

ADDITION DES PHENYL- ET PHENYLCHLORO-GERMANES SUR LES IMINES: *N*- ET *C*-GERMYLAMINES; GERMA-AZIRIDINES

P. RIVIÈRE, M. RIVIÈRE-BAUDET, S. RICHELME, A. CASTEL et J. SATGÉ *

Laboratoire de Chimie des Organominéraux, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31077 Toulouse Cédex (France)

(Reçu le 5 juillet 1978)

Summary

In the addition reactions of germanes on imines, we observed the radical *N*-germylation in the case of triphenyl- and diphenylchloro-germanes; but in the case of chloro-germanes which show an "acidic character" as PhCl_2GeH , we observed a dipolar *C*-germylation. The trichloro-germane gives only a dehydrochlorination reaction by abstraction of HCl (α -elimination) with formation of dichloro-germylene.

Transient germaziridines formed in the dehydrochlorination reaction of the transient species can be also characterized in the action of aminolithium compounds on chloro-germylalkylchlorides: $\text{>Ge(Cl)-}\overset{\cdot}{\text{C}}\text{-Cl}$.

Résumé

Dans les réactions d'addition des hydrogermanes sur les imines, la *N*-germylation radicalaire est observée dans les cas du triphényl- et du diphenylchloro-germane. Une réaction d'addition dipolaire de *C*-germylation est notée avec PhCl_2GeH à "caractère acide". Le trichloro-germane conduit uniquement à une réaction de déchlorhydratation par α -élimination avec formation de dichloro-germylène.

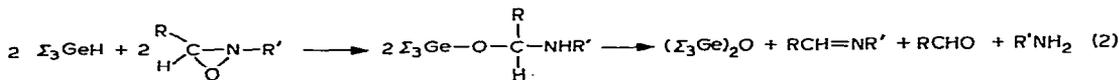
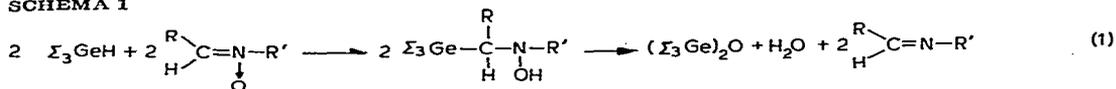
Les germaziridines transitoirement formées dans la réaction de déchlorhydratation des *C*-germylamines $\text{PhCl}_2\text{GeCHPhNHR}$ ont été caractérisées par condensation sur l'isocyanate de phényle. Ces mêmes espèces transitoires peuvent également être mises en évidence dans l'action des aminolithiens sur les chlorures d'alkyles chloro-germaniés: $\text{>Ge(Cl)-}\overset{\cdot}{\text{C}}\text{-Cl}$.

Introduction

Dans un travail antérieur qui concernait l'étude des réactions d'addition d'alkyl-, phényl- et phénylchloro-germanes aux nitrones et oxaziridines (Schéma

1, réactions 1 et 2), nous avons observé la formation d'adduits instables qui se décomposent avec formation, entre autres produits, d'imines [1-3].

SCHEMA 1

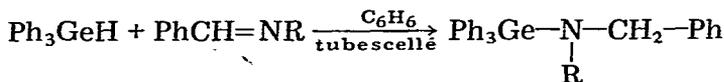


La formation d'adduits de structures diverses entre les hydrogermanes de départ et les imines formées in situ, nous a amenés à entreprendre une étude approfondie de ces réactions d'addition et en particulier une analyse de leur régiosélectivité liée à la polarité plus ou moins accentuée de la liaison Ge-H [4-7].

Les *C*-chlorogermynes, obtenues dans certains cas, sont les précurseurs des germa-aziridines, premiers hétérocycles germaniés à 3 chaînons caractérisés sans ambiguïté.

La *N*-benzylidèneaniline, la *N*-benzylidène-*t*-butylamine et la benzylidène-*N*-méthylamine ont été confrontées à divers hydrogermanes tels que: Ph_3GeH , Ph_2ClGeH , PhCl_2GeH et Cl_3GeH .

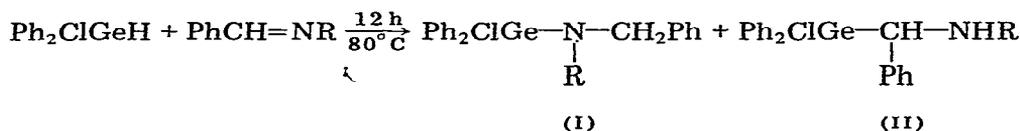
Le triphénylgermane réagit avec ces imines vers 100°C en présence de $t\text{-Bu}_2\text{O}_2$. La *N*-germylation est uniquement observée.



Soulignons que ces additions de type radicalaire sont beaucoup moins aisées que les réactions de germylation de composés carbonylés avec les mêmes germanes, qui sont observées vers 80°C dans les mêmes conditions de catalyse [8].

Signalons que ces mêmes germylamines peuvent être synthétisées par action de Ph_3GeCl sur les dérivés aminolithiés correspondants PhCH_2NLiR .

Le diphenylchlorogermane dont la liaison Ge-H très proche de l'apolarité garde cependant un très léger caractère acide [9] (dans la série d'hydrogermanes cités plus haut) conduit, au sein du benzène en présence de traces d'azobis-isobutyronitrile aux deux réactions compétitives: la *N*-germylation radicalaire et la *C*-germylation dipolaire.



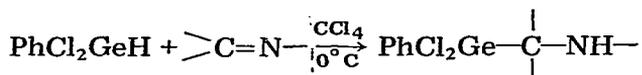
I (Rdt. R = Ph, 21%, R = *t*-Bu, 17%) (addition radicalaire)

II (Rdt. R = Ph, 25-30%; R = *t*-Bu, traces) (addition dipolaire)

En présence d'inhibiteur de réactions radicalaires comme le galvinoxyl ($80-120^\circ\text{C}$, C_6H_6), nous observons uniquement la formation de II avec parallèlement la formation du chlorhydrate $\text{Ph}_2\text{ClGeC}(\text{Ph})\text{H}-\text{NH}_2^+\text{Cl}^-$ et $(\text{Ph}_2\text{Ge})_n$ (réaction d' α -élimination sur Ph_2ClGeH initiée par l'amine germaniée).

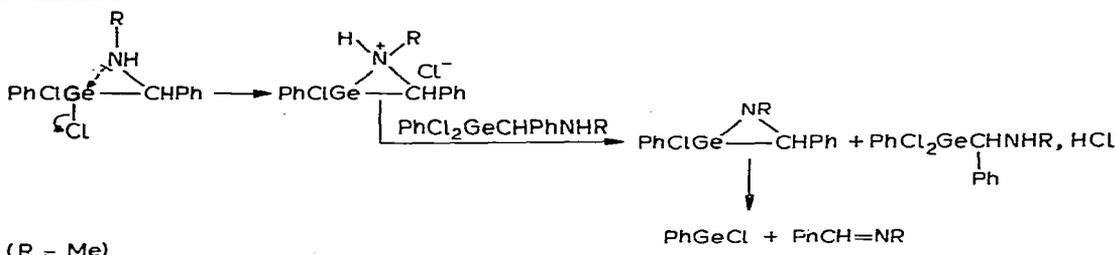
Le phényldichlorogermane qui présente, en dehors de Cl_3GeH , le plus impor-

tant caractère "acide" de la série, conduit uniquement à l'addition dipolaire sur diverses imines et pyrrolines avec formation de l'adduit C-germylé (cf. Tableau 1).



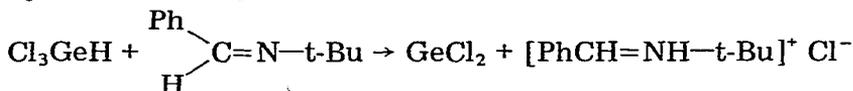
Ces C-germylamines $\text{PhCl}_2\text{GeCH(Ph)NHR}$ présentent une stabilité qui dépend essentiellement de la nature du radical lié à l'azote. Ces adduits sont distillables dans le cas de $\text{R} = \text{Ph}$ ou $t\text{-Bu}$, mais se décomposent rapidement dès la température ordinaire lorsque $\text{R} = \text{Me}$. Dans ce dernier cas, le faible encombrement stérique autour de l'azote favorise l'interaction intramoléculaire (le cycle dimère n'est pas observé) de l'azote avec le germanium, conduisant par déchlorhydratation à une germa-2 aziridine instable:

SCHEMA 2



L'hypothèse de la formation de cette germa-aziridine ($\text{R} = \text{Me}$) est corroborée par le fait que les C-chlorogermylamines isolées ($\text{R} = \text{Ph}$ et $t\text{-Bu}$) sont des précurseurs de germa-aziridines (vide infra).

Avec le trichlorogermane, l'imine donne directement la réaction de déchlorhydratation sur Cl_3GeH :



$\delta(t\text{-Bu})$ 1.74(s); $\delta(\text{CH})$ 9.30(s) ppm (CCl_4)

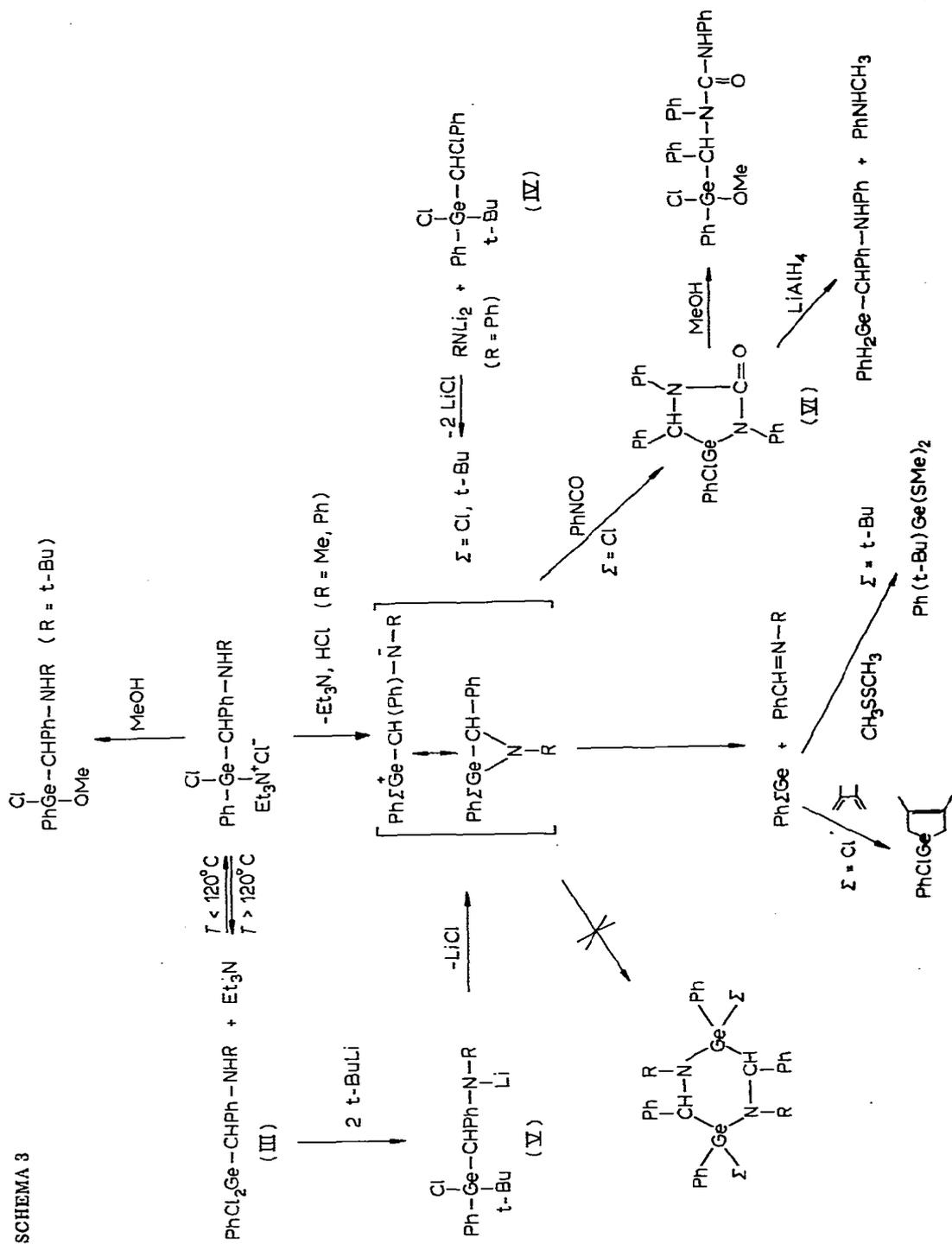
Les réactions d' α -élimination sur Cl_3GeH avec formation de Cl_2Ge sont facilitées par le fait que Cl_3GeH , peu stable, existe dans certaines conditions en équilibre avec $\text{Cl}_2\text{Ge} + \text{HCl}$ [10,11].

Les C-chlorogermylamines sont réduites par LiAlH_4 et conduisent aux hydrogermylamines correspondantes [12]. Elles réagissent sur un excès de PhCl_2GeH pour conduire par α -élimination au phénylchlorogermylène caractérisé par cycloaddition sur le diméthylbutadiène [10]. Ceci confirme les hypothèses émises lors de la formation de germylènes dans les réactions précédentes.

Comparativement à nos résultats, les réactions d'hydrosilylation des imines par les trialkyl- ou aryl-silanes sont en général plus complexes [13-18]. La formation de l'amine N-siliciée est généralement observée, celle de l'amine C-siliciée jamais signalée.

Les C-chlorogermylamines sont des précurseurs de choix dans la synthèse des germa-aziridines. Plusieurs voies d'accès à ces nouveaux intermédiaires ont été envisagées: (a) réaction de déchlorhydratation par action de la triéthylamine avec

SCHEMA 3



passage par un sel de germylamonium quaternaire (IV); (b) action de deux molécules de *t*-butyllithium sur la *C*-phényl dichlorogermylamine suivie d'élimination de LiCl (V) [20]; (c) action du dérivé dilithié de l'aniline sur le dérivé germanié dichloré $\text{Ph}(t\text{-Bu})\text{ClGeCH}(\text{Cl})\text{Ph}$ (IV) [20].

Ces germa-aziridines qui existent vraisemblablement en équilibre avec leur forme zwitter-ionique [20] ne donnent aucune réaction de dimérisation. Leur décomposition par α -élimination conduit à l'imine correspondante et au germylène (cf. Schéma 3). Cependant les germa-aziridines ont pu être caractérisées sans ambiguïté dans une réaction d'insertion avec expansion de cycle. En effet, comme les germylamines [21] les germa-aziridines réagissent avec l'isocyanate de phényle. L'adduit VI a été caractérisé par spectroscopie infrarouge et RMN ainsi que par voie chimique: réaction de réduction par LiAlH_4 et réaction de méthanolyse (cf. Schéma 3).

Toutes les caractéristiques chimiques et physicochimiques des dérivés isolés ou caractérisés sont rassemblées dans le Tableau 1.

Partie expérimentale

Les composés décrits dans ce mémoire ont été caractérisés par les méthodes usuelles d'analyse: CPV, (Aerograph 1200, SE 30; référence interne Et_4Ge ou Bu_4Ge); RMN (A 60, T60 Varian); IR (Perkin—Elmer 457), film liquide ou suspension dans le nujol. Les analyses élémentaires pondérales ont été réalisées dans le service central de microanalyse du CNRS.

Action du triphénylgermane sur la benzylidène aniline

Ph_3GeH (3.05 g; 0.010 mol) et $\text{PhCH}=\text{NPh}$ (1.81 g, 0.010 mol) en solution dans 10 ml de C_6H_6 sont chauffés en tube scellé 24 h à 100°C en présence de quantité catalytique de $t\text{-Bu}_2\text{O}_2$. Par distillation, 2.75 g de $\text{Ph}_3\text{Ge}-\text{N}-\text{CH}_2\text{Ph}$



sont obtenus (rdt. 57%) (cf. Tableau 1). Analyses: Tr.: C, 76.35; H, 5.54; N, 2.65. $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{GeN}$ calc.: C, 76.59; H, 5.60; N, 2.88%.

L'action de Ph_3GeCl (4.92 g; 0.015 mol) sur $\text{PhCH}_2\text{NPhLi}$ (0.015 mol) (THF) conduit à la même germylamine avec un rendement de 70%.

*Action du triphénylgermane sur la benzylidène-*t*-butylamine*

Dans les mêmes conditions, l'action de Ph_3GeH (3.05 g; 0.010 mol) sur $\text{PhCH}=\text{N}-t\text{-Bu}$ (1.60 g; 0.010 mol) ne donne qu'une faible quantité de $\text{Ph}_3\text{Ge}-\text{N}-\text{CH}_2\text{Ph}$ (rdt. 8%) (cf. Tableau 1). Cette même germylamine a pu être



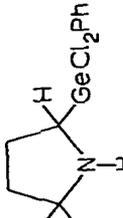
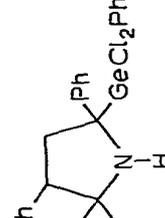
synthétisée avec un rendement de 58% par action de Ph_3GeCl (2.50 g; 0.007 mol) sur $\text{PhCH}_2-\text{N}-(t\text{-Bu})\text{Li}$ (0.007 mol) (THF) (cf. Tableau 1). Analyses: Tr.: C, 73.81; H, 6.48; N, 3.14. $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{GeN}$ calc.: C, 74.76; H, 6.65; N, 3.00%.

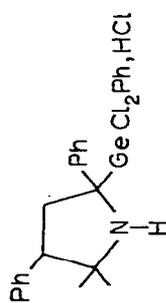
Action du diphenylchlorogermane sur la benzylidène aniline

Ph_2ClGeH (2.63 g; 0.010 mol) et $\text{PhCH}=\text{NPh}$ (1.81 g; 0.010 mol) en solution dans 10 ml de C_6H_6 sont chauffés 12 h au reflux de C_6H_6 en présence de quantité catalytique d'AIBN.

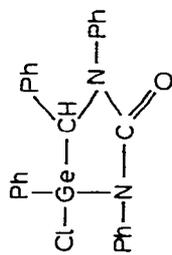
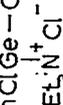
(suite à la p. 50)

TABLEAU I
 CARACTERISTIQUES CHIMIQUES ET PHYSICOCHIMIQUES DES COMPOSES PREPARES

Composés	Eb. (°C/ mmHg)	IR (cm ⁻¹)	RMN ¹ H δ (ppm) J (Hz)	Solvant	Rdt. (%)
Ph ₃ GeN(Ph)CH ₂ Ph	190/0.01 F. 106		CH ₂ 4.65(s)	C ₆ D ₆	57
Ph ₃ GeN(t-Bu)CH ₂ Ph	172/0.01		CH ₂ 4.50(s) CH ₃ 0.43(s)	C ₆ D ₆	8
Ph ₂ ClGeN(Ph)CH ₂ Ph			CH ₂ 4.63(s)	C ₆ D ₆	21
Ph ₂ ClGeN(t-Bu)CH ₂ Ph			CH ₂ 4.50(s) CH ₃ 0.95(s)	C ₆ D ₆	17
Ph ₂ ClGeCH(Ph)NHPh		ν(NH) 3360	CH 4.90(s)	C ₆ D ₆	25-30
PhCl ₂ GeCHPhNHMe	Dec.	ν(NH) 3320	CH 4.26(s) NCH ₃ 2.10(s)	CCl ₄	a
PhCl ₂ GeCHPhNH-t-Bu	100/0.2	ν(NH) 3320	CH 4.38(s) CH ₃ 0.95(s)	CCl ₄	85
PhCl ₂ GeCHPhNHPh	F. 105	ν(NH) 3370	CH 4.93(s)	C ₆ D ₆	92
PhCl ₂ GeCHPhNHMe, HCl		ν(NH ₂ ⁺) 2740	CH 4.98(s) CH ₃ 2.78(s)	C ₆ D ₆	69
PhCl ₂ GeCHPhNH-t-Bu, HCl	F. 110-114	ν(NH ₂ ⁺) 2745	CH 5.03(s) CH ₃ 1.47(s) 4.84 1.40	C ₆ D ₆ CCl ₄	78
PhCl ₂ GeCHPhNHPh, HCl	F. 125-127	ν(NH ₂ ⁺) 2780	CH 5.07(s)	C ₆ D ₆	Quant.
		ν(NH=) 3200	CH 4.0(dd) CH ₂ 2.0-1.40(m) CH ₃ 1.13(s); 1.20(s)	CCl ₄	a
		ν(NH) 3250	CH = δ CH ₂ 3.0-3.80(m) CH ₃ 0.83(s); 1.77(s)	CCl ₄	a



$\nu(\text{NH}_2^+)$ 2640	CH = CH ₂ 3.83(m) CH ₃ 1.13(s); 1.80(s)	CCl ₄	α
$\nu(\text{NH})$ 3320	CH 4.47(s); 4.30(s) CH ₃ 0.93(s)	C ₆ D ₆	α
$\nu(\text{NH})$ 3320	CH 4.43 (s large) OMe 3.66(s); et 3.70(s) CH ₃ 0.93(s)	C ₆ D ₆	67
$\nu(\text{C=O})$ 1630	CH 5.13 (s large)	C ₆ D ₆	40
$\nu(\text{C=O})$ 1630 $\nu(\text{NH})$ 3380	CH 5.16 (s large) OMe 3.32(s)	C ₆ D ₆	α
$\nu(\text{GeH}_2)$ 2080 $\nu(\text{NH})$ 3395	GeH ₂ 4.80(d) J(HC-GeH) 2.5 CH 4.65(t)	C ₆ D ₆	59



α = rendement quantitatif en produit brut.

L'analyse du mélange réactionnel par CPV donne la composition suivante (% relatifs) $\text{PhCH}=\text{NPh}$ (40%), Ph_2GeH_2 (10%), Ph_2GeCl_2 (12%), $\text{Ph}_2\text{ClGeN(Ph)CH}_2\text{Ph}$ (24%) (rdt. 21% calculé par RMN) (cf. Tableau 1), $(\text{Ph}_2\text{Ge})_n$ (13%).

L'analyse par IR du même mélange montre une bande $\nu(\text{NH})$ 3360 cm^{-1} correspondant à $\text{Ph}_2\text{ClGeCHPhNHPh}$ (rdt. 25–35% calculé par RMN).

L'hydrolyse in situ de $\text{Ph}_2\text{ClGeN(Ph)CH}_2\text{Ph}$ conduit à PhCH_2NHPh caractérisé par CPV et RMN ($\delta(\text{CH}_2)$ 4.05 ppm (s), C_6H_6).

*Action du diphenylchlorogermane sur la benzylidène-*t*-butylamine*

Dans les mêmes conditions, Ph_2ClGeH (2.63 g; 0.010 mol) et $\text{PhCH}=\text{N-t-Bu}$ (1.61 g; 0.010 mol) conduisent après réaction à 17% de $\text{Ph}_2\text{ClGeN(t-Bu)CH}_2\text{Ph}$ (détermination par RMN cf. Tableau 1).

L'analyse par IR du mélange réactionnel montre également dans ce cas une faible bande $\nu(\text{NH})$ 3350 cm^{-1} attribuable à $\text{Ph}_2\text{ClGeCH(Ph)NH-t-Bu}$ (traces).

Action du phényldichlorogermane sur la benzylidèneméthylamine

PhCl_2GeH (4.43 g; 0.021 mol) 5 ml de CCl_4 est ajouté à -10°C à $\text{PhCH}=\text{NMe}$ (2.38 g; 0.020 mol) dans 10 ml de CCl_4 . Le mélange est abandonné 1 h à 0°C . La formation de $\text{PhCl}_2\text{GeCH(Ph)NHMe}$ peut être observée par IR et RMN (cf. Tableau 1). Après 12 h à 20°C , on observe une précipitation de $\text{PhCl}_2\text{GeCH(Ph)-NMeH}_2^+\text{Cl}^-$ ($\nu(\text{NH}_2^+)$ 2740 cm^{-1} ; $\delta(\text{CH})$ 4.98 (s), $\delta(\text{CH}_3)$ 2.78 (s) ppm, C_6D_6) séparé par filtration. Le phénylchlorogermyle formé est séparé sous forme d'huile après dilution du filtrat au pentane, puis caractérisé par cycloaddition sur le diméthylbutadiène [10] (rdt. 47%). L'imine $\text{PhCH}=\text{NMe}$ est caractérisée dans la solution pentanique par CPV et RMN.

Action du phényldichlorogermane sur la N-benzylidèneaniline

PhCl_2GeH (2.20 g; 0.010 mol) dans 5 ml de CCl_4 est ajouté à 0°C puis ramené 1 h à 20°C . La dilution du mélange réactionnel au pentane conduit à 3.70 g de $\text{PhCl}_2\text{GeCHPhNHPh}$ isolés par filtration (rdt. 92%). Analyses: Tr.: C, 55.89; H, 4.19; N, 3.40; Cl, 17.72. $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{GeNCl}_2$ calc.: C, 55.63; H, 4.25; N, 3.48; Cl, 17.62%. L'action de HCl (gazeux) sur une solution de $\text{PhCl}_2\text{GeCHPhNHPh}$ dans CCl_4 conduit à $\text{PhCl}_2\text{GeCHPhNHPh}$, HCl (rdt. $\approx 100\%$).

Réduction de la N-phényl-N-[(phényldichlorogermyle)(phénylméthyl)]amine

$\text{PhCl}_2\text{GeCHPhNHPh}$ (1.50 g; 0.0037 mol) dans 5 ml de THF est ajouté à 0.14 g de LiAlH_4 (0.137 mol) dans 10 ml de THF. Le mélange est porté 1 h à 45°C . Par hydrolyse et distillation 0.73 g de $\text{PhH}_2\text{GeCHPhNHPh}$ sont obtenus (rdt. 59%). Analyses: Tr.: C, 68.77; H, 5.63; N, 4.28. $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{GeN}$ calc.: C, 68.86; H, 5.69; N, 4.19%.

*Action du phényldichlorogermane sur la benzylidène-*t*-butylamine*

PhCl_2GeH (4.40 g; 0.020 mol) dans 5 ml de CCl_4 est ajouté à 0°C à 3.20 g de $\text{PhCH}=\text{N-t-Bu}$ (0.020 mol) dans 10 ml de CCl_4 . Le mélange est maintenu 1 h à 0°C puis 1 h à 20°C . La distillation conduit à 6.47 g de $\text{PhCl}_2\text{GeCHPhNH-t-Bu}$ (rdt. 85%). Analyses: Tr.: C, 52.72; H, 5.47; N, 3.68; Cl, 18.27. $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{GeNCl}_2$ calc.: C, 53.32; H, 5.52; N, 3.66; Cl, 18.54%.

Action du phényldichlorogermane sur la diméthyl-5,5 pyrroline et la diméthyl-5,5 diphényl-2,4 pyrroline

PhCl₂GeH (0.044 g; 0.002 mol) en solution dans 1 ml de CCl₄ est ajouté à 0°C à la pyrroline (0.002 mol) en solution dans 1 ml de CCl₄. La réaction est suivie par IR et RMN. Le produit d'addition, trop instable, ne pouvant être purifié par distillation, est isolé quasi-quantitativement après évaporation du solvant sous pression réduite.

Action du trichlorogermane sur la benzylidène-t-butylamine

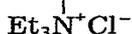
Cl₃GeH (3.60 g; 0.020 mol) est ajouté à PhCH=N-t-Bu (3.20 g, 0.020 mol) dans 30 ml de CCl₄ à 0°C. On note la précipitation rapide de GeCl₂. La solution surnageante est séparée puis évaporée sous pression réduite conduisant à PhCH=N-t-Bu, HCl (rdt. ≈ 100%) identifié par RMN et comparaison avec un échantillon de ce même produit préparé par action de HCl gazeux sur une solution de PhCH=N-t-Bu dans CCl₄. Le dichlorogermylène après séchage sous pression réduite (2.71 g, rdt. 96%) a été caractérisé à partir de son produit d'insertion sur l'éther chlorométhylque Cl₃GeCH₂OCH₃ [10] (rdt. 35%).

Action du phényldichlorogermane sur la N-t-butyl-N-[(phényldichlorogermyl)-(phényl)méthyl]amine

PhCl₂GeH (2.20 g; 0.010 mol) en solution dans 5 ml de C₆H₆ est ajouté à PhCl₂GeCHPhNHtBu (3.83 g; 0.010 mol) dans 10 ml de C₆H₆. Le mélange est maintenu 1 h à 20°C puis dilué au pentane conduisant à PhGeCl (huile) séparé par décantation et caractérisé à partir de son produit d'addition sur le diméthylbutadiène [10] et à PhCl₂GeCHPhNH-t-Bu, HCl précipité blanc isolé par filtration: 3.27 g (rdt. 78%). Analyses: Tr.: C, 49.02; H, 5.32; N, 3.27; Cl, 34.94. C₁₇H₂₂GeNCl₃ calc.: C, 48.68; H, 5.29; N, 3.34; Cl, 35.39%.

Essai de dechlorhydratation de PhCl₂GeCHPhNHtBu

Et₃N (1.01 g; 0.010 mol) est ajouté à PhCl₂GeCHPhNH-t-Bu (3.80 g; 0.010 mol) en solution dans 10 ml de THF. Le mélange est maintenu 1 h à 45°C. Et₃NH⁺Cl⁻ formé est éliminé par filtration. Le filtrat est évaporé sous pression réduite et conduit à PhClGe-CHPh-NH-t-Bu (III) (gel) caractérisé par infra-



rouge et RMN (cf. Tableau 1); ainsi que par voie chimique: III est stable jusqu'à 120°C, mais se décompose à plus haute température durant sa distillation sous vide (3 × 10⁻² mmHg) reconduisant aux produits de départ. La méthanolyse de III (2.50 g; 0.0061 mol) par 2 ml de MeOH dans 5 ml de THF conduit après distillation à PhCl(MeO)GeCHPhNH-t-Bu (1.25 g; rdt. 67%) (cf. Tableau 1). Analyses: Tr.: C, 56.44; H, 6.31; N, 3.57; Cl, 9.52. C₁₈H₂₄GeNOCl calc.: C, 57.19; H, 6.35; N, 3.70; Cl, 9.39%.

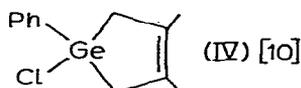
Réaction de déchlorhydratation de PhCl₂GeCHPhNPh, diphénylgerma-2 N-phénylaziridine

Et₃N (0.52 g; 0.0051 mol) est ajouté à 20°C à une solution de PhCl₂GeCHPhNPh (2 g; 0.049 mol) dans 10 ml de dioxanne. La réaction suivie par RMN montre la formation rapide de PhCH=NPh. Après dilution au C₆H₆ (10 ml),

$\text{Et}_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$ est séparé par filtration et le filtrat obtenu est distillé sous pression réduite conduisant à $\text{PhCH}=\text{NPh}$ (95–100°C/3 × 10⁻² mmHg) (0.084 g, rdt. 91%) et $(\text{PhGeCl})_n$ résiduel.

Des résultats similaires ont été obtenus en utilisant $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$; Et_2NH , et EtNH_2 . Par contre, la réaction de déchlorhydratation n'est pas observée en présence de PhCH_2NPh ce qui permet d'expliquer l'absence de déchlorhydratation intermoléculaire et donc la stabilité des germylamines $\text{PhCl}_2\text{GeCHPhNHR}$ (R = Ph, t-Bu).

Lorsque la réaction de déchlorhydratation de $\text{PhCl}_2\text{GeCHPhNPh}$ est réalisée au sein du diméthylbutadiène, utilisé comme solvant, IV [10] se forme avec un rendement de 48%.



La même réaction utilisant au départ $\text{PhCl}_2\text{GeCHPhNPh}$ (4.00 g; 0.01 mol) Et_3N (1.01 g; 0.01 mol) PhNCO (1.20 g; 0.01 mol) permet, après totale disparition de $\text{PhCl}_2\text{GeCHPhNPh}$, d'observer la formation de $\text{PhCH}=\text{NPh}$ (rdt. 60%) et de $\text{PhClGeCHPhNPhCONPh}$ (VI) (rdt. 40%) caractérisé par IR et RMN (cf. Tableau 1) et recouplements chimiques: la méthanolyse du mélange réactionnel, par clivage de la liaison Ge–N, conduit quantitativement à $\text{PhCl}(\text{MeO})\text{GeCHPhN}(\text{Ph})\text{CONPh}$ (cf. Tableau 1) et la réduction: le mélange réactionnel contenant $\text{PhClGeCH}(\text{Ph})\text{NPhCONPh}$, $\text{PhCH}=\text{NPh}$ et PhNCO résiduel est lavé au pentane (élimination de PhNCO), concentré sous pression réduite. Le produit brut (2.70 g) est réduit par LiAlH_4 (2.28 g; 0.060 mol) dans l'éther. Après hydrolyse et distillation, l'analyse du distillat montre la formation de $\text{PhH}_2\text{GeCH}(\text{Ph})\text{NPh}$ (réduction du dérivé d'insertion) caractérisé par RMN et CPV (cf. Tableau 1).

Bibliographie

- 1 J. Satgé, M. Lesbre, P. Rivière et S. Richelme, *J. Organometal. Chem.*, 32 (1972) C18.
- 2 P. Rivière, S. Richelme, M. Rivière-Baudet, J. Satgé, M.J.S. Gynane et M.F. Lappert, *J. Chem. Res. (S)*, 218 (1978) 2801.
- 3 P. Rivière, M. Rivière-Baudet, S. Richelme et J. Satgé, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1978) 193.
- 4 M. Lesbre, P. Mazerolles et J. Satgé, *The organic compounds of germanium*, Wiley—Interscience, New-York, 1971.
- 5 P. Rivière et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, 49 (1973) 157.
- 6 P. Rivière et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, 49 (1973) 173.
- 7 J. Satgé et P. Rivière, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 71.
- 8 P. Rivière et J. Satgé, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 4039.
- 9 P. Rivière et J. Satgé, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 3221.
- 10 J. Satgé, M. Massol et P. Rivière, *J. Organometal. Chem.*, 56 (1973) 1.
- 11 O.M. Nefedov et M.N. Manakov, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 1039; *Inter. Ed.* 5 (1966) 1021.
- 12 P. Rivière, J. Satgé et A. Castel, *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, 282 (1976) 971.
- 13 E. Fraïnet, A. Bazouin et R. Calas, *C.R. Acad. Sci.*, 257 (1963) 1304.
- 14 I. Ojima, T. Kogure et Y. Nagai, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 2475.
- 15 N. Langlois, T.P. Dang et H.B. Kagan, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 4865.
- 16 K.A. Andrianov, V.I. Sidorov et M.I. Filimonova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 220 (1975) 349.
- 17 K.A. Andrianov, M.I. Filimonova et V.I. Sidorov, *J. Organometal. Chem.*, 142 (1977) 31.
- 18 K.A. Andrianov, M.I. Filimonova et V.I. Sidorov, *J. Organometal. Chem.*, 144 (1978) 27.
- 19 W. Ando, M. Ikeno et A. Sekiguchi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 6447.
- 20 M. Rivière-Baudet, P. Rivière, J. Satgé et G. Lacrampe, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, sous presse.
- 21 M. Rivière-Baudet et J. Satgé, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 1356.