaire par  $\text{EtMgBr}$  (100% d'excès) conduit après hydrolyse et extraction ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) à un mélange de  $\text{Et}_4\text{Ge}$  (88%),  $\text{Et}_3\text{GeGeEt}_3$  (12%) ( $\text{M}^+$  = 320) et  $\text{Et}_3\text{GeGeEt}_2\text{GeEt}_3$  (traces) ( $\text{M}^+$  = 450) (CPV/ref. interne et CPV-masse).<sup>10</sup>

*Réaction d'hydrogermolyse de 6.* Un mélange de **6** (0,05 g, 0,10 mmole) et de  $\text{Cl}_3\text{GeH}$  (0,04 g, 0,22 mmole) dans 0,5 ml de  $\text{C}_6\text{H}_6$  est chauffé en tube scellé 48 h à 80°C, puis traité par  $\text{EtMgBr}$  (1 mmole) dans l'éther. Après hydrolyse, séchage sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  l'analyse par CPV du mélange réactionnel permet de mettre en évidence:  $\text{Et}_4\text{Ge}$  (70%),  $\text{Et}_3\text{GeGeEt}_3$  (25%),  $\text{Et}_3\text{Ge}-\text{GeEt}_2-\text{GeEt}_3$  (5%)<sup>10</sup> (dosage CPV/ref. interne).

*Réaction de  $\text{PhGeCl}_3$  avec 1.* **1** (0,20 g, 0,9 mmole) et  $\text{PhGeCl}_3$  (0,125 g, 0,45 mmole) en solution dans 3 ml de THF sont chauffés 12 h à 80°C en tube scellé. L'analyse par  $^1\text{H}$  RMN montre l'absence de réaction détectable. Le même mélange est alors chauffé 12 h à 120°C. On observe à l'ouverture du tube un dégagement gazeux identifié à  $\text{Cl}_2$  (décolore l'indigo). La solution réactionnelle est alors concentrée sous pression partielle et laisse précipiter 0,08 g d'une poudre identifiée à **3b** ( $^1\text{H}$  RMN, cf. précédemment) ( $\text{M}^+$ ) m/e: 406 [Rdt 45%] souillé de traces de **5** ( $\text{M}^+$ ) m/e: 960].

*Réaction de  $\text{Cl}_3\text{GeH}$  avec 2.* A une solution de **2** (0,10 g, 0,24 mmole) dans 2 ml de THF est ajouté lentement une solution de  $\text{Cl}_3\text{GeH}$  (0,09 g, 0,5 mmole) dans 0,5 ml de THF. On note une décoloration totale du galvinoxyle.

Après 1 h à 20°C sous agitation, le mélange est concentré sous pression partielle puis repris au pentane (3 ml), conduisant à la précipitation d'une poudre blanche isolée par filtration et identifiée à **11d**, 0,11 g, Rdt 76%. F = 142°C. IR (nujol);  $\nu_{\text{OH}}$ : 3416  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm;  $\text{C}_6\text{H}_2$ : 7,25 (s); OH: 5,22 (s); CH: 4,71 (s); tBu: 1,43 (s). Masse (EI); ( $\text{M}^+$ ) m/e: 602; ( $\text{M}-\text{tBu}$ ): 545.

Analyse: Trouvé %; C 56,52; H 7,28;  $\text{C}_{25}\text{H}_{43}\text{O}_2\text{Cl}_3\text{Ge}$

Calculé %; C 57,78; H, 7,19

L'analyse du filtrat par  $^1\text{H}$  RMN et CPV montre la présence de **8** (traces) et de **10d** (15–20%) détecté et dosé par  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm:  $\text{CH}_2$ : 4,03 et caractérisé chimiquement par hydrolyse acide. Un mélange réactionnel identique au précédent est traité en totalité dans 2 ml de THF par 0,5 ml de  $\text{HCl}$  6N sous agitation pendant 15 mn. La phase organique est alors séparée puis séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (24 h). La solution obtenue est concentrée sous pression partielle puis analysée par CPV et  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): **11d** (80%);  $\text{CH}_2$  ( $\text{C}_6\text{H}_2\text{tBu}_2\text{OH}$ )<sub>2</sub> (20%); **8** (traces) (% relatifs).

— L'alkylation d'un mélange réactionnel similaire au sein du THF (2 ml) par un excès de  $\text{EtMgBr}$  (2 mmole) conduit après hydrolyse extraction à l'éther, séchage sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à une solution réactionnelle analysée par CPV/référence interne:  $\text{Et}_4\text{Ge}$ (80%),  $\text{Et}_3\text{GeGeEt}_3$  (20%),  $\text{Et}_3\text{Ge}-\text{GeEt}_2-\text{GeEt}_3$  (traces) (Rdt 20%). Par contre le produit d'alkylation **11** ( $\text{R} = \text{Et}$ ) n'a pu être isolé. Il semble que l'alkylation du germanium dans **11d** se fasse avec dégradation. Ce dernier a donc été hydrogéné par  $\text{LiAlH}_4$ .

— **11d** (0,12 g, 0,20 mmole) dans 2 ml de THF est réduit à 0°C par  $\text{LiAlH}_4$  (0,05 g, 1,60 mmole) dans 5  $\text{cm}^3$  d'éther. Après hydrolyse, la solution réactionnelle est séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  concentrée sous pression réduite et le résidu visqueux obtenu identifié à **11e** pratiquement pur (Rdt 90%) mais indistillable.

IR (CDCl<sub>3</sub>):  $\nu_{\text{Ge-H}}$ : 2067 cm<sup>-1</sup>;  $\nu_{\text{OH}}$ : 3422 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  ppm;  $\delta\text{C}_6\text{H}_5$ : 7,15 (s); tBu: 1,37 (s); CH: 4,08 (q); Ge-H: 4,22 (d)  $J(\text{HC-GeH}_3)$  = 1,6 Hz; OH = 4,20 (s). Masse (EI); (M<sup>+</sup>) m/e: 500, (M-tBu): 443.

**Réaction de PhCl<sub>2</sub>GeH avec 2.** Une solution de 2 (0,10 g, 0,24 mmole) et de PhCl<sub>2</sub>GeH (0,05 g, 0,23 mmole) dans 2 ml de THF est chauffée en tube scellé 12 h à 120°C. La solution est ensuite concentrée sous pression partielle. Le résidu obtenu est repris par un mélange éther (0,5 ml)/pentane (0,2 ml) et abandonné à -30°C (2 jours). 0,09 g d'un mélange 11c et 10c (<sup>1</sup>H RMN CDCl<sub>3</sub>  $\delta$  ppm; CH<sub>2</sub> = 3,90 (s) (20%) (Rdt 64%) (cf. préparation ci-après) est isolé par filtration. De ce mélange 11c a pu être recristallisé pur dans l'éther. F = 152-154°C. IR (CDCl<sub>3</sub>)  $\nu_{\text{OH}}$ : 3397 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: 7,32 (m); C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>: 7,13 (s); tBu: 1,36 (s); CH: 4,55 (s), OH: 5,10 (s). Masse (EI) (M<sup>+</sup>) m/e: 644; (M-CH<sub>3</sub>) = 629.

Analyse: Trouvé % C 64,69; H 7,63; C<sub>35</sub>H<sub>48</sub>Cl<sub>2</sub>GeO<sub>2</sub>

Calculé % C 65,03; H 7,50

Un mélange réactionnel brut (cf. ci-dessus) dissous dans 2 ml de THF est traité par HCl 6N (0,5 ml) sous agitation (15 mn). La phase organique est prélevée, séchée sur SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>, concentrée sous pression partielle et le résidu obtenu est analysé en <sup>1</sup>H RMN et CPV/ref. interne: PhGeCl<sub>3</sub> (20%) CH<sub>2</sub> (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>tBu<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> (20%) 11c (60%).

#### —Hydrogénation de 11c

La réduction de 11c (0,13 g, 0,2 mmole) par LiAlH<sub>4</sub> (0,05 g 1,60 mmole) dans l'éther (5 cm<sup>3</sup>) conduit après hydrolyse, extraction à l'éther, séchage sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et concentration sous pression réduite à un liquide visqueux indistillable identifié à 11f (Rdt 60%). IR (film)  $\nu_{\text{Ge-H}}$  = 2045 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{OH}}$  = 3440 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: 7,20 (m); C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> = 7,02 (s); tBu: 1,37 (s); OH: 4,97 (s); CH: 4,07 (t); GeH<sub>2</sub>: 4,80 (d); JHC-GeH<sub>2</sub>: 2,6 Hz; Masse (EI); (M<sup>+</sup>) m/e: 576; (M-CH<sub>3</sub>): 561.

**Réaction de Ph<sub>2</sub>ClGeH avec 2.** Une solution de 2 (0,10 g, 0,24 mmole) et de Ph<sub>2</sub>ClGeH (0,06 g, 0,23 mmole) dans 2 ml de THF est chauffée en tube scellé 48 h à 140°C. Le mélange réactionnel est concentré sous pression réduite et le résidu obtenu repris par un mélange de 0,3 ml d'éther et 1 ml de pentane laisse cristalliser à -30°C un mélange de 11b (88%) et de 10b (12%) (<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: CH<sub>2</sub> = 3,89 (s). 0,07 g (Rdt 46%). 11b (R<sub>3</sub> = Ph<sub>2</sub>Cl) a pu être obtenu pur dans l'action de Ph<sub>2</sub>ClGeH sur 8 (cf. ci-après).

F: 155-58°C. IR(CDCl<sub>3</sub>)  $\nu_{\text{OH}}$ : 3392 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: 7,60-7,30 (m); C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>: 7,05 (s); tBu: 1,35 (s); CH: 4,48 (s); OH: 5,06 (s). Masse (EI); (M<sup>+</sup>) m/e: 686, (M-CH<sub>3</sub>): 671, (M-Cl): 651.

—L'hydrolyse par HCl 6N du produit de la réaction (cf. ci-dessus) conduit à un mélange de Ph<sub>2</sub>GeCl<sub>2</sub> (30%), CH<sub>2</sub> (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>tBu<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> (30%) et 11b (70%); (dosage <sup>1</sup>H RMN et CPV ref. interne).

—La réduction de 11b (0,10 g, 0,14 mmole) par LiAlH<sub>4</sub> dans l'éther (cf. ci-dessus) a conduit à 11g (cristallisé à -30°C dans le mélange éther-pentane 0,05 g (Rdt 53%). F: 145°C. IR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\nu_{\text{Ge-H}}$ : 2052 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{OH}}$  = 3413 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  ppm; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: 7,46-7,10 (m); C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>: 7,10 (s); tBu: 1,36 (s); CH: 4,80 (d); Ge-H: 5,62 (d); J(HC-GeH): 2,6 Hz; OH: 5,15 (s). Masse (EI); (M<sup>+</sup>) m/e: 652.

Analyse: Trouvé % C 74,96; H 8,28; C<sub>41</sub>H<sub>54</sub>GeO<sub>2</sub>

Calculé % C 75,38; H 8,35

**Réaction de Ph<sub>n</sub>Cl<sub>3-n</sub>GeH (n = 0, 1, 2, 3) sur 8.** Suivant une procédure générale, une solution stoechiométrique de quinophénol 8 (0,23 mmole) et d'hydrogermane (0,23 mmole) dans le THF (0,5 ml) dans les conditions expérimentales du Tableau I réagit en tube scellé pour conduire à l'adduit attendu isolé après concentration du solvant sous pression partielle et cristallisation à -30°C dans un mélange éther (0,2 ml)/pentane (0,5 ml).

**Réaction de Ph<sub>3</sub>GeLi avec 8.** A Ph<sub>3</sub>GeLi dans l'éther (0,46 mmole) on ajoute une solution de 8 (0,10 g, 0,23 mmole) dans 1 ml d'éther. Le mélange est laissé 12 h sous agitation à température ambiante. Après hydrolyse acide (HCl 5%) la phase organique est séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> puis concentrée sous pression partielle. Le résidu obtenu est repris par un mélange éther (0,2 ml)/pentane (1 ml) est maintenu 2 jours à -30°C. 11a cristallise et est isolé par filtration 0,08 g (Rdt 48%). Le filtrat analysé par CPV et <sup>1</sup>H RMN contient presque exclusivement Ph<sub>3</sub>GeH. L'absence de digermane Ph<sub>3</sub>GeGePh<sub>3</sub> démontre l'absence de formation de 10a dont la lithiogermylolyse par l'excès de Ph<sub>3</sub>GeLi est connue pour donner ce digermane.<sup>2</sup>

11a: F: 115°C. IR: (CDCl<sub>3</sub>)  $\nu_{\text{OH}}$  = 3420 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: 7,25-7,60 (m), C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>: 7,07 (s); tBu: 1,34 (s); CH: 4,53 (s), OH: 5,03 (s). Masse (EI) (M<sup>+</sup>) m/e: 728; (M-tBu): 671; M-2tBu: 614.

TABLEAU I  
Conditions de réaction d'hydrogermanes sur 8

Produits	R <sub>3</sub>	T°C	durée	11 Rdt %	10 Rdt %
R <sub>3</sub> GeH + 8	Cl <sub>3</sub>	20°C	1 h	d 80*	-
	PhCl <sub>2</sub>	120°C	12 h	c 72*	-
	Ph <sub>2</sub> Cl	140°C	48 h	b 56*	-
	Ph <sub>3</sub>	180°C	3 jours	a 34*	a 6**
		AIBN 120°C	12 h	a 40*	a 14**

\* en produit isolé

\*\* calculés à partir du mélange réactionnel par <sup>1</sup>H RMN / aux produits initiaux  
(10a δCH<sub>2</sub> = 3,78 ppm(s) CDCl<sub>3</sub>)

Analyse: Trouvé % C 75,88; H 8,03; C<sub>47</sub>H<sub>58</sub>GeO<sub>2</sub>;  
Calculé % C 76,58 H 8,03

**Réaction de PhCl<sub>2</sub>Ge<sup>-</sup>DBUH<sup>+</sup> avec 2.** Au germanate PhCl<sub>2</sub>Ge<sup>-</sup>DBUH<sup>+</sup> (0,30 mmole) préparé selon<sup>11</sup> est ajouté une solution de galvinoxyle (0,10 g, 0,23 mmole) dans 1 cm<sup>3</sup> de THF. La solution vire lentement au rouge puis à l'incolore. Après 4 h à température ambiante le mélange réactionnel est filtré sur célite et le filtrat obtenu concentré sous pression réduite. L'analyse du résidu obtenu par <sup>1</sup>H RMN montre la formation prépondérante de 11c (80%) souillé de quinophénol 8.

**Réaction de Cl<sub>3</sub>Ge<sup>-</sup>Et<sub>3</sub>NH<sup>+</sup> avec 2.** Le germanate a été préparé à partir de GeCl<sub>4</sub> (0,37 g, 1,7 mmole) Cl<sub>3</sub>SiH (0,23 g, 1,7 mmole) et Et<sub>3</sub>N (0,17 g, 1,7 mmole) dans 2 ml de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> selon.<sup>12</sup>

A ce germanate en excès (0,37 mmole) est ajouté une solution de galvinoxyle (0,10 g, 0,23 mmole) dans 1 cm<sup>3</sup> de THF. Le mélange est chauffé 2 h au reflux du solvant puis abandonné sous agitation 2 h à température ambiante (décoloration). Le mélange réactionnel est filtré sur célite et le filtrat concentré sous pression réduite. L'analyse du résidu ainsi obtenu par <sup>1</sup>H RMN montre la formation de 11d (57%) souillé de quinophénol 8.

**Préparation de 10c.** L'identification de 10c a pu être recoupée à partir de la réaction de PhGeCl<sub>3</sub> (0,10 g, 0,39 mmole) sur CH<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>tBu<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> (0,17 g, 0,40 mmole) en présence de Et<sub>3</sub>N (0,04 g, 0,40 mmole) dans 4 ml de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Après 4 h à 80°C sous agitation Et<sub>3</sub>N, HCl est éliminé par filtration et le filtrat concentré sous pression partielle pour éliminer le solvant et la triéthylamine résiduelle. L'analyse du résidu réactionnel montre alors la formation exclusive de 10c. Formé cependant avec un faible rendement (28%) il n'a pu être séparé totalement du diphénol initial.

IR (CDCl<sub>3</sub>) νOH: 3340 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: 7,50–7,70 (m); C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>: 7,15 (s); tBu: 1,27 (s) et 1,47 (s); CH<sub>2</sub>: 3,90 (s); OH: 5,02 (s). Masse (EI): (M<sup>+</sup>) m/e: 643, (M–2tBu): 529.

Un chauffage prolongé ou l'utilisation d'un déchlorhydratant plus puissant (DBU) n'ont conduit qu'à des mélanges complexes de 10c et de produits de polysubstitution.

L'étude par CPV et <sup>1</sup>H RMN de l'hydrolyse acide (HCl 6N) de l'échantillon brut de 10c ainsi obtenu conduit bien à la régénération des produits initiaux PhGeCl<sub>3</sub> et CH<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>tBu<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>.

## BIBLIOGRAPHIE

1. P. Rivière, A. Castel, Y. H. Ko et D. Desor, *J. Organomet. Chem.*, **386**, 147 (1990).
2. P. Rivière, A. Castel, D. Desor et C. Abdennadher, *J. Organomet. Chem.*, **443**, 51 (1993).
3. M. Rivière-Baudet, P. Rivière, A. Khallaayoun, J. Satgé et K. Rauzy, *J. Organomet. Chem.*, **358**, 77 (1988).
4. M. Rivière-Baudet, A. Morère et A. Khallaayoun, *J. Organomet. Chem.*, **443**, 43 (1993).
5. P. Rivière, A. Castel, J. Satgé, D. Guyot et Y. H. Ko, *J. Organomet. Chem.*, **339**, 51 (1988).

6. M. Lesbre, P. Mazerolles et J. Satgé, *The Organic Compounds of Germanium*, Wiley, London, 1971.
7. P. Rivière, M. Rivière-Baudet et J. Satgé "Germanium," *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 2, chap. 10, Pergamon Press, 1982.
8. S. P. Kolesnikov, *Main Group Met. Chem.*, **12**, 305 (1989).
9. P. Rivière, A. Castel, J. Satgé et D. Duyot, *J. Organomet. Chem.*, **315**, 157 (1986).
10. E. J. Bulten, Thèse, T. N. O., Utrecht, 1969.
11. P. Rivière, A. Castel, D. Guyot et J. Satgé, *J. Organomet. Chem.*, **290**, C15 (1985).
12. G. Bähr, H. O. Kalinowski et S. Pawlenko, in *Methoden der Organische Chemie* (Houben-Weyl), Met. Org. Verbindungen (Ge, Sn). Thieme Verlag. Stuttgart, 86, 1978.