

This article was downloaded by:

On: 28 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>

### SYNTHESE D'AGREGATS MIXTES GERMANIUM/LITHIUM: NOUVEAUX PSEUDO-GERMYLDIANIONS

F. Cosledan<sup>a</sup>; A. Castel<sup>a</sup>; P. Riviere<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Hétérochimie Fondamentale et Appliquée, UPRES (A) n°5069, Université Paul Sabatier, Toulouse cédex 04, France

**To cite this Article** Cosledan, F. , Castel, A. and Riviere, P.(1997) 'SYNTHESE D'AGREGATS MIXTES GERMANIUM/LITHIUM: NOUVEAUX PSEUDO-GERMYLDIANIONS', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 129: 1, 1 – 12

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509708031576

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426509708031576>

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.

## SYNTHESE D'AGREGATS MIXTES GERMANIUM/LITHIUM: NOUVEAUX PSEUDO- GERMYLDIANIONS

F. COSLEDAN, A. CASTEL and P. RIVIERE\*

*Hétérochimie Fondamentale et Appliquée, UPRES (A) n°5069, Université Paul  
Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse cédex 04, France*

*(Received 4 March 1997; In final form 25 March 1997)*

L'action d'une quantité biéquimolaire de *n*BuLi sur Mes<sub>2</sub>GeH<sub>2</sub> à basse température conduit à la formation d'un agrégat **1** d'hydrogermyllithium, de *n*BuLi et d'éther dans des proportions 1:1:1. Ce composé a été caractérisé par RMN du <sup>1</sup>H, du <sup>13</sup>C et du <sup>7</sup>Li. L'action de D<sub>2</sub>O et de Me<sub>3</sub>SiCl conduit à la formation exclusive de dérivés monosubstitués. En présence de PhCHO, on obtient les deux produits d'addition: le germylalcool **5** et PhCHOHBu. La réaction avec l'iodure de méthyle est plus complexe, et donne quasi-quantitativement le composé diméthylé **6** vraisemblablement par un mécanisme de transfert monoélectronique. Les espèces radicalaires transitoires ont été mises en évidence par étude par RPE.

The lithiation of Mes<sub>2</sub>GeH<sub>2</sub> with *n*BuLi in a 1:2 molar ratio at low temperature gives an aggregate **1** of the parent germyllithiated derivative, unreacted *n*BuLi and ether in a 1:1:1 ratio. Compound **1** was characterized by <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and <sup>7</sup>Li NMR. Reactions of **1** with D<sub>2</sub>O and Me<sub>3</sub>SiCl afford exclusively the monosubstituted derivatives. With PhCHO, we observe the formation of the germylated alcohol **5** and PhCHOHBu. Reaction with MeI is more complex and leads to the dimethylated compound **6** through a single electron transfer mechanism. Transient radical species are detected by an ESR study.

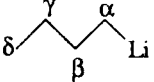
**Keywords:** germyllithiums; aggregate; SET reactions; germyldianions

### INTRODUCTION

L'étude d'organolithiums et en particulier l'étude de leur structure et de leur mode d'agrégation s'est considérablement développée ces dernières années.<sup>[1]</sup> Ceci est dû en partie à leur stabilisation par des motifs chélatants mono- et bi-dentés.<sup>[2]</sup> De même, en série organométallique, si quelques études structurales de dilithio-oligosilanes<sup>[3]</sup> et-germanes<sup>[4]</sup> ont été réalisées, peu de travaux sur les

\*Corresponding author.

TABLEAU I Variations des déplacements chimiques de *n*BuLi dans l'agrégat par rapport au *n*BuLi commercial ( $\Delta\delta$  (ppm)).

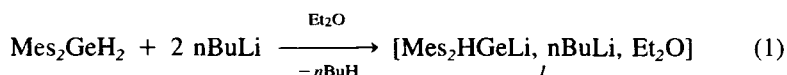
	RMN $^1\text{H}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	RMN $^{13}\text{C}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )
		
$\text{CH}_2^\alpha$	-0,08	+0,85
$\text{CH}_2^\beta$	-0,1	-0,57
$\text{CH}_2^\gamma$	-0,1	-1,03
$\text{CH}_3^\delta$	-0,07	-0,13

 $\Delta J \text{ CH}_2^\alpha$ : -0,29 Hz

composés organométallés gem-dilithiés ont été décrits dans la littérature. Récemment, des sila- et germa-dianions ont été caractérisés.<sup>[5]</sup> La préparation de  $\text{Et}_2\text{GeLi}_2$  a été signalée mais reste, cependant, d'accès assez difficile.<sup>[6]</sup> Nous avons essayé, dans ce travail, de nouvelles voies d'accès à ces intermédiaires réactionnels dilithiés.

## RESULTATS ET DISCUSSION

L'action de deux équivalents de *n*BuLi sur  $\text{Mes}_2\text{GeH}_2$  à basse température conduit à la formation d'un complexe 1 qui a pu être isolé (Equation 1):

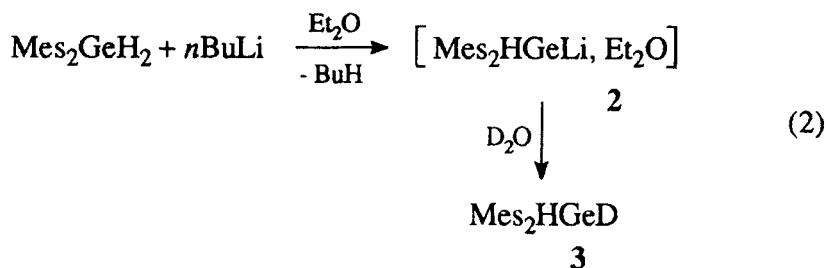


Il se présente sous forme de poudre jaune très sensible à l'hydrolyse et à l'oxydation. Il est également peu stable en solution et évolue rapidement vers la formation de polygermanes. Toute tentative de recristallisation s'accompagne d'une décomposition partielle. L'étude par RMN du  $^1\text{H}$  a permis de définir la stoechiométrie de ce composé qui est de 1/1/1. Il paraissait également important de savoir s'il existait ou non une interaction entre les différents composants de cet agrégat. Pour cela, nous avons réalisé une étude comparative des déplacements chimiques en RMN du  $^1\text{H}$  et du  $^{13}\text{C}$  des constituants de notre complexe par rapport à ces mêmes composés pris séparément dans les mêmes conditions de solvant et de dilution (cf. Tableaux I et II). Dans le cas du *n*BuLi, on observe des variations significatives au niveau des groupements  $\text{CH}_2$  en  $\alpha$  du Li ( $\Delta\delta \sim 0,10$  ppm en RMN du  $^1\text{H}$ ,  $\Delta\delta \sim 1$  ppm en RMN du  $^{13}\text{C}$ ) ainsi qu'une diminution de la constante de couplage ( $\Delta J \text{ CH}_2^\alpha = -0,29$  Hz).

TABLEAU II Variations des déplacements chimiques (RMN  $^1\text{H}$ ) de  $\text{Mes}_2\text{HGeLi}$  et de  $\text{Et}_2\text{O}$  dans l'agrégat par rapport au complexe ( $\text{Mes}_2\text{HGeLi}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ) ( $\Delta\delta$  (ppm)).

Ether	$\text{CH}_2\text{O}$	+0,08
	$\text{CH}_3$	+0,04
$\text{Mes}_2\text{GeHLi}$	$\text{CH}_3\text{p}$	-0,02
	$\text{CH}_3^\circ$	-0,02
	$\text{GeH}$	+0,12
	$\text{C}_6\text{H}_2$	-0,22

En ce qui concerne la partie germaniée, nous avons dans un premier temps synthétisé l'hydrogermyllithium **2** de façon similaire mais en utilisant le butyllithium en quantité stoechiométrique (Equation 2).



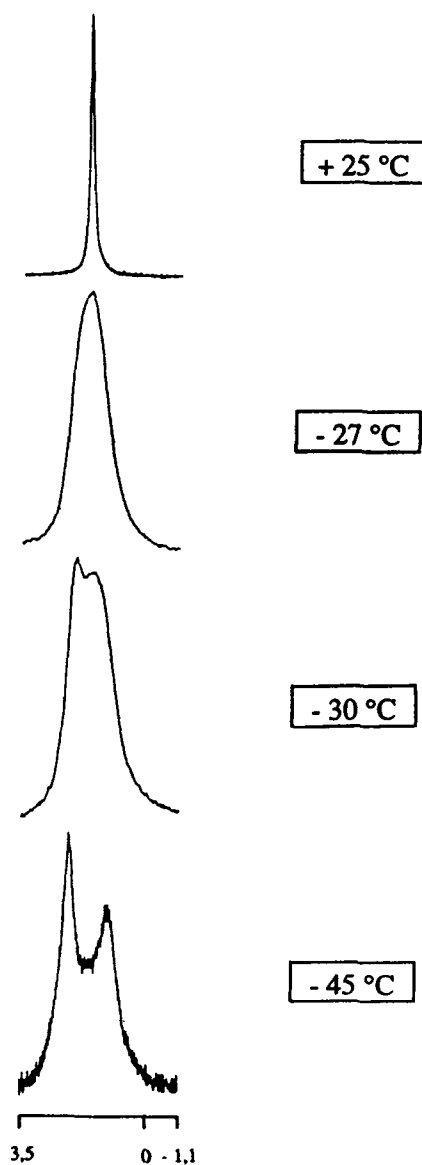
Ce nouveau germyllithium **2** est stabilisé par complexation avec une molécule d'éther et a été caractérisé par deutération. Si l'on compare les déplacements chimiques de ces deux complexes, le déplacement vers les champs forts du signal  $\delta\text{GeH}$  semble plus faible dans **1** que dans le cas de  $\text{Mes}_2\text{HGeLi}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ , par contre l'effet inverse est observé pour le groupement arylé (Tableau II).

De même, de faibles variations des déplacements chimiques au niveau de l'éther ont pu être mises en évidence (Tableau II). De plus, une étude par RMN du  $^7\text{Li}$  de cet agrégat montre l'apparition de deux signaux  $\delta^7\text{Li} = 2.05$  et  $\delta^7\text{Li} = 0.95$  à  $-45^\circ\text{C}$  (solvant:toluène), correspondant à deux atomes de lithium non équivalents (cf. Tableau III et Figure 1). Par contre, à température ambiante, un seul signal à  $\delta^7\text{Li} = 1.47$  ppm est observé indiquant qu'à cette température les deux atomes de lithium deviennent équivalents.

Ces premiers résultats semblent montrer que notre intermédiaire n'est pas constitué de trois composés libres et indépendants puisque leurs caractéristiques

TABLEAU III RMN  $^7\text{Li}$  des différents composés

Composé	$\delta(\text{ppm})$	Multiplicité	$\nu/2(\text{Hz})$
$\text{Mes}_2\text{GeHLi}$	+0,78	singulet	10
[ <b>1</b> ]	+1,39	singulet	22
$n\text{BuLi}/\text{Et}_2\text{O}$	+2,50	singulet	4

FIGURE 1 RMN dynamique du  $^7\text{Li}$  de 1

spectroscopiques intrinsèques sont modifiées mais se présente sous la forme d'un agrégat mixte:  $\text{Mes}_2\text{HGeLi}$ ,  $n\text{BuLi}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ . Récemment, des agrégats mixtes du type  $\text{Li}_4\text{R}_{2n}\text{Bu}_2$  ( $\text{R} \approx 2,6-(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2-3,5-\text{Me}_2\text{C}_6\text{HCH}_2$ ) qui présentent des variations spectroscopiques comparables ont été décrits dans la littérature<sup>[7]</sup> et leur

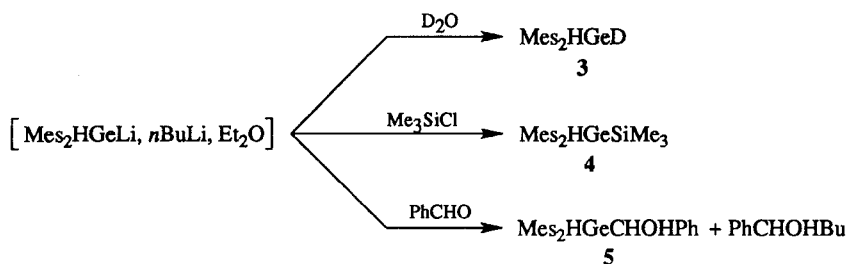
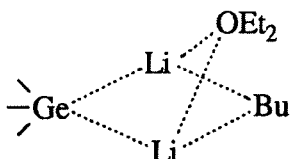


SCHÉMA 1

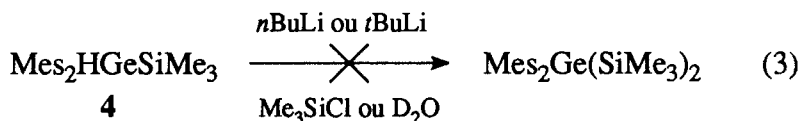
structure définie par étude par RX. Dans notre cas, étant donné la grande sensibilité de notre intermédiaire à l'oxygène et à l'hydrolyse, nous n'avons pas pu tenter de recristallisations et donc d'étude structurale; on peut simplement envisager comme représentation de cet agrégat une forme du type:



qui expliquerait l'équivalence des deux atomes de lithium ainsi que la réactivité de cet intermédiaire que nous allons décrire.

Suivant la nature des réactifs antagonistes utilisés, cet agrégat **1** peut donner soit des réactions de monosubstitution soit des réactions de disubstitution. L'action de  $\text{D}_2\text{O}$  (cf. schéma 1) conduit exclusivement à la formation du composé monodeutééré **3**.

De même, le dérivé monosilicié **4** est obtenu en présence de  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ , mais dans ce cas s'ajoute un effet d'encombrement stérique autour du germanium qui pourrait empêcher la deuxième réaction de métallation. En effet, nous avons essayé de synthétiser le dérivé disilylé par une autre voie (cf. équation 3) mais sans succès:

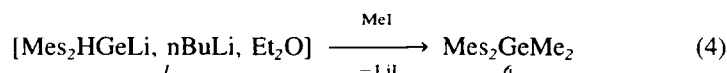


Aucune réaction de **4** avec le  $n\text{BuLi}$  ou le  $t\text{BuLi}$  n'a été observée quelles que soient les conditions expérimentales utilisées; le composé **4** s'est retrouvé inchangé sans aucun clivage de la liaison germanium-silicium pourtant souvent

cité dans la littérature<sup>[8]</sup> ce qui confirme la grande stabilisation de ce dérivé conséquence de l'encombrement stérique.

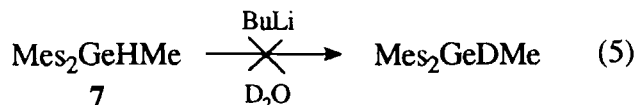
En présence de PhCHO (cf. schéma 1), outre la présence du monoadduit **5**,<sup>[9]</sup> nous avons pu observer la formation du produit d'addition du *n*-BuLi sur l'aldéhyde ce qui étaye l'hypothèse de la présence de l'organolithien dans l'agrégat de départ **1**. Ce même type de réaction secondaire du réactif avec le *n*BuLi présent dans l'agrégat a déjà été observé<sup>[7]</sup> et semble caractéristique de ces structures.

Par contre, l'action de MeI sur **1** conduit au dérivé diméthylé quasi-quantitativement ce qui laisserait penser que l'agrégat **1** peut se comporter comme un composé dilithié (cf. équation 4).



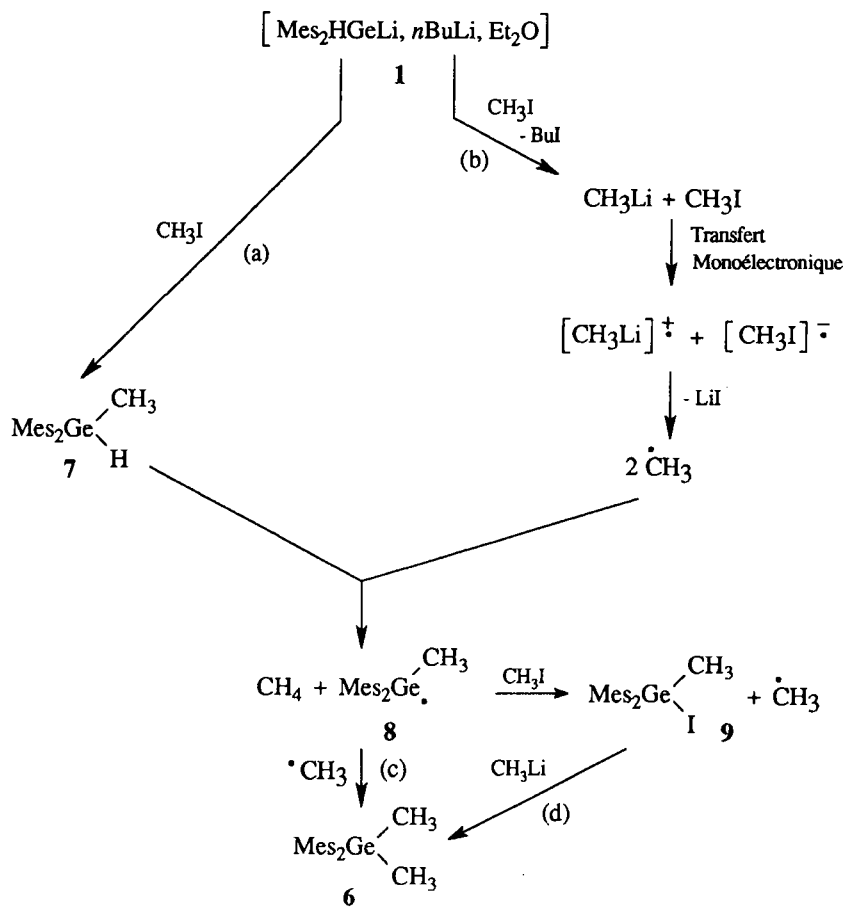
En fait, le mécanisme de cette réaction est plus complexe. Si l'on suppose comme précédemment que le réactif MeI réagit séparément avec les deux composants Mes<sub>2</sub>HGeLi et *n*BuLi de l'agrégat **1**, nous allons obtenir, dans un premier temps, la formation du dérivé monoalkylé **7** (cf. schéma 2, voie (a)).

Plusieurs hypothèses peuvent ensuite être envisagées: le butyllithium, présent dans l'agrégat, peut réagir soit avec le composé **7** soit avec MeI<sup>[10]</sup> présent en excès dans le milieu réactionnel. Nous avons vérifié, par ailleurs, que, dans les mêmes conditions opératoires, *n*BuLi ne donnait aucune réaction avec **7** (Equation 5) ce qui exclut l'hypothèse de dimétallations et dialkylations successives envisagées dans le cas des organostanniques.<sup>[11]</sup>

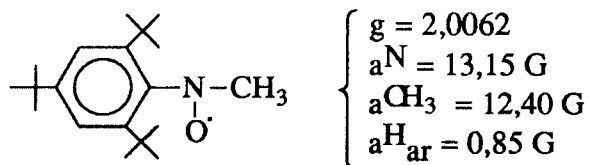


Il reste donc la seule possibilité d'une réaction de l'iodure de méthyle sur le *n*BuLi conduisant à la formation transitoire de MeLi (schéma 2 voie (b)). L'action de CH<sub>3</sub>I sur CH<sub>3</sub>Li, ainsi formé, est citée comme un exemple de réaction par transfert monoélectronique<sup>[12]</sup> qui, nous l'avons vérifié par ailleurs, génère des radicaux méthyles.

Ainsi l'action du 2,4,6-tri-*tert*-butylnitrosobenzène (B.N.B.) sur le mélange réactionnel (CH<sub>3</sub>I/*n*BuLi) permet de piéger, 12 minutes à 20°C après le début du mélange, exclusivement des radicaux méthyles,<sup>[13]</sup> alors qu'en début de réaction sont observés les deux produits de la réaction du *n*BuLi sur le B.N.B. (cf.



partie expérimentale). Dans les mêmes conditions, le radical méthyle a pu être piégé sur la N-t-butyl phénylnitrone.



Le dérivé diméthylé **6** serait formé soit par action de  $\cdot\text{CH}_3$  sur le radical centrogermanié **8** (voie (c)) soit par réaction d'alkylation du composé iodé **9**



(voie (d)). Nous avons pu effectivement montrer que les réactions d'iodation par MeI procédaient selon un mécanisme radicalaire (equation 6).



En conclusion, cette étude montre que les composés dilithiés du germanium ne sont pas, dans ce cas, des dianions centrogermaniés mais des agrégats entre un germyllithium et un alkylolithium d'une part. D'autre part, l'iodure de méthyle qui apparaît comme un excellent agent d'alkylation du centre germanié anionique, peut donner également des réactions par transfert mono électronique initiant une deuxième alkylation radicalaire du germanium.

## 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  $^1\text{H}$  AC 80 Bruker; RMN  $^{13}\text{C}$  Bruker à 50,32 MHz ( $^1\text{H}$ ); IR Perkin-Elmer 1600 série FT; RPE Bruker ER 200 équipé d'un gauss-mètre à sonde RMN Bruker et d'un fréquencesmètre 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.

### Préparation de l'agrégat 1

Une solution de *n*BuLi (0.88 mmole) dans l'hexane (1.6 M) est ajoutée à une solution de  $\text{Mes}_2\text{GeH}_2$  (0.13 g, 0.42 mmole) dans 4 ml d'éther à  $-40^\circ\text{C}$ . Le mélange est ramené à température ambiante (1 h) puis concentré sous pression réduite donnant une poudre jaune très sensible à l'hydrolyse et à l'oxydation identifiée à l'agrégat **1** (0.19 g, quantitatif). RMN  $^1\text{H}$  (200.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  ppm  $-0.78$  (t,  $J = 8.1$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2^\alpha$  (*n*-Bu)),  $0.83$  (t,  $J = 7.0$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$  (éther)),  $1.06$  (t,  $J = 6.8$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$  (*n*-Bu)),  $1.35$ – $1.53$  (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ),  $2.17$  (s, 6 H, *p*- $\text{CH}_3$ ),  $2.58$  (s, 12 H, *o*- $\text{CH}_3$ ),  $3.05$  (q,  $J = 7.0$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ),  $4.21$

(s, 1 H, GeH), 6.63 (s, 4 H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>). RMN <sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ : 9.80 (CH<sub>2</sub><sup>α</sup>), 13.98 (CH<sub>3</sub>), 32.49 (CH<sub>2</sub><sup>β</sup> et CH<sub>2</sub><sup>γ</sup>) (n-BuLi), 14.47 (CH<sub>3</sub>), 65.89 (CH<sub>2</sub>O) (éther), 21.14 (p-CH<sub>3</sub>), 26.09 (o-CH<sub>3</sub>); 128.11 C<sub>m</sub>, 135.09 C<sub>p</sub>, 144.31 C<sub>o</sub>, 147.68 C<sub>i</sub> (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>). RMN <sup>7</sup>Li: (77.77 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ ppm: 1.39 (s, ν 1/2 = 22 Hz).

### **Préparation de Mes<sub>2</sub>HGeLi, Et<sub>2</sub>O 2**

A une solution de Mes<sub>2</sub>GeH<sub>2</sub> (0.24 g, 0.77 mmole) dans 4 ml d'éther est ajoutée goutte à goutte une solution de nBuLi (0.81 mmole) dans l'hexane (1.6 M). Après 1 h sous agitation magnétique à 20°C, le mélange réactionnel est concentré sous pression réduite donnant une poudre jaune extrêmement sensible à l'air et à l'hydrolyse et identifiée à 2: m = 0.30 g (quantitatif). RMN <sup>1</sup>H (200.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ ppm: 0.79 (t, J = 7.0 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub> (éther)), 2.19 (s, 6 H, p-CH<sub>3</sub>), 2.60 (s, 12 H, o-CH<sub>3</sub>), 2.97 (q, J = 7.0 Hz, 4 H, CH<sub>2</sub>O), 4.09 (s, 1 H, GeH), 6.85 (s, 4 H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>). RMN <sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 14.55 (CH<sub>3</sub>), 66.18 (CH<sub>2</sub>O), 21.19 (p-CH<sub>3</sub>), 26.07 (o-CH<sub>3</sub>), 128.00 C<sub>m</sub>, 134.92 C<sub>p</sub>, 144.30 C<sub>o</sub>, 148.10 C<sub>i</sub> (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>). RMN <sup>7</sup>Li: (77.77 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ ppm: 0.78 (s, ν 1/2 = 10 Hz).

### **Action de D<sub>2</sub>O sur 1**

A une solution de **1** (0.77 g, 1.69 mmole) dans 10 ml d'éther, est ajouté D<sub>2</sub>O en excès. Après décantation et concentration de la phase organique sous pression réduite, une poudre blanche **3** est obtenue: m = 0.46 g (87%). PF: 110–113°C. RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ ppm: 2.25 (s, 6 H, p-CH<sub>3</sub>), 2.33 (s, 12 H, o-CH<sub>3</sub>), 5.07 (m, 1 H, GeHD), 6.83 (s, 4 H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>). RMN <sup>2</sup>H (46.07 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 5.4 (d, JHD = 0.99 Hz, GeHD). IR (nujol): 2060.8 (GeH). Masse (EI, 30 eV): m/e: 315 ([M<sup>+</sup>], 24%).

### **Action de Me<sub>3</sub>SiCl sur 1**

Me<sub>3</sub>SiCl (0.70 g, 6.5 mmoles) est ajouté à une solution de **1** (1.48 g, 3.24 mmoles) dans 15 ml d'éther. Après 1 h à 20°C et concentration des solvants sous vide, le résidu est repris par 20 ml de pentane puis filtré (élimination de LiCl). Le filtrat est concentré donnant une poudre blanche identifiée à **4**: m = 1.25 g (quantitatif). PF: 73°C. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): δ ppm: 0.32 (s, 9 H, SiMe<sub>3</sub>), 2.26 (s, 6 H, p-CH<sub>3</sub>), 2.34 (s, 12 H, o-CH<sub>3</sub>), 4.96 (s, 1 H, GeH), 6.83 (s, 4 H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.30 (SiMe<sub>3</sub>), 21.02 (p-CH<sub>3</sub>), 24.60 (o-CH<sub>3</sub>), 128.29 C<sub>m</sub>, 135.22 C<sub>i</sub>, 137.52 C<sub>p</sub>, 143.38 C<sub>o</sub> (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>). IR (pur): 2000.2 (GeH). Masse (EI, 70 eV): m/e: 386 ([M<sup>+</sup>], 1%), 312 ((M-HSiMe<sub>3</sub>), 43%). Analyse: Trouvé % C 65.29; H 8.51. C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>GeSi. Calculé % C 65.48; H 8.37.

**Action de PhCHO sur 1**

A une solution de **1** (0.30 g, 0.67 mmole) dans 5 ml d'éther est ajouté (0.15 g, 1.41 mmole) de benzaldéhyde fraîchement distillé. Après 2 h à température ambiante, le mélange est hydrolysé (3 ml d'eau), extrait à l'éther et séché sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Les solvants sont éliminés sous pression réduite; l'analyse par RMN du <sup>1</sup>H du résidu montre la formation équimolaire de **5** et de PhCHOHBu. L'addition de pentane permet la précipitation de **5**<sup>[9]</sup> qui est isolé après filtration: (m = 0.22 g, 78%). PhCHOHBu est extrait de la phase pentanique par distillation (tube à tube) (m = 0.07 g, 63%): RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): δ ppm: 0.80–0.95 (m, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.25–1.40 (m, 4 H, CH<sub>2</sub><sup>β,γ</sup>), 1.65–1.83 (m, 2 H, CH<sub>2</sub><sup>α</sup>), 4.57–4.63 (m, 1 H, CHOH), 7.32 (s, 5 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). IR (pur): 3358.4 (OH). Masse (EI, 70 eV): m/e: 164 ([M<sup>+</sup>], 9%), 147 ((M-OH), 2%), 107 ((M-nBu), 100%).

**Action de nBuLi sur 4**

A une solution de **4** (0.27 g, 0.71 mmole) dans 5 ml d'éther est ajouté nBuLi (0.77 mmole) (1.6 M dans l'hexane) Après 1 h à température ambiante, le mélange est traité par un excès de D<sub>2</sub>O (0.3 ml) puis concentré sous pression réduite. L'analyse par RMN du <sup>1</sup>H du résidu montre la présence de **4** inchangé.

**Action de CH<sub>3</sub>I sur 1**

Un excès de CH<sub>3</sub>I (0.1 ml) est ajouté à une solution de **1** (0.30 g, 0.65 mmole) dans 3 ml d'éther. Après 2 h à température ambiante, le mélange est hydrolysé, extrait, séché sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et concentré sous pression réduite. L'analyse du résidu par RMN du <sup>1</sup>H montre la formation de **6** (90%).

**Etude par RPE**

-Action du mélange réactionnel CH<sub>3</sub>/nBuLi sur le B.N.B.:

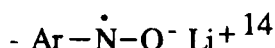
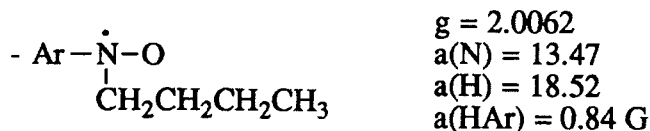
On introduit dans un tube de Schlenk un mélange de nBuLi (1 ml) et de CH<sub>3</sub>I (3 ml). On prélève ensuite, sous atmosphère inerte, à des intervalles de temps régulier 0.1 ml de mélange réactionnel que l'on ajoute à 0.1 ml d'une solution de B.N.B. dans le toluène (0.08 M) dans un tube de RPE:

à t = 10 s et à -20°C, on observe la superposition de trois signaux, les deux signaux correspondant à l'addition du nBuLi sur le B.N.B. (cf. ci-après) et le signal d'addition du radical CH<sub>3</sub> sur le B.N.B.

à t = 12 min et à -20°C, seul subsiste le signal d'addition du CH<sub>3</sub> sur le B.N.B.<sup>[13]</sup>

-Action du  $n\text{BuLi}$  sur le B.N.B.

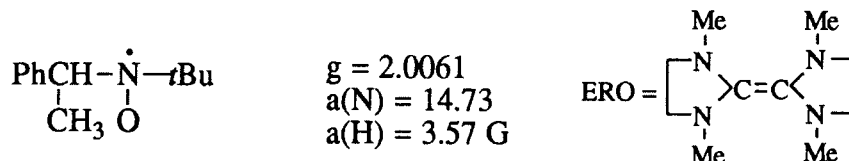
A partir d'un mélange de  $n\text{BuLi}$  et de B.N.B dans le toluène à  $-20^\circ\text{C}$ , ont été observés les deux signaux:



-Action du mélange réactionnel  $\text{CH}_3\text{I}/n\text{BuLi}$  sur la N-t-butyl  $\alpha$ -phénylnitronne:

0.1 ml de mélange  $\text{CH}_3/n\text{BuLi}$  (à  $t = 12$  min) est ajouté à 0.1 ml d'une solution de nitronne. L'analyse par RPE montre l'apparition d'un signal correspondant au piégeage du radical  $\cdot\text{CH}_3$  sur la nitronne.

Ce même radical a été observé à partir d'un mélange de  $\text{CH}_3\text{I}$ , d'ERO et de nitronne dans le toluène à  $-20^\circ\text{C}$ :



### Action de $\text{CH}_3\text{I}$ sur **7**

Dans un tube scellé, on introduit **7** (0.09 g, 0.26 mmole) et une quantité catalytique d'AIBN dans 5 ml de  $\text{CH}_3\text{I}$ . Après 24 h à  $80^\circ\text{C}$  puis évaporation des composés volatils sous pression réduite, le résidu est repris par 2 ml de pentane et refroidi à  $-30^\circ\text{C}$  (12h). Le précipité blanc, ainsi obtenu, est isolé après décantation, lavage par 2 fois 2 ml de pentane et séchage sous vide. 0.06g (50%) de **9** sont ainsi isolés. PF:  $93-94^\circ\text{C}$ . RMN $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  ppm: 1.72 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.28 (s, 6 H, p- $\text{CH}_3$ ), 2.42 (s, 12 H, o- $\text{CH}_3$ ), 6.82 (s, 4 H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ). RMN $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 15.47 ( $\text{CH}_3$ ), 21.00 (p- $\text{CH}_3$ ), 24.22 (o- $\text{CH}_3$ ), 129.85  $\text{C}_m$ , 135.05  $\text{C}_i$ , 139.34  $\text{C}_p$ , 141.61  $\text{C}_o$  ( $\text{C}_6\text{H}_2$ ). Masse (EI, 30 eV):  $m/e$ : 335 ((M-Mes), 43%), 327 ((M-I), 100%). Analyse: Trouvé % C 51.79; H 5.80.  $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{GeI}$ . Calculé % C 50.39; H 5.56.

## References

- [1] a) J. L. Wardell, in *Comprehensive Organometallic Chemistry*; G. Wilkinson, F. G. A. Stone and E. W. Abel, Eds: Pergamon; New-York 1982, Vol. 1, p. 109. b) W. Setzer et P. v. R. Schleyer *Adv. Organomet. Chem.*, **24**, 353 (1985).
- [2] a) M. H. P. Rietveld, I. C. M. Wehman-Ooyevaar, G. M. Kapteijn, D. M. Grove, W. J. J. Smeets, H. Kooijman, A. L. Spek et G. van Koten, *Organometallics*, **13**, 3782 (1994) (et références citées). b) R. den Besten, M. T. Latkin, N. Veldman, A. L. Spek et L. Brandsma, *J. Organomet. Chem.*, **514**, 191 (1996).
- [3] a) P. D. Lickiss et C. M. Smith, *Coord. Chem. Rev.*, **145**, 75, (1995) b) J. Belzner, U. Dehnert et D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33**, 2450 (1994).
- [4] J.-H. Hong, Y. Pan et P. Boudjouk, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 186 (1996).
- [5] W. P. Freeman, T. Don Tilley, L. M. Liable-Sands et A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 10457 (1996) (et références citées).
- [6] D. A. Bravo-Zhivotovskii, S. D. Pigarev, O. A. Vyazankina et N.S. Vyazankin, *Zh. Obshch. Khim.*, **57**, 2644 (1987).
- [7] P. Wijkens, E. M. van Koten, M. D. Janssen, J. T. B. H. Jastrzebski, A. L. Spek et G. van Koten, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 219 (1995).
- [8] S. Freitag, R. Herbst-Irmer, L. Lameyer et D. Stalke, *Organometallics*, **15**, 2839 (1996).
- [9] A. Castel, P. Rivière, J. Satgé et Y. H. Ko, *Organometallics*, **9**, 205 (1990).
- [10] B. J. Wakefield, *Organolithium Methods*, Academic Press: London, 1988.
- [11] M. F. Connil, B. Jousseume, N. Noiret et M. Pereyre, *Organometallics*, **13**, 24 (1994).
- [12] T. Holm, *Organomet. Chem.*, **506**, 37 (1996).
- [13] W. E. Zubarev, V. N. Beleuskii et L. T. Bugarenko, *Russ. Chem. Rev.*, **48**, 729 (1979).
- [14] P. Rivière, M. Rivière-Baudet et A. Castel, *Main Group Met. Chem.*, **17**, 679 (1994).