

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 NOUVELLES REACTIONS PAR TRANSFERT MONOELECTRONIQUE: ACTION D'ORGANOGERMYLLITHIUMS SUR LE FURFURAL LE THIOPHENALDEHYDE ET LES DERIVES NITRES CORRESPONDANTS

P. Rivière^a; A. Castel^a; F. Cosledan^a

^a Hétérochimie Fondamentale et Appliquée, Unité associée au CNRS n°477, Université Paul Sabatier, Toulouse Cédex, France

To cite this Article Rivière, P. , Castel, A. and Cosledan, F.(1995) 'ETUDE DE NOUVELLES REACTIONS PAR TRANSFERT MONOELECTRONIQUE: ACTION D'ORGANOGERMYLLITHIUMS SUR LE FURFURAL LE THIOPHENALDEHYDE ET LES DERIVES NITRES CORRESPONDANTS', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 104: 1, 169 — 180

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509508042589

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509508042589>

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 NOUVELLES REACTIONS PAR TRANSFERT MONOELECTRONIQUE: ACTION D'ORGANOGERMYLLITHIUMS SUR LE FURFURAL, LE THIOPHENALDEHYDE ET LES DERIVES NITRES CORRESPONDANTS

P. RIVIERE, A. CASTEL et F. COSLEDAN

*Hétérochimie Fondamentale et Appliquée, Unité associée au CNRS n°477,
Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse Cédex, France*

(Received January 24, 1995; in final form March 20, 1995)

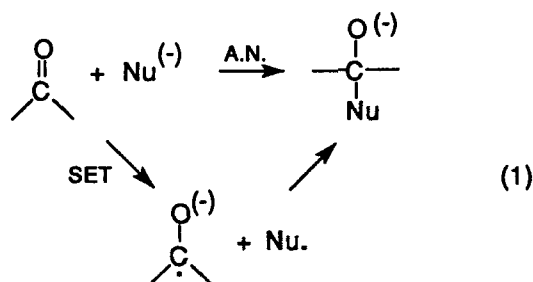
Les organogermyllithiums R_3GeLi ($R = Ph, Mes$) ont été confrontés à divers composés carbonyles conjugués (furfural, thiophénaldéhyde et leurs dérivés nitrés). Seules les réactions de germylation du groupement carbonyle ont été observées mais avec une régiosélectivité dépendant de l'hétérocycle insaturé. Dans le cas du furfural et du thiophénaldéhyde, les germylcarbinols **1** correspondants à une réaction de C-germylation, sont obtenus de façon prépondérante. En présence d'un excès d'aldéhyde, la formation inattendue de germylcétone **2** a été mise en évidence. Pour les dérivés nitrés, la réaction d'O-germylation est majoritaire et provient d'un changement du mécanisme d'addition nucléophile en mécanisme par transfert monoélectronique. L'étude par RPE de ces réactions montre en effet l'apparition d'ions radicaux dont nous avons pu résoudre la structure fine.

The organogermyllithiums R_3GeLi ($R = Ph, Mes$) were treated with several carbonyl conjugated substrates (2-furaldehyde, 2-thiophenecarboxaldehyde and their nitro-corresponding compounds). Only the germylation reactions of carbonyl group have been observed with a regioselectivity depending on the nature of the insaturated cycle. With 2-furaldehyde and 2-thiophenecarboxaldehyde, the germylcarbinols **1** are mainly obtained by C-germylation reaction. When an excess of aldehyde was used, the formation of germylketone **2** is surprisingly observed. With nitro compounds, the O-germylation reaction is preponderant. In this case, a single electron transfer mechanism takes place and was confirmed by ESR study. We observed the corresponding organic radical anion. The hyperfine structure of which has been resolved.

Key words: SET reactions, germylation, radical anion, germyllithiums, germylketones, germanium centered radical.

INTRODUCTION

Nous avons pu montrer, lors de travaux précédents,^{1a-c} que les organogermyllithiums se prêtaient aisément à des réactions par transfert monoélectronique, en particulier lorsqu'ils sont confrontés à des composés carbonyles conjugués. En général, nous observons une compétition entre l'addition nucléophile classique sur le groupement carbonyle et le mécanisme par transfert monoélectronique. Ces deux types de réaction sont souvent convergents et conduisent alors à un produit réactionnel unique comme cela a déjà été décrit en série carbonée²:



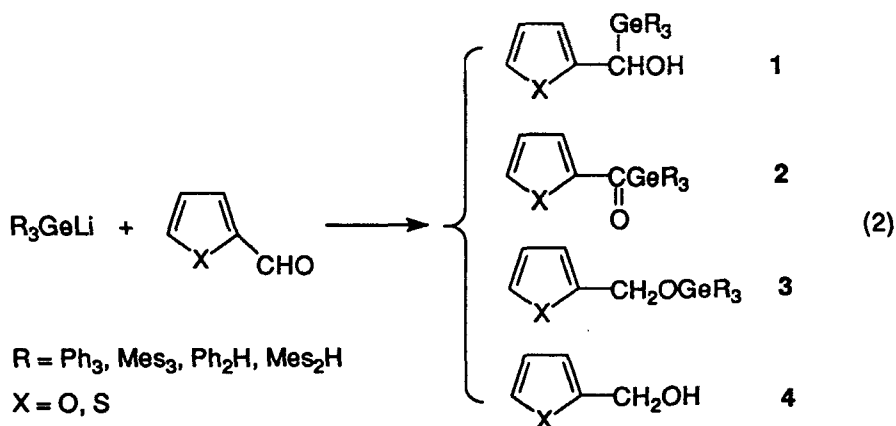
Nous avons observé que, dans certains cas, des différences apparaissent, introduites par la nature du nucléophile mais également par les effets électroniques affectant le substrat organique. Les deux processus peuvent alors, dans ces derniers cas, devenir divergents.

L'observation par RPE des intermédiaires paramagnétiques, formés au cours de ces réactions, constitue un excellent moyen de caractérisation des réactions par transfert monoélectronique.

Dans ce mémoire, nous décrivons l'étude d'organogermyllithiums sur de nouveaux substrats organiques susceptibles de donner d'une part, des anions radicaux stables et observables par RPE et de conduire, d'autre part, à des réactions nucléophiles et par transfert monoélectronique divergentes. A cette fin, nous avons choisi le 2-furfural, le thiophénaldéhyde et leurs dérivés nitrés.

RESULTATS ET DISCUSSION

L'action d'organogermyllithiums sur le 2-furfural et le thiophénaldéhyde conduit à un mélange de plusieurs composés (Équation 2).



Les pourcentages relatifs de ces produits varient en fonction du sens de l'addition des réactifs et de la stoechiométrie de la réaction. Les différents résultats obtenus sont rassemblés dans les Tableaux I et II.

Lorsque les réactifs sont utilisés mole à mole, la formation d'alcool C-germané

TABLEAU I
Action de R_3GeLi sur le furfural et le thiophénaldéhyde


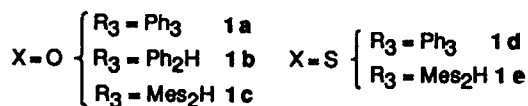
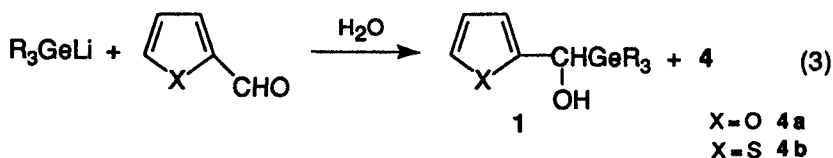
Réactifs 		Proportions	T °C	Durée	Agent de Protonation	% relatif des composés obtenus			
R_3GeLi						R_3GeH ou R_2GeH_2	1	2	3 4
X=O	Ph_3GeLi	1/1	20	2h	HCl 5%	13%	1a:53%	2a:10%	4a:24%
X=O	Ph_3GeLi	1/1	20	1h	Me_3NHCl	54%	1a:17%	2a:16%	4a:10%
X=O	Ph_2HGeLi	1/2	20	2h	HCl 5%	40%	1b:42%		4a:13%
X=O	Mes_2HGeLi	1/1	20	2h	HCl 5%	26%	1c:31%		4a:5%
X=O	Mes_3GeLi	1/1	20	2h	HCl 5%	55%			4a:30%
X=S	Ph_3GeLi	1/1	20	2h	HCl 5%	19%	1d:47%	2b:10%	4b:24%
X=S	Ph_3GeLi	1.5/1	20	2h	HCl 5%	5%	1d:20%	2b:30%	4b:29%
X=S	Ph_3GeLi	1.5/1	20	2h	Me_3NHCl		1d:42%	2b:18%	4b:31%
X=S	Ph_3GeLi	2/1	20	2h	HCl 5%	24%	1d:11%	2b:30%	4b:34%
X=S	Ph_3GeLi	3/1	20	2h	HCl 5%	traces	1d:21%	2b:28%	4b:41%
X=S	Ph_3GeLi	1/1	20	2h	HCl 5%	33%	1d:10%	2b:34%	4b:28%
	12-crown-4								
X=S	Mes_2HGeLi	1.5/1	20	2h	HCl 5%	10%	1e:46%		4b:18%
X=S	Mes_3GeLi	1/1	20	2h	HCl 5%	27%			4b:16%

TABLEAU II
Action de $R_3\text{GeLi}$ sur le 5-nitro 2-furfural et le 5-nitro thiophénaldéhyde

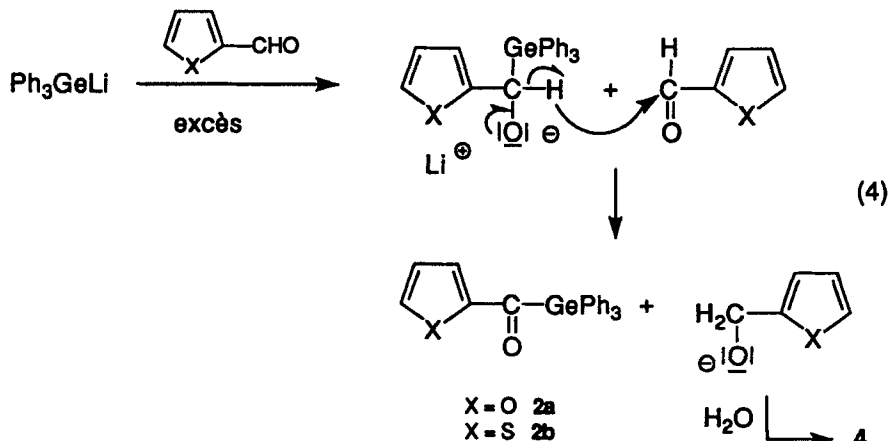
Réactifs		Proportions	T °C	Durée	Agent de Protonation	% relatif des composés obtenus		
	$R_3\text{GeLi}$					$R_3\text{GeH}$ ou $R_2\text{GeH}_2$	3	4
X=O	Ph_3GeLi	1/1	20	3h	HCl 5%	60%		4c:8%
X=O	Ph_3GeLi	1/1	-40	2h	$\text{Me}_3\text{N.HCl}$	53%	3b:6%	4c:2%
X=O	Ph_2HGeLi	1/1	-40	3h	HCl 5%	44%		4c:8%
X=O	Mes_2HGeLi	1/1	-40	3h	HCl 5%	63%		4c:5%
X=S	Ph_3GeLi	1/1	-78	5mn	H_2O	42%		4d:3%
X=S	Ph_3GeLi	1/1	-40	1h	H_2O	36%	3c:3%	4d:7%
X=S	Ph_3GeLi	1/1	-40	1h	$\text{Me}_3\text{N.HCl}$	27%	3c:21%	
X=S	Mes_3GeLi	1/1	-40	1h	H_2O	19%		4d:33%

1, due à la réaction classique d'addition nucléophile sur le groupement carbonyle³ devient majoritaire. De même, la présence de groupements stériquement encombrants (comme le mésityle) sur le germanium favorise la prédominance de carbinol 1 (Équation 3) (cf. Tableau I).

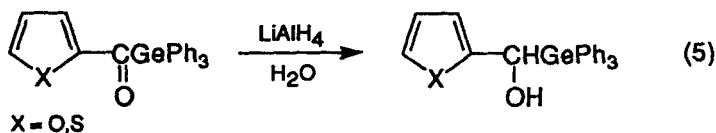


L'addition de l'aldéhyde dans l'organogermyllithium augmente également le pourcentage d'alcool C-germanié mais dans de faibles proportions.

Par contre, en présence d'un excès d'aldéhyde, on observe la formation inattendue de la germylcétone 2 qui pourrait s'expliquer par une réaction secondaire de type Cannizzaro (Équation 4) justifiant ainsi la présence de l'alcool organique 4 dans ces réactions.



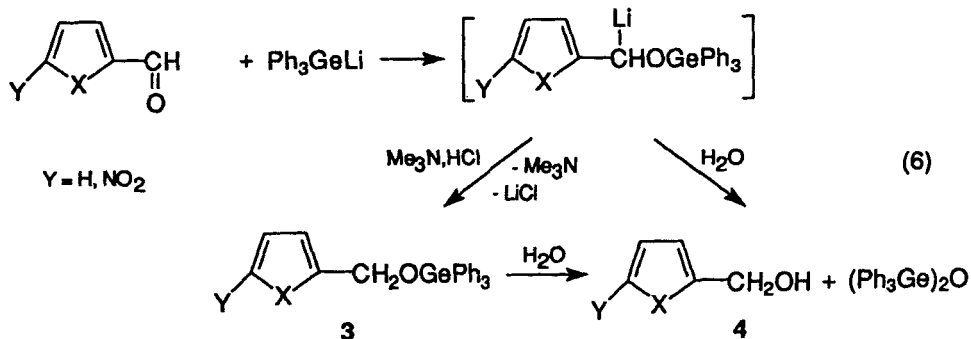
Ces nouvelles germylcétones ont pu être isolées et caractérisées essentiellement dans le cas du triphénylgermyllithium. Elles présentent en RMN du ^{13}C , un signal fortement déblindé $\delta\text{CO} = 212.73$ (**2a**) et $\delta\text{CO} = 216.87$ (**2b**) caractéristique des germylcétones.^{4a,b} Leur réduction à basse température par LiAlH_4 conduit au germylcarbinol **1** correspondant (Équation 5).



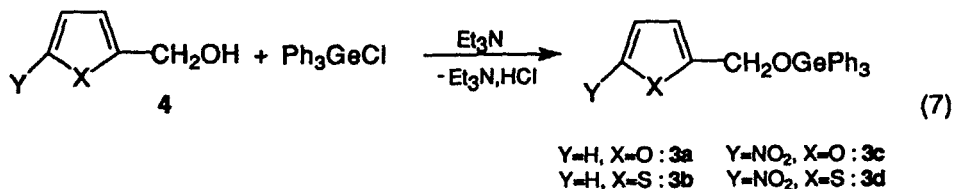
Par contre, la réaction d'addition du triphénylgermyllithium sur le carbonyle de ces germylcétones n'a jamais été observée.

Dans le cas du trimésitylgermyllithium, aucune trace d'alcool C-germanié de type **1** n'a pu être mise en évidence. Ceci peut s'expliquer par l'encombrement stérique du centre germanié qui rend l'attaque nucléophile du carbonyle pratiquement impossible. La formation d'alcool **4** observée, quelque soit le sens d'addition des réactifs, peut provenir d'une réaction par transfert monoélectronique (cf. ci-après) qui ne demande qu'une approche restreinte substrat/réactif pour former le complexe de transfert.

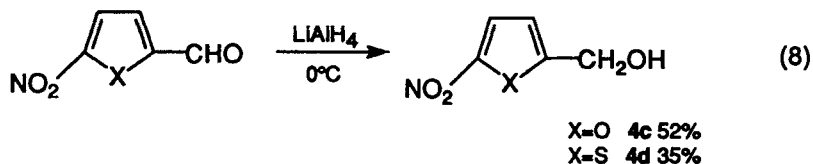
Il faut également signaler, la présence d'alcoolate de germanium **3** (cf. Tableau I) cependant en faible proportion lorsque le mélange réactionnel est traité par le chlorhydrate de triméthylamine (Équation 6).



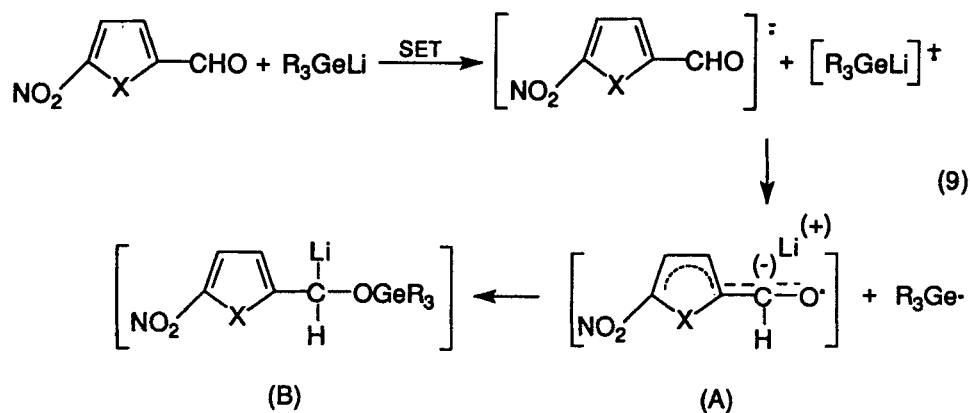
L'obtention de tels composés est assez inattendue, ils correspondent en fait aux produits d'addition inverse des organogermyllithiums sur le groupement carbonyle. L'action du chlorhydrate de triméthylamine permet une hydrogénation douce de l'intermédiaire réactionnel sans clivage de la liaison germanium-oxygène. Ces composés **3** ont parfaitement été identifiés par comparaison à des échantillons de produit pur obtenus par réaction de déhydrochloration par la triéthylamine (Équation 7). Ils restent cependant sensibles à l'hydrolyse et conduisent rapidement à la formation des alcools **4** correspondants et de l'oxyde germanié (Équation 6).



Bien que les alcools de type 4 aient déjà été décrits dans la littérature,^{5,6} nous avons mis au point une nouvelle méthode de préparation par simple réduction de l'aldéhyde de départ (Équation 8).



En présence de 5-nitro 2-furfural et de 5-nitro thiophénaldéhyde, ces alcoolates germaniés 3 sont obtenus presque exclusivement mais avec de faibles rendements qui s'expliquent par la grande facilité des anions radicaux correspondants à se polymériser. Ils ont été cependant synthétisés par d'autres voies (cf. Équation 7) et parfaitement caractérisés. Aucune trace de germylcarbinol 1 ou de germylcétone 2 n'a pu être mise en évidence. L'augmentation du phénomène de conjugaison dans le réactif de départ semble donc modifier totalement le processus réactionnel. Nous avons envisagé alors la possibilité d'intervention d'un mécanisme par transfert monoélectronique (Équation 9) généralement favorisé par l'accroissement de la conjugaison de tels composés.



La première étape de la réaction conduit à la formation de deux ions radicaux. Leur évolution, par expulsion du germyl radical, donne l'ion radical (A). Ces deux espèces radicalaires se recombinent ensuite pour former l'intermédiaire C-lithié (B) mis en évidence après traitement par Me₃N, HCl ou hydrolyse (Équation 6).

Les caractéristiques physicochimiques de tous les produits ainsi obtenus sont rassemblées dans le Tableau III.

Il est important de préciser que, dans tous les cas, seule la réaction de germylation du groupement carbonyle a été obtenue. Par contre, les additions sur l'insaturation carbone-carbone ou en 1-4 aux bornes du système conjugué n'ont pas été observées. L'addition en 1-4 a pourtant été mentionnée dans le cas de l'addition d'organo-germyllithiums sur des amides éthyléniques⁷ et sur des cétones α,β insaturées.⁸

Nous avons ensuite réalisé une étude par RPE de ces réactions et en particulier l'action du triphénylgermyl- et du trimésitylgermyl-lithium sur les aldéhydes nitrés

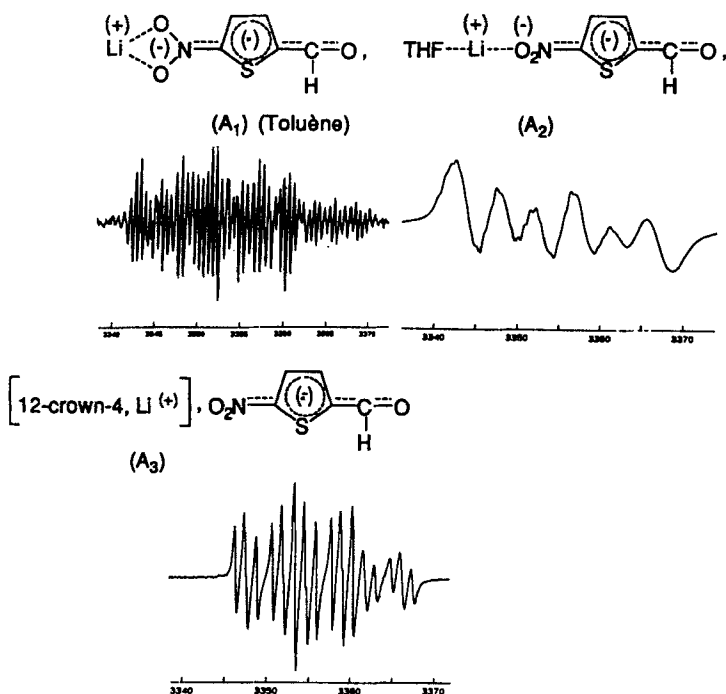
TABLEAU III
Caractéristiques physicochimiques (RMN ^1H et ^{13}C) des produits obtenus

Produit	RMN ^1H (ppm) (CDCl_3)	RMN ^{13}C (ppm) (CDCl_3)
1a	5.46 (s, 1H, CH) 6.06 (d.d.d, $J = 3.4, 0.8$ et 0.6 Hz, 1H, H_3^{Fu}) 6.25 (d.d.d, $J = 3.4, 1.9$ et 0.3 Hz, 1H, H_4^{Fu}) 7.30 - 7.80 (m, 16H, C_6H_5 , H_5^{Fu})	
1b	5.29 (d, $J = 1.7$ Hz, 1H, CH) 5.50 (d, $J = 1.7$ Hz, 1H, GeH) 6.18 (d, $J = 3.3$ Hz, 1H, H_3^{Fu}) 6.33 (d.d, $J = 3.3$ et 2.3 Hz, 1H, H_4^{Fu}) 7.37 - 7.64 (m, 11H, C_6H_5 , H_5^{Fu})	
1c	2.23 (s, 12H, o- CH_3), 2.33 (s, 6H, p- CH_3) 5.46 (d, $J = 4$ Hz, 1H, CH) 5.58 (d, $J = 4$ Hz, 1H, GeH) 6.13 (t.d, $J = 3.2$ et 0.7 Hz, 1H, H_3^{Fu}) 6.27 (d.d.d, $J = 3.2, 1.8$ et 0.3 Hz, 1H, H_4^{Fu}) 7.29 (d.d, $J = 1.8$ et 0.7 Hz, 1H, H_5^{Fu}) 6.77 et 6.83 (s, 4H, C_6H_2)	21.01 et 21.07 (p- CH_3) 23.43 et 23.68 (o- CH_3) 64.36 (CHOH) 106.18, 110.64, 141.71, 156.62 (Fu) 128.60 et 128.82, 131.40 et 132.91, 138.59 et 138.93, 143.24 et 144.09 (C_6H_2)
1d	5.75 (d, $J = 0.85$ Hz, 1H, CH) 6.70 (d.d.d, $J = 3.5, 1.3$ et 0.85 Hz, 1H, H_3) 6.87 (d.d.d, $J = 5.1, 3.5$ et 0.2 Hz, 1H, H_4) 7.13 (d.d, $J = 5.1$ et 1.3 Hz, 1H, H_5) 7.30 - 7.60 (m, 15H, C_6H_5)	67.23 (CHOH) 123.65, 124.20, 126.83, 147.34 (th) 128.42, 129.53, 134.79, 135.77 (C_6H_5)
1e	2.26 (s, 12H, o- CH_3), 2.30 (s, 6H, p- CH_3) 5.51 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H, GeH) 5.71 (d.d, $J = 3.6$ et 0.7 Hz, 1H, CH) 6.78 et 6.82 (s, 4H, C_6H_2) 6.80 - 7.20 (m, 3H, H_3 , H_4 , H_5)	21.13 (p- CH_3) 23.57 et 23.69 (o- CH_3) 67.63 (CHOH) 122.60, 123.67, 126.83, 148.74 (th) 128.62 et 128.79, 131.72 et 133.15, 138.65 et 138.87, 143.39 et 144.13 (C_6H_2)
2a	6.39 (d.d, $J = 3.6$ et 1.7 Hz, 1H, H_4) 6.86 (d.d, $J = 3.6$ et 0.7 Hz, 1H, H_3) 7.35 - 7.70 (m, 16H, H_5 et C_6H_5)	112.35, 119.66, 146.77, 156.98 (Fu) 128.55, 129.63, 134.60, 135.43 (C_6H_5) 212.73 (CO)
2b	6.94 (d.d, $J = 4.9$ et 3.8 Hz, 1H, H_4) 7.24 - 7.67 (m, 17H, H_3 , H_5 et C_6H_5)	128.50, 134.46, 135.98, 150.65 (th) 128.77, 129.85, 134.92, 135.54 (C_6H_5) 216.87 (CO)
3a	4.77 (s, 2H, CH_2O) 6.13 (d.d, $J = 3.2$ et 0.7 Hz, 1H, H_3^{Fu}) 6.29 (d.d, $J = 3.2$ et 2.8 Hz, 1H, H_4^{Fu}) 7.43 (d.d, $J = 2.8$ et 0.7 Hz, 1H, H_5^{Fu}) 7.46 - 7.74 (m, 15H, C_6H_5)	60.02 (CH_2O) 107.65, 110.26, 142.10, 155.22 (Fu) 128.58, 130.20, 134.24, 134.78 (C_6H_5)

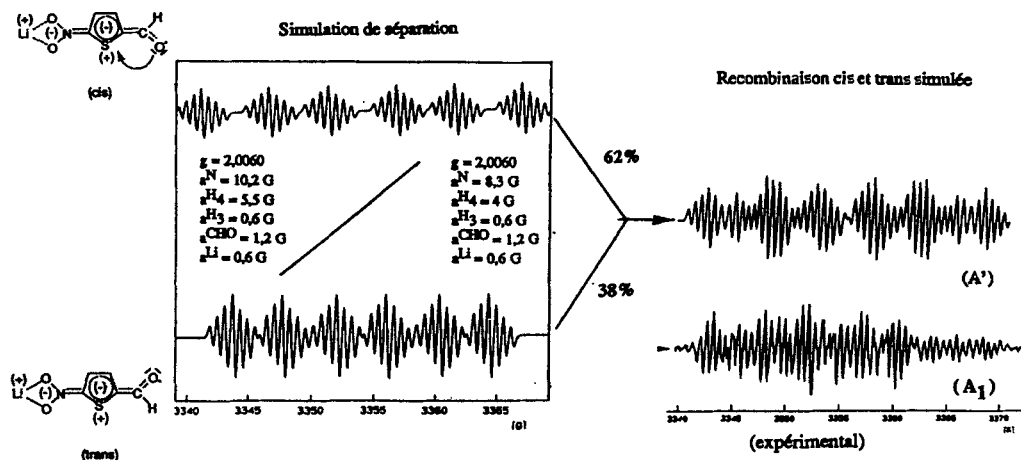
TABLEAU III (Continued)

3b	4.97 (s, 2H, CH ₂ O) 6.85 (m, 2H, H ₃ et H ₄) 7.20 (d.d, J= 4.8 et 1.5 Hz, 1H, H ₅) 7.36 - 7.75 (m, 15H, C ₆ H ₅)	62.73 (CH ₂ O) 124.26, 124.78, 126.60, 146.24 (th) 128.69, 130.33, 134.61, 134.81 (C ₆ H ₅)
3c	4.86 (s, 2H, CH ₂ O) 6.39 (t.d, J= 0.7 et 3.6 Hz, 1H, H ₃) 7.16 (d, J= 3.6 Hz, 1H, H ₄) 7.36 - 7.83 (m, 15H, C ₆ H ₅)	60.12 (CH ₂ O) 110.65, 112.75, 151.87, 159.22 (Fu) 128.89, 130.68, 133.85, 134.73 (C ₆ H ₅)
3d	4.90 (s, 2H, CH ₂ O) 6.67 (d, J= 4.2 Hz, 1H, H ₃) 7.24 - 7.74 (m, 16H, H ₄ , C ₆ H ₅)	62.85 (CH ₂ O) 121.88, 128.18, 150.37, 157.14 (th) 128.88, 130.67, 133.72, 134.62 (C ₆ H ₅)

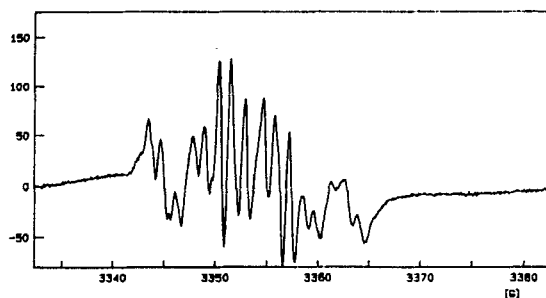
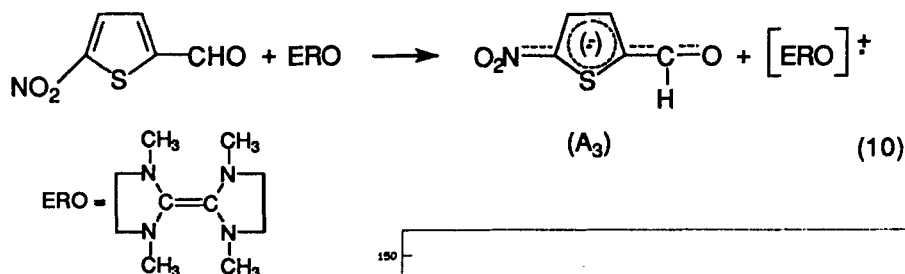
les plus conjugués. Nous avons pu observer l'apparition transitoire d'ions radicaux (A) identifiés par comparaison avec les données de la littérature dans le cas du 5-nitro 2-furfural.⁹ Pour X = S, cet intermédiaire a pu être observé sous diverses structures: (A₁) (cis et trans), (A₂) et (A₃) selon la présence et de la nature de solvants complexants:



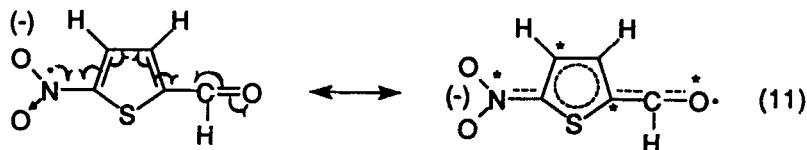
L'analyse du spectre (A_1) montre qu'il correspond à la superposition de deux anions radicaux isomères (cis et trans) dont la structure a pu être simulée et dont la composition dans les proportions (62%/38%) redonne un spectre théorique très semblable au spectre expérimental (A_1). Cette prédominance de l'isomère Z qui s'explique par la localisation d'une charge positive sur le soufre a été déjà observée dans cette série d'ions radicaux.¹⁰



En présence d'une proportion relativement faible de solvant nucléophile (toluène/THF), les deux espèces (A_1) et (A_2) peuvent coexister. L'utilisation d'un éther couronne supprime par contre totalement le couplage métallique donnant le radical anion libre (A_3). (A_3) a pu être également obtenu en l'absence de cation métallique par réaction de transfert monoélectronique entre l'aldéhyde étudié et une oléfine riche en électron selon:



Les couplages hyperfins et superfins observés (cf. Tableau IV) montrent que le groupement NO_2 , SET directeur, localise autour de l'azote une densité de spin maximum ($a^N \approx 10$ G). Le reste se répartit dans le cycle thiophénique aromatique suivant une mésomérie dirigée principalement par l'effet ($-M$) du groupement NO_2 (Équation 11) qui permet une localisation de l'électron célibataire sur l'oxygène. Ceci oriente la réaction vers l'O-germylation observée.



• densité de spin forte

Cette hypothèse trouve une confirmation dans la valeur relative des constantes: $a^{\text{H4}} > a^{\text{CHO}} > a^{\text{H3}}$. Elle a pu être également confirmée par le calcul (INDO)¹¹ des couplages hyperfins théoriquement attendus dans ces mêmes anions radicaux conjugués.

En conclusion, nous avons pu montrer que, dans le cas du furaldéhyde et du thiophénaldéhyde, seule la réaction de germylation du groupement carbonyle a été obtenue mais avec une régiosélectivité dépendant de l'hétérocycle insaturé. Dans le cas des dérivés nitrés, l'O-germylation du carbonyle provient d'un changement du mécanisme d'addition nucléophile en mécanisme par transfert monoélectronique. L'étude par RPE de ces réactions montre l'apparition transitoire d'ions radicaux dont nous avons pu résoudre la structure hyperfine. L'étude de nouveaux substrats insaturés et fortement conjugués est en cours.

TABLEAU IV
Variation des constantes de couplage en fonction du cation

Réactifs	Cation	a^N	a^{CHO}	a^{H3}	a^{H4}	a^{H5}	a^{Li}	g	T°K
	ERO Li		8,3 11,0	4,0 5,3	0,9 1,5	3,0 3,0		2,0052 2,0040	273 240
	ERO Li (Ph ₃ GeLi)* Li (Mes ₃ GeLi) (12-crown)-4	5,9 9,9 7,7	2,6 1,2 1,3	0,9 0,6 1,3	4,4 4,8 4,2		0,6	2,0059 2,0060 2,0056	243 273 273
	K ERO Li (Ph ₃ GeLi)* Li (Ph ₃ GeLi) (12-crown-4) Li (Mes ₃ GeLi)	7,7 6,9 10,2 7,0 10,0	1,6 1,2 1,2 1,2 1,5	1,1 1,2 0,6 1,2 1,0	4,3 4,3 5,5 4,4 4,8		0,6	2,0056 2,0056 2,0060 2,0058 2,0052	240 240 273 273 240

* Forme isomère prépondérante

PARTIE EXPERIMENTALE

Les composés décrits dans ce mémoire sont en général sensibles à l'oxydation et à l'hydrolyse et ont été manipulés sous azote. Ils ont été caractérisés à l'aide des techniques et analyses usuelles: CPV Hewlett Packard 5890 (colonne HP1, méthylsilicone, température injecteur 280°C; température détecteur 280°C); RMN ^1H AC 80 Bruker; RMN ^{13}C Bruker à 50.32 MHz; IR Perkin-Elmer 1600 série FT; 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 R 10-10H (impact électronique) et HP MS 5989 couplé à un chromatographe GC 5890 (impact électronique). Les points de fusion ont été mesurés à l'aide d'un microscope à platine chauffante Leitz Biomed. Les analyses élémentaires ont été réalisées par les services de microanalyse de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse.

Les germyllithiums ont été préparés selon les méthodes, décrits dans la littérature: Ph_3GeLi ,¹² Ph_2HGeLi et Mes_2HGeLi ,¹³ Mes_3GeLi .¹⁴

Action de Ph_3GeLi sur le 2-furfural: Une solution de Ph_3GeLi (4.9 mmole) est ajoutée à 20°C au 2-furfural (0.71 g, 7.4 mmole) dans 4 ml d'éther. Après 4 h sous agitation magnétique, hydrolyse (HCl 5%), extraction, séchage sur Na_2SO_4 et concentration sous pression réduite, le résidu est analysé par RMN (cf. Tableau I). Plusieurs tentatives de recristallisation dans des mélanges de solvant (éther/pentane, 1/3) ont permis d'éliminer les impuretés et d'obtenir un mélange d'alcool **1a** (27%) et de germylcétone **2a** (41%) qui ont été parfaitement caractérisés par spectroscopie. Après plusieurs jours à -30°C dans 1 ml d'éther, des cristaux jaunes (0.10 g) de **2a** ont pu être isolés: **2a**: F: 133–135°C. RMN ^1H et ^{13}C (cf. Tableau III). IR (nujol) νCO : 1598 cm^{-1} . Masse (EI): $[\text{M}^+]$ m/e: 400. **1a**: RMN ^1H (cf. Tableau III). Masse (EI): $[\text{M}^+]$ m/e: 402.

Action de R_3GeLi sur le 2-furfural: A une solution de R_3GeLi est ajoutée goutte à goutte une solution de 2-furfural (2 mmole) dans 3 ml d'éther. Les différentes conditions opératoires utilisées sont précisées dans le Tableau I. Après hydrolyse, extraction à l'éther et séchage sur Na_2SO_4 , la phase organique est concentrée sous pression réduite puis analysée par RMN du ^1H et CPV. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau I.

—cas de Ph_2HGeLi : le résidu est traité plusieurs fois par un mélange éther/pentane. L'alcool C-germanié **1b** n'a pu être extrait du mélange réactionnel, il reste toujours souillé de trace de Ph_2GeH_2 . **1b**: RMN ^1H (cf. Tableau III). IR (pur) νOH : 3399 cm^{-1} . Masse (EI), $[\text{M}^+]$ m/e: 326.

—cas de Mes_2HGeLi : le résidu est repris par 6 ml de pentane puis filtré donnant 0.38 g (Rdt 31%) de précipité jaune **1c**. F: 87–89°C. RMN ^1H et ^{13}C (cf. Tableau III). IR (nujol) νOH : 3336, νGeH : 2063 cm^{-1} . Masse (EI) $[\text{M}^+]$ m/e: 410, $[\text{M}-\text{H}]$ 409. Analyse: Trouvé % C 66.36; H 6.45; $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{GeO}_2$. Calculé % C 67.53; H 6.90.

Action de Ph_3GeLi sur le thiophénaldéhyde: Une solution de Ph_3GeLi (1.6 mmole) est ajoutée au thiophénaldéhyde (0.55 g, 1.6 mmole) dissout dans 2 ml d'éther. Après 2 h à 20°C, hydrolyse par HCl (5%), extraction, séchage et concentration, le résidu est analysé par RMN (cf. Tableau I) puis repris par 0.5 ml d'éther et 2 ml de pentane. Après 12 h à -30°C, décantation et séchage, 0.21 g (Rdt 30%) de poudre jaune identifiée à **2b** sont isolés. **2b**: F: 125°C. RMN ^1H et ^{13}C (cf. Tableau III). IR (nujol): νCO : 1599 cm^{-1} . Masse (EI) $[\text{M}^+]$ m/e: 416. Analyse: Trouvé % C 65.26; H 4.29. $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{GeOS}$. Calculé % C 66.58; H 4.34.

Réduction de **2b:** Une suspension de LiAlH_4 (0.027 g, 0.7 mmole) dans 2 ml d'éther est ajoutée à **2b** (0.60 g, 1.4 mmole) dans 4 ml de THF à 0°C. Après 1 h à 0°C puis 1 h à 20°C, le mélange est hydrolysé. Après extraction, séchage et concentration sous pression réduite, le résidu est repris par 1 ml de CH_2Cl_2 puis 3 ml de pentane. Après 12 h à -30°C, décantation et séchage, 0.55 g (Rdt 91%) de poudre blanche identifiée à **1d** sont isolés. **1d**: F: 83°C. RMN ^1H et ^{13}C (cf. Tableau III). IR (nujol): νOH : 3584 cm^{-1} . Masse (EI) $[\text{M}^+]$ m/e: 418, $[\text{M}-\text{OH}]$: 401. Analyse: Trouvé % C 65.63; H 4.73. $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{GeOS}$. Calculé % C 66.25; H 4.80.

Action de R_3GeLi sur le thiophénaldéhyde: Une solution de R_3GeLi est ajoutée à une solution de thiophénaldéhyde (3 mmole) dans 3 ml d'éther. Les différentes conditions opératoires utilisées sont indiquées dans le Tableau I. Après hydrolyse, extraction et séchage ou traitement par Me_3N , HCl, la solution ainsi obtenue est concentrée sous pression réduite et le résidu analysé par RMN du ^1H (cf. Tableau I).

Pour Mes_2HGeLi , le résidu est repris par 7 ml de pentane. Après décantation et séchage, 0.39 g (Rdt 45%) de poudre blanche identifiée à **1e** sont obtenus. **1e**: F: 103–106°C. RMN ^1H et ^{13}C (cf. Tableau III). IR (nujol) νOH : 3330; νGeH : 2064 cm^{-1} . Masse (EI): $[\text{M}^+]$ m/e: 426; $[\text{M}-\text{OH}]$: 409. Analyse: Trouvé % C 64.89; H 6.57. $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{GeOS}$. Calculé % C 65.01; H 6.59.

Action de R_3GeLi sur les dérivés nitrés correspondants: Le 5-nitro 2-furfural et le 5-nitro thiophénaldéhyde sont en général peu solubles et donc dissous dans du THF avant réaction. Les processus opératoires sont ensuite identiques à ceux décrits précédemment (Tableau II).

Préparation des dérivés O-germaniés 3: A une solution d'alcool **4** (2.24 mmole) et de Ph_3GeCl (0.76 g, 2.24 mmole) dans 6 ml de benzène (ou de THF pour les dérivés nitrés correspondants), sont ajoutés (0.30 g, 3 mmole) de Et_3N . Le mélange est chauffé 2 h au reflux du solvant. Après élimination de $Et_3N \cdot HCl$ par filtration, le filtrat est concentré sous pression réduite:

—donnant 0.60 g (Rdt: 68%) de poudre blanche rosée identifiée à **3a**. **3a**: F: 96°C. RMN 1H et ^{13}C (cf. Tableau III). Masse (EI) $[M^+]$ m/e: 402. Analyse: Trouvé % C 68.20; H 5.00. $C_{23}H_{20}GeO_2$. Calculé % C 68.89; H 5.03.

—le résidu est repris par du pentane puis décanté; 0.69 g (Rdt: 84%) de poudre blanche **3b** sont isolées. **3b**: F: 81–83°C. RMN 1H et ^{13}C (cf. Tableau III). Masse (EI) $[M^+]$ m/e: 418. Analyse: Trouvé % C 65.52; H 5.03. $C_{23}H_{20}GeOS$. Calculé % C 66.25; H 4.80.

—le composé **3c** n'a pu être isolé pur, il reste toujours souillé de traces (6%) d'alcool **4c** de départ. Il a pu être parfaitement caractérisé par RMN du 1H et ^{13}C (cf. Tableau III).

—le résidu est repris par du pentane puis décanté donnant 0.67 g (Rdt 65%) de poudre noire identifiée à **3d**. **3d**: F: 96°C. RMN 1H et ^{13}C (cf. Tableau III). Analyse: Trouvé % C 59.97; H 4.24. $C_{23}H_{18}GeNO_3S$. Calculé % C 59.79; H 4.11.

Les composés **3c** et **3d** sont très sensibles à l'hydrolyse. Seul l'oxyde $(Ph_3Ge)_2O$ a été observé en spectrographie de masse.

*Synthèse de **4c** et **4d**:* A une solution de 5-nitro 2-furfural ou de 5-nitro thiophénaldéhyde (7 mmole) dans 7 ml d'éther est ajoutée goutte à goutte une suspension de $LiAlH_4$ (0.16 g, 4.2 mmole) dans 5 ml d'éther à 0°C. Le mélange est agité pendant 15 mn à 0°C puis 2 h à 20°C. Après hydrolyse (HCl 5%), extraction, séchage sur Na_2SO_4 et concentration sous pression réduite, le résidu est analysé et conduit à:

—**4c**⁵ (Rdt 51%). RMN 1H ($CDCl_3$): δ 2.91 (s, 1H, OH), 4.68 (d, J = 0.7 Hz, 2H, CH_2), 6.52 (t, d, J = 3.7 et 0.7 Hz, 1H, H_3), 7.25 (d, J = 3.7 Hz, 1H, H_4) ppm. RMN ^{13}C ($CDCl_3$): δ 56.94 (CH_2); 111.04, 113.25, 151.69, 158.05 (Fu) ppm.

—**4d**⁶ (35%). RMN 1H ($CDCl_3$): δ 3.05 (s, 1H, OH), 4.82 (s, 2H, CH_2), 6.88 (d, J = 4.1 Hz, 1H, H_3), 7.75 (d, J = 4.1 Hz, 1H, H_4). RMN ^{13}C ($CDCl_3$): δ 59.99 (CH_2); 123.59, 129.30, 150.43, 154.58 (th.) ppm.

BIBLIOGRAPHIE

1. a) P. Rivière, A. Castel, Y. H. Ko et D. Desor, *J. Organomet. Chem.*, **386**, 147 (1990); b) P. Rivière, A. Castel, D. Desor et C. Abdennadher, *J. Organomet. Chem.*, **443**, 51 (1993); c) P. Rivière, M. Rivière-Baudet et A. Castel, *Main Group Met. Chem.*, **17**, 679 (1994).
2. J. M. Tanko, R. E. Drumright, N. Kamrudin Suleman et L. E. Brammer Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 1785 (1994).
3. N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev et O. A. Kruglaya, "Organometallic Reactions," Wiley Interscience, New-York, 1975, vol. 5, pp. 101.
4. a) A. Castel, P. Rivière, J. Satgé et D. Desor, *J. Organomet. Chem.*, **433**, 49 (1992); b) A. Castel, P. Rivière, J. Satgé, D. Desor, M. Ahbala et C. Abdennadher, *Inorg. Chim. Acta*, **212**, 51 (1993).
5. G. Feghouli, R. Vanderesse, Y. Fort et P. Caubère, *Synth. Commun.*, **20**, 849 (1990).
6. A. Arcoria, E. Maccarone, G. Musumarra et G. Romano, *J. Heterocycl. Chem.*, **9**, 849 (1972).
7. D. A. Bravo-Zhivotovskii, S. D. Pigarev, I. D. Kalikhman, O. A. Vyazankina et N. S. Vyazankin, *Zh. Obshch. Khim.*, **52**, 1935 (1982).
8. K. Mochida et M. Nanba, *Polyhedron*, **13**, 915 (1994).
9. R. Gavars, J. Stradins, L. Bauman et L. Baidar, *J. Mol. Struct.*, **102**, 183 (1983).
10. R. Borghi, M. A. Cremonini, L. Lunazzi et G. Placucci, *J. Org. Chem.*, **56**, 6637 (1991).
11. C. M. Camaggi, R. Leardini et G. Placucci, *J. Chem. Soc. (Perkin II)*, 1195 (1974).
12. M. Lesbre, P. Mazerolles et J. Satgé, "The Organic Compounds of Germanium," Wiley Intersciences, New-York, 1971.
13. A. Castel, P. Rivière, J. Satgé et Y. H. Ko, *Organometallics*, **9**, 205 (1990).
14. A. Castel, P. Rivière, J. Satgé, Y. H. Ko et D. Desor, *J. Organomet. Chem.*, **397**, 7 (1990).