

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^a, A. Castel^a, C. Abdennadher^a

^a 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 QUINONIQUES 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 symérisation en conduisant à des germadioxolanes. Les chlorogermaoxolanes 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 monooélectronique au quinophénol correspondant et à un radical centrogermanié intermédiaire. Par duplication hors de la cage de solvant le radical centrogermanié 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-germanié 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 $\text{X}_3\text{Ge}^{(\delta)}\text{N}-\text{H}^{(\delta)}$ sur le galvinoxyle et le quinophénol correspondant.

The chlorohydrogermanes $\text{Ph}_n\text{Cl}_{3-n}\text{Ge}-\text{H}$ ($n = 0, 1, 2$) were treated with diamagnetic (3,5-di-t-butylorthoquinone) 1 and the paramagnetic galvinoxyl 2. These reactions occur mainly by monoelectron 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 chlorogermaoxolanes 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 chlorohydrogermanes lead by monoelectron 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.

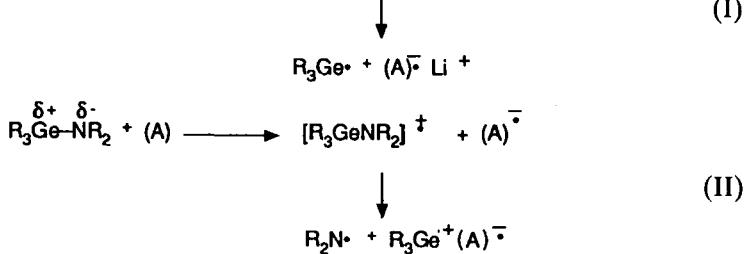
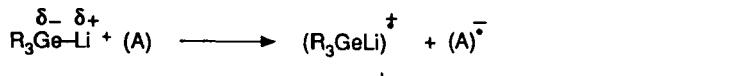
We have been able to confirm these mechanisms by a comparative study of the reaction of germanium hydrides $\text{R}_3\text{Ge}^{\delta+}-\text{H}^{\delta-}$, acidic germanes $\text{X}_3\text{Ge}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$, and germanates $\text{X}_3\text{Ge}^{(\delta)}\text{N}-\text{H}^{(\delta)}$ 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, cétones 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 germylcation (Equation II) soit à un radical centrogermanié intermédiaire (Equation I).¹⁻⁵

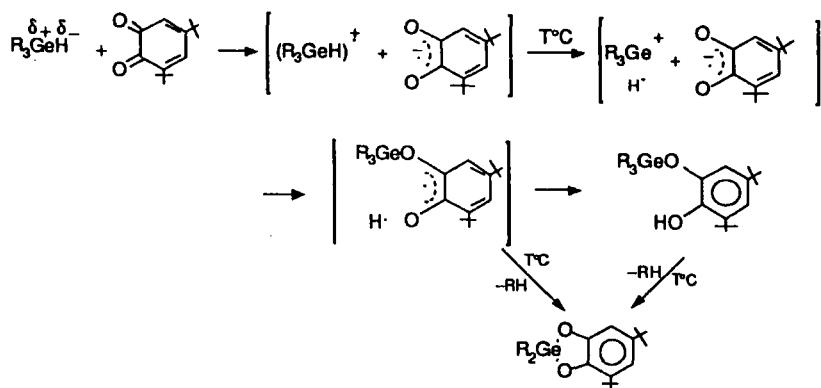


(A: quinone, ArNO, fluorenone etc. . .)

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).⁵

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 établi⁶⁻⁸ 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).

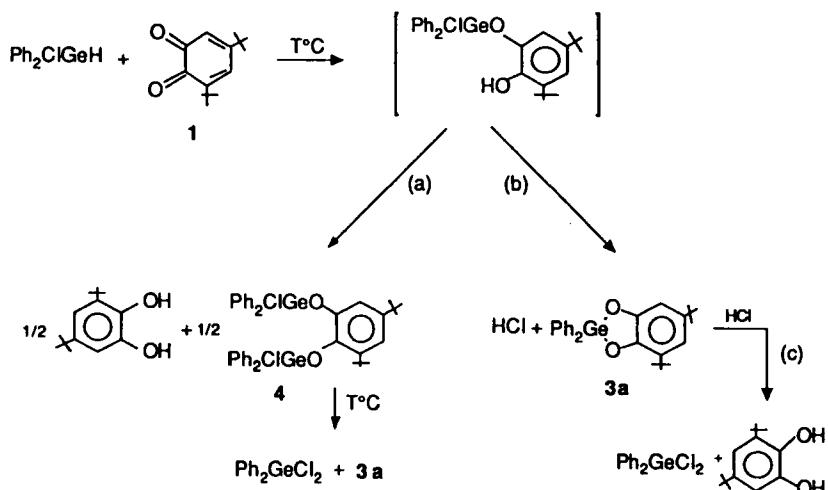


Schema 1

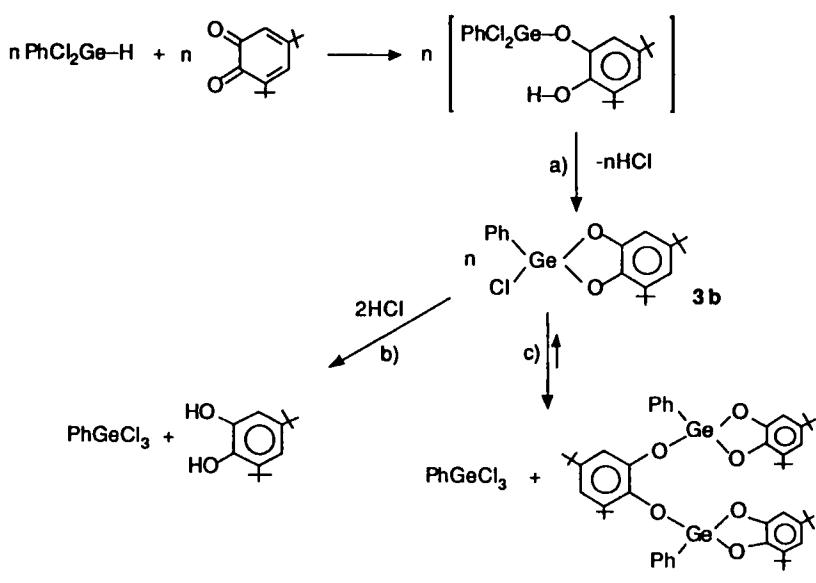
RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

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 Ph_2ClGeH **3a**⁵ (Schéma 2).

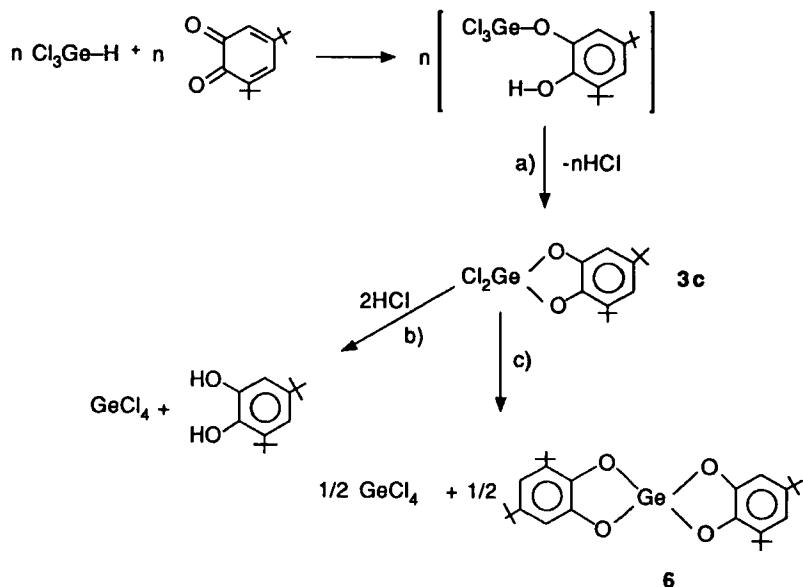
La réaction d'élimination [Schéma 2(b)] a pu être établie sans ambiguïté à partir du dégagement d'HCl au cours de la réaction effectuée à la pression atmosphérique. En tube scellé par contre l'acide chlorhydrique dégagé provoque un clivage progressif du germadioxolane [Schéma 2(c)].



Schema 2



Schema 3

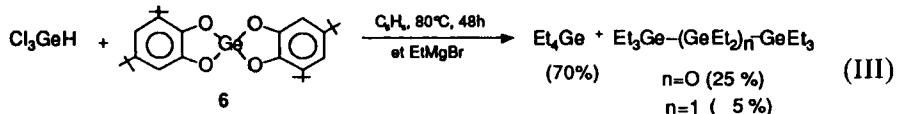


Schema 4

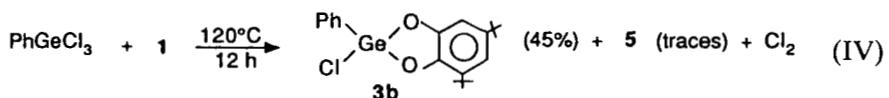
Dans le cas des deux autres chlorhydrogermanes ($n = 0, 1$) les chlorogerma-dioxolanes formés subissent rapidement une dismutation par échange Ge—Cl/Ge—O⁹ (Schéma 3 et 4).

Dans le cas de la réaction de Cl_3GeH 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).

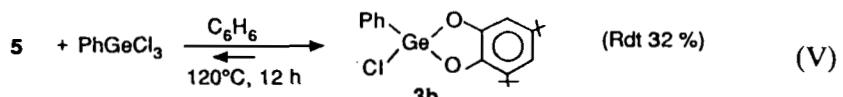
L'hypothèse la plus vraisemblable pour expliquer leur formation semble être une réaction d'hydrogermolyse par Cl_3GeH d'une ou plusieurs liaisons germanium-oxygène dans les adduits réactionnels. Cette hypothèse est étayée par le fait que les autres organohalogénohydrogermanes à caractère acide moins marqué ne donnent aucun digermane et que la réaction d'hydrogermolyse du spirogermane par Cl_3GeH (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 Ge—H par rapport à la liaison Ge—Cl dans ce type de réaction. Cependant à plus haute température nous avons pu observer dans le cas de PhGeCl_3 une réaction conduisant au germadioxolane attendu mais avec un taux de dismutation anormalement faible comparativement à celui observé dans la réaction du phénylchlorohydrogermane correspondant.



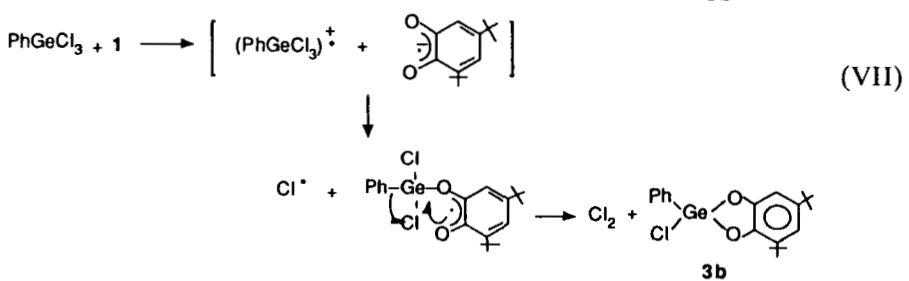
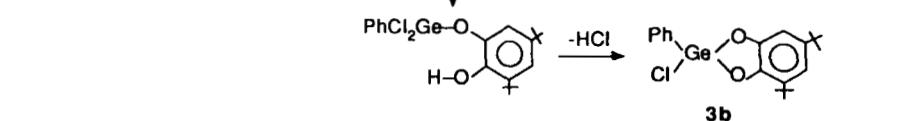
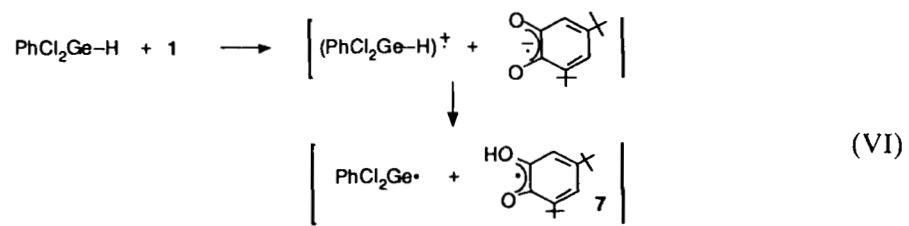
Ceci est due à la réversibilité de la réaction de dismutation [(Schéma 3(c)] qui a pu être démontrée (Equation V).



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 phényldichlorogermanes 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 KMnO_4 ($g = 2,0048$, $a^H = 2,9$ G) et donc attribuable à l'intermédiaire instable 7.

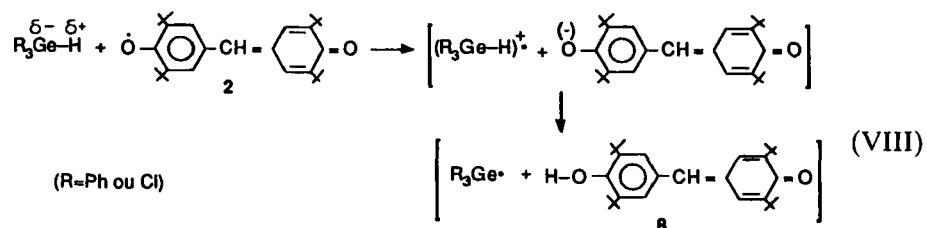
De même dans le cas de la réaction de PhGeCl_3 avec **1**, la formation de chlore observée dans la réaction semble également en faveur d'un processus monoélectronique.

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



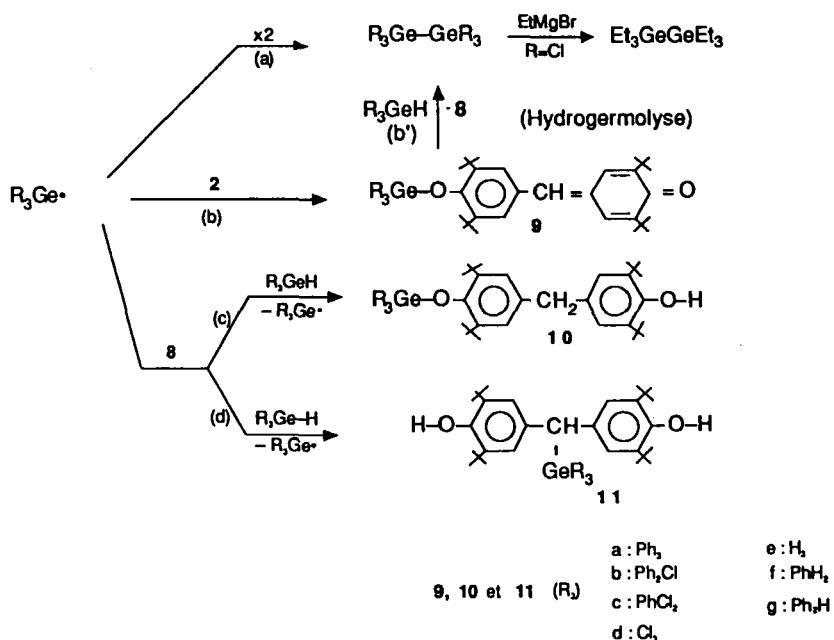
Afin de préciser cette hypothèse nous avons développé l'étude de la réaction de cette même série $\text{Ph}_n\text{Cl}_{3-n}\text{Ge}-\text{H}$ ($n = 0, 1, 2$) avec le radical galvinoxyle **2**.

Dans ce dernier cas l'attaque du centre radicalaire par l'hydrogermane ne peut se faire que par un processus monoélectronique (radicalaire en chaîne ou SET réaction) confirmé par la transformation progressive du radical galvinoxyle en une espèce diamagnétique. Cette transformation peut être suivie à partir de la décoloration du mélange réactionnel et de la disparition progressive du signal RPE de ce radical [$g: 2,0041$, $a^H: 5,8$ G (d. quint)]. Cependant la réactivité relative élevée dans cette série de chlorohydrogermanes, le plus acide se montrant le plus réactif, apparaît plus compatible avec un processus par transfert monoélectronique (Equation VIII).



Le radical $\text{R}_3\text{Ge}\cdot$ peut alors initier plusieurs réactions compétitives (Schéma 5).

La formation de digermane [Schéma 5(a) et 5(b)(b')] a pu être mise en évidence dans le cas de la réaction entre le trichlorogermane et le radical galvinoxyle après alkylation du mélange réactionnel. La réaction de piégeage des radicaux $\text{R}_3\text{Ge}\cdot$ par le galvinoxyle [Schéma 5(b)] ne peut être totalement exclue mais apparaît très fortement limitée par la réaction initiale d'abstraction d'hydrogène (Equation VIII).



Schema 5

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 diphénol $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{tBu}_2\text{OH})_2$ (15%) et du chlorogermane R_3GeCl dans ces mêmes produits d'hydrolyse acide permet de conclure à la formation de **10** détecté en ^1H RMN à partir du signal δCH_2 (ppm) [**10d**: 4,03; **10c**: 3,90; **10b**: 3,89 (CDCl_3)] et formé selon le Schéma 5(c).

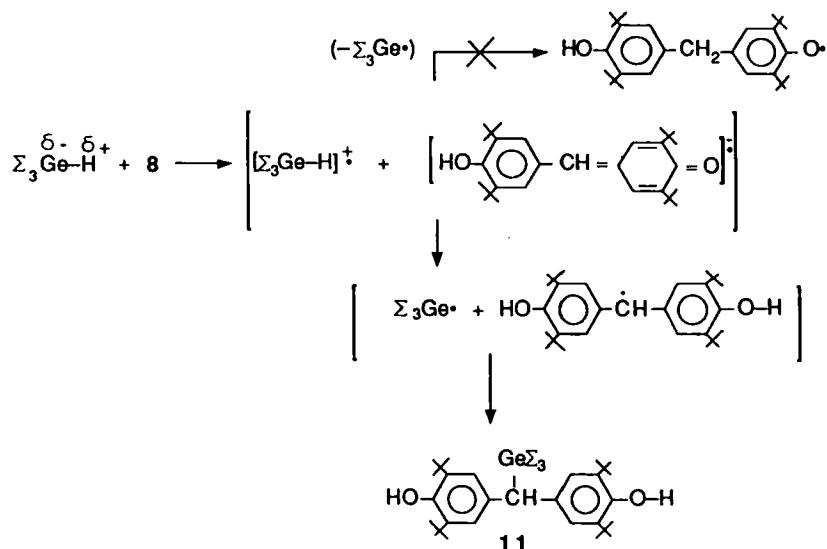
Cette attribution a pu être vérifiée par recouplement chimique (cf. partie expérimentale). Le produit **11** apparaît majoritaire car il est issu de deux réactions complémentaires: la réaction (d) (Schéma 5) compétitive de la réaction (c), comme cela a déjà été observé dans la réaction des germyllithiums 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).

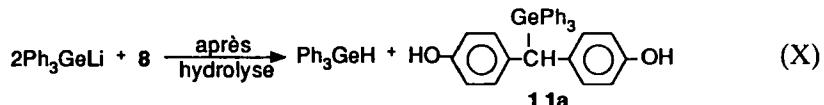


Dans le cas d'hydrogermanes à caractère acide la réaction (IX) montre toujours une régiosélectivité en faveur d'un mécanisme par transfert monoélectronique (Schéma 6).

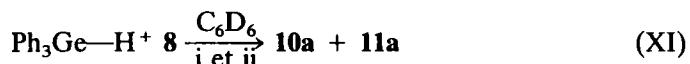
A l'appui de cette hypothèse il faut souligner que d'une part un mécanisme purement radicalaire en chaîne devrait selon les réactions compétitives (c) et (d) (Schéma 5) conduire à un mélange **10** et de **11** (cf. ci après), ce qui n'est pas observé. D'autre part les germylanions qui réagissent avec les quinones et notamment avec le radical galvinoxyle suivant un mécanisme par transfert monoélectrique¹⁻² donnent très facilement avec **8** une réaction régiospécifique 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.



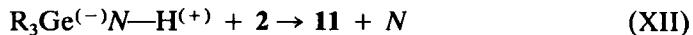
i 180°C : **10a** (6%) **11a** (34%) réactifs (60%)

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

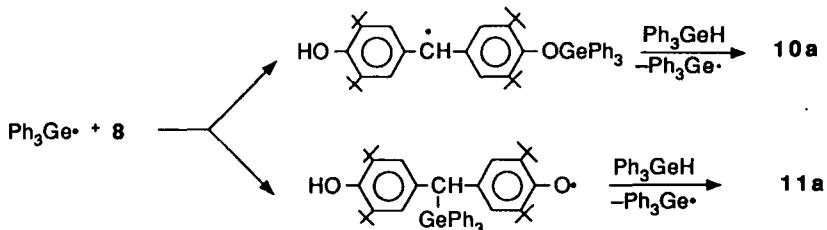
Dans ce cas la formation de **10a** par une SET réaction régioinversée (Schéma 1)⁵ favorisée par le faible caractère acide de Ph_3GeH comparé à $\text{Ph}_n\text{Cl}_{3-n}\text{Ge}^{\delta-}\text{—H}^{\delta+}$ ($n = 0, 1, 2$) apparaît hautement improbable puisque l'hydrure de triéthylgermanium $\text{Et}_3\text{Ge}^{\delta+}\text{—H}^{\delta-}$ qui donne habituellement ce type d'addition avec les quinones (Schéma 1),⁵ se montre dans les mêmes conditions expérimentales totalement inactif vis à vis de **8**. Un résultat similaire (inactivité de Et_3GeH , faible activité de Ph_3GeH 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 $\text{Ph}_n\text{Cl}_{3-n}\text{Ge}^{(-)}\text{N—H}^{(+)}$ ($n = 0, 1$) ($N = \text{Et}_3\text{N}$ 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 monoélectrique 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 monoélectrique.



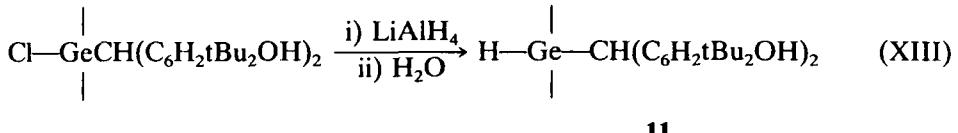
$\text{R}_3\text{Ge} = \text{PhCl}_2\text{Ge}$ et Cl_3Ge
 $N = \text{DBU}$ et Et_3N



Int. = initiateur de réaction radicalaire : AIBN

Schema 7

Tous les diphénols C-germaniés de structure **11** ont été isolés ou caractérisés dans le cas des adduits C-chlorogermaniés **11b**, **c** et **d** après hydrogénéation des liaisons germanium-chlore par 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 Bu_4Ge Température injecteur: 280°C; température détecteur: 280°C); RMN ^1H 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 Ph_2ClGeH avec **1**: cf⁵
- Réaction de PhCl_2GeH avec **1**

A la quinone **1** (0,50 g, 2,27 mmoles) en solution dans 3 ml de C_6H_6 est ajouté goutte à goutte une solution de PhCl_2GeH (0,51 g, 2,30 mmoles) dans 1 ml de C_6H_6 . On note dès 20°C un lent dégagement de HCl .⁵ Après 48 h à 20°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°C . 0,52 g de **5** sont isolés par filtration.

Rdt 72%. F⁰C: 220°C. ¹H RMN (CDCl₃) δ ppm: C₆H₅: 7,73 (m); C₆H₂: 7,62 (m) (tBu)^o: 1,41 (s), (tBu)^p: 1,26 (s). Masse (EI) (M⁺) m/e: 960, (M—tBu): 903.⁹

Le filtrat est concentré sous pression réduite, repris par 0,5 ml de CDCl₃ puis analysé par ¹H RMN et CPV:

3b⁹ ¹H RMN (CDCl₃) δ ppm: tBu: 1,31 et 1,42 (s) 5% et PhGeCl₃(CPV)(Rdt 80–5%/ref. interne).

Etude de la redistribution thermique de 5 en présence de PhGeCl₃. Un mélange de 5 (0,05 g, 0,05 mmoles) et de PhGeCl₃ (0,03 g, 0,16 mmoles) dans 0,5 ml de C₆D₆ est chauffé en tube scellé à 120°C pendant 12 h. L'analyse du mélange réactionnel par ¹H RMN montre la formation de 3b⁹ (32%) dans un mélange avec les produits initiaux (68%).

Réaction de Cl₃GeH avec 1. A une solution de 1 (1,54 g, 7 mmoles) dans 4 ml de C₆H₆ est ajoutée goutte à goutte une solution de Cl₃GeH (1,40 g, 7,7 mmoles) dans 2 ml de C₆H₆. On note un net dégagement de HCl¹ 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.⁹ ¹H RMN (CDCl₃, DMSO) δ ppm: C₆H₂: 6,67, 6,85 (m), (tBu)^o: 1,60 (s), (tBu)^p: 1,23 (s). Masse (EI) (M⁺) m/e: 514, (M-1): 294.⁹

L'alkylation d'un mélange réactionnel similaire par EtMgBr (100% d'excès) conduit après hydrolyse et extraction (C₆H₆) à un mélange de Et₄Ge (88%), Et₃GeGeEt₃ (12%) (M⁺ = 320) et Et₃GeGeEt₂GeEt₃ (traces) (M⁺ = 450) (CPV/ref. interne et CPV-masse).¹⁰

Réaction d'hydrogermolyse de 6. Un mélange de 6 (0,05 g, 0,10 mmole) et de Cl₃GeH (0,04 g, 0,22 mmole) dans 0,5 ml de C₆H₆ est chauffé en tube scellé 48 h à 80°C, puis traité par EtMgBr (1 mmole) dans l'éther. Après hydrolyse, séchage sur Na₂SO₄ l'analyse par CPV du mélange réactionnel permet de mettre en évidence: Et₄Ge (70%), Et₃GeGeEt₃ (25%), Et₃Ge—GeEt₂—GeEt₃ (5%)¹⁰ (dosage CPV/ref. interne).

Réaction de PhGeCl₃ avec 1. 1 (0,20 g, 0,9 mmole) et PhGeCl₃ (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 ¹H 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 Cl₂ (décolore l'indigo). La solution réactionnelle est alors concentrée sous pression partielle et laisse précipiter 0,08 g d'une poudre identifiée à 3b ('H RMN, cf. précédemment) (M⁺) m/e: 406 [Rdt 45%] souillé de traces de 5 (M⁺) m/e: 960].

Réaction de Cl₃GeH avec 2. A une solution de 2 (0,10 g, 0,24 mmole) dans 2 ml de THF est ajouté lentement une solution de Cl₃GeH (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); νOH: 3416 cm⁻¹. ¹H RMN (CDCl₃) δ ppm: C₆H₂: 7,25 (s); OH: 5,22 (s); CH: 4,71 (s); tBu: 1,43 (s). Masse (EI) (M⁺) m/e: 602; (M—tBu): 545.

Analyse: Trouvé %; C 56,52; H 7,28; C₂₉H₄₃O₂Cl₃Ge
Calculé %; C 57,78; H, 7,19

L'analyse du filtrat par ¹H RMN et CPV montre la présence de 8 (traces) et de 10d (15–20%) détecté et dosé par ¹H RMN (CDCl₃) δ ppm: CH₂: 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 HCl 6N sous agitation pendant 15 min. La phase organique est alors séparée puis séchée sur Na₂SO₄ (24 h). La solution obtenue est concentrée sous pression partielle puis analysée par CPV et ¹H RMN (CDCl₃): 11d (80%); CH₂ (C₆H₂tBu₂OH)₂ (20%); 8 (traces) (% relatifs).

—L'alkylation d'un mélange réactionnel similaire au sein du THF (2 ml) par un excès de EtMgBr (2 mmoles) conduit après hydrolyse extraction à l'éther, séchage sur Na₂SO₄ à une solution réactionnelle analysée par CPV/référence interne: Et₄Ge(80%), Et₃GeGeEt₃ (20%), Et₃Ge—GeEt₂—GeEt₃ (traces) (Rdt 20%). Par contre le produit d'alkylation 11 (R = 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 LiAlH₄.

—11d (0,12 g, 0,20 mmole) dans 2 ml de THF est réduit à 0°C par LiAlH₄ (0,05 g, 1,60 mmoles) dans 5 cm³ d'éther. Après hydrolyse, la solution réactionnelle est séchée sur Na₂SO₄ concentrée sous pression réduite et le résidu visqueux obtenu identifié à 11e pratiquement pur (Rdt 90%) mais indistillable.

IR (CDCl₃): νGe—H: 2067 cm⁻¹; νOH: 3422 cm⁻¹. ¹H RMN (C₆D₆) δ ppm; δC₆H₂: 7,15 (s); tBu: 1,37 (s); CH: 4,08 (q); Ge—H: 4,22 (d) *J*(HC—GeH₃) = 1,6 Hz; OH = 4,20 (s). Masse (EI); (M⁺) m/e: 500, (M—tBu): 443.

Réaction de PhCl₂GeH avec 2. Une solution de **2** (0,10 g, 0,24 mmole) et de PhCl₂GeH (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** (¹H RMN CDCl₃, δ ppm; CH₂ = 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 (CDCl₃) νOH: 3397 cm⁻¹. ¹H RMN (CDCl₃) δ ppm; C₆H₅: 7,32 (m); C₆H₂: 7,13 (s); tBu: 1,36 (s); CH: 4,55 (s), OH: 5,10 (s). Masse (EI) (M⁺) m/e: 644; (M—CH₃) = 629.

Analyse: Trouvé % C 64,69; H 7,63; C₃₅H₄₈Cl₂GeO₂

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 Na₂SO₄, concentrée sous pression partielle et le résidu obtenu est analysé en ¹H RMN et CPV/ref. interne: PhGeCl₃ (20%) CH₂ (C₆H₂tBu₂OH)₂ (20%) **11c** (60%).

—Hydrogénéation de **11c**

La réduction de **11c** (0,13 g, 0,2 mmole) par LiAlH₄ (0,05 g, 1,60 mmole) dans l'éther (5 cm³) conduit après hydrolyse, extraction à l'éther, séchage sur Na₂SO₄ et concentration sous pression réduite à un liquide visqueux indistillable identifié à **11f** (Rdt 60%). IR (film) νGe—H = 2045 cm⁻¹, νOH = 3440 cm⁻¹. ¹H RMN (CDCl₃) δ ppm; C₆H₅: 7,20 (m); C₆H₂: 7,02 (s); tBu: 1,37 (s); OH: 4,97 (s); CH: 4,07 (t); GeH₂: 4,80 (d); *J*(HC—GeH₂): 2,6 Hz; Masse (EI); (M⁺) m/e: 576; (M—CH₃): 561.

Réaction de Ph₂ClGeH avec 2. Une solution de **2** (0,10 g, 0,24 mmole) et de Ph₂ClGeH (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%) (¹H RMN (CDCl₃) δ ppm: CH₂ = 3,89 (s). 0,07 g (Rdt 46%). **11b** (R₃ = Ph₂Cl) a pu être obtenu pur dans l'action de Ph₂ClGeH sur **8** (cf. ci-après).

F: 155–58°C. IR(CDCl₃) νOH: 3392 cm⁻¹. ¹H RMN (CDCl₃) δ ppm; C₆H₅: 7,60–7,30 (m); C₆H₂: 7,05 (s); tBu: 1,35 (s); CH: 4,48 (s); OH: 5,06 (s). Masse (EI); (M⁺) m/e: 686, (M—CH₃): 671, (M—Cl): 651.

—L'hydrolyse par HCl 6N du produit de la réaction (cf. ci-dessus) conduit à un mélange de Ph₂GeCl₂ (30%), CH₂ (C₆H₂tBu₂OH)₂ (30%) et **11b** (70%); (dosage ¹H RMN et CPV ref. interne).

—La réduction de **11b** (0,10 g, 0,14 mmole) par LiAlH₄ 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 (C₆D₆) νGe—H: 2052 cm⁻¹, νOH = 3413 cm⁻¹. ¹H RMN (C₆D₆) δ ppm; C₆H₅: 7,46–7,10 (m); C₆H₂: 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⁺) m/e: 652.

Analyse: Trouvé % C 74,96; H 8,28; C₄₁H₅₄GeO₂

Calculé % C 75,38; H 8,35

Réaction de Ph_nCl_{3-n}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 1 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 Ph₃GeLi avec 8. A Ph₃GeLi 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 Na₂SO₄ 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 ¹H RMN contient presque exclusivement Ph₃GeH. L'absence de digermane Ph₃GeGePh₃ démontre l'absence de formation de **10a** dont la lithiogermylose par l'excès de Ph₃GeLi est connue pour donner ce digermane.²

11a: F: 115°C. IR: (CDCl₃) νOH = 3420 cm⁻¹. ¹H RMN (CDCl₃) δ ppm: C₆H₅: 7,25–7,60 (m), C₆H₂: 7,07 (s); tBu: 1,34 (s); CH: 4,53 (s), OH: 5,03 (s). Masse (EI) (M⁺) m/e: 728; (M—tBu): 671; M—2tBu: 614.

TABLEAU I
Conditions de réaction d'hydrogermanes sur 8

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

* en produit isolé

** calculés à partir du mélange réactionnel par ¹H RMN / aux produits initiaux
(10a 8CH₂ = 3,78 ppm(s) CDCl₃)

Analyse: Trouvé % C 75,88; H 8,03; C₄₇H₅₈GeO₂;
Calculé % C 76,58 H 8,03

Réaction de PhCl₂Ge⁻DBUH⁺ avec 2. Au germanate PhCl₂Ge⁻DBUH⁺ (0,30 mmole) préparé selon¹¹ est ajouté une solution de galvinoxyle (0,10 g, 0,23 mmole) dans 1 cm³ de THF. La solution vire lentement au rouge puis à l'incolore. Après 4 h à température ambiante le mélange réactionnel est filtré sur céelite et le filtrat obtenu concentré sous pression réduite. L'analyse du résidu obtenu par ¹H RMN montre la formation prépondérante de 11c (80%) souillé de quinophénol 8.

Réaction de Cl₃Ge⁻Et₃NH⁺ avec 2. Le germanate a été préparé à partir de GeCl₄ (0,37 g, 1,7 mmole) Cl₃SiH (0,23 g, 1,7 mmole) et Et₃N (0,17 g, 1,7 mmole) dans 2 ml de C₆H₆ selon.¹²

A ce germanate en excès (0,37 mmole) est ajouté une solution de galvinoxyle (0,10 g, 0,23 mmole) dans 1 cm³ 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 céelite et le filtrat concentré sous pression réduite. L'analyse du résidu ainsi obtenu par ¹H 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 PhGeCl₃ (0,10 g, 0,39 mmole) sur CH₂(C₆H₅tBu₂OH)₂ (0,17 g, 0,40 mmole) en présence de Et₃N (0,04 g, 0,40 mmole) dans 4 ml de C₆H₆. Après 4 h à 80°C sous agitation Et₃N, 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 diphenol initial.

IR (CDCl₃) νOH: 3340 cm⁻¹. ¹H RMN (CDCl₃) δ ppm: C₆H₅: 7,50–7,70 (m); C₆H₂: 7,15 (s); tBu: 1,27 (s) et 1,47 (s); CH₂: 3,90 (s); OH: 5,02 (s). Masse (El): (M⁺) 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 ¹H RMN de l'hydrolyse acide (HCl 6N) de l'échantillon brut de 10c ainsi obtenu conduit bien à la régénération des produits initiaux PhGeCl₃ et CH₂(C₆H₅tBu₂OH)₂.

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.