Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 107, 152-159 (1988) 0165-0513/88/03152-08$2.50

Halogénocyclogermazanes: influence des substituants halogènes sur l'existence d'un équilibre cyclogermazane ⇄ germa-imine*

M. Rivière-Baudet, A. Khallaayoun et J. Satgé*

Laboratoire de Chimie des Organominéraux, U.A. du CNRS n° 477, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex
(Received July 14th, 1987)

Abstract. Studies of ring opening of chlorocyclotrigermazanes in cycloaddition reactions with the nitrones phenyl- and *tert*-butylbenzylideneamine *N*-oxide, catalysed by *Lewis* bases (HMPA) or *Lewis* acids ($ZnCl_2$; $M(CO)_6$; $M(CO)_5 \cdot THF$, M = Cr, W), show that hexachlorocyclotrigermazanes are much less reactive than the corresponding methylcyclogermazane. The decreased reactivity is attributed to the tendency of the electron-attracting chlorine atoms to promote the "back-donation" of electrons from nitrogen to germanium, thereby rendering the Ge–N bond less polar and therefore less susceptible to coordination (either with *Lewis* acids or *Lewis* bases) and attack by polar reagents such as carbonyl compounds.

Introduction

Dans des travaux antérieurs, nous avions pu mettre en évidence l'existence d'un équilibre cyclogermazane ⇄ germa-imine catalysé par les bases de *Lewis*[1,2]. Nous avions d'autre part caractérisé des halogénocyclogermazanes dans la polymérisation des germa-imines issues des réactions des halogénogermylènes sur les azotures de méthyle ou de phényle[2,3].

Dans ce mémoire, nous nous intéressons à la synthèse d'halogénocyclogermazanes *N*-substitués à 4, 6 ou 8 chaînons dans lesquels les encombrements stériques sont faibles, mais les substituants portés par le métal très électronégatifs. Nous étudierons le comportement de ces cyclogermazanes, notamment dans des réactions d'addition et tout spécialement l'influence des catalyseurs sur la formation transitoire ou non de germa-imines à partir des halogénocyclogermazanes.

Résultats et discussion

Synthèse des halogénocyclogermazanes N-*substitués*

Dans ce mémoire, les chlorocyclogermazanes ont été obtenus par aminolyse directe du tétrachlorure de germanium à 20°C en présence de triéthylamine (éq. 1) selon une méthode semblable à celle déjà utilisée pour la préparation du triméthyl-1,3,5 hexachlorocyclogermazane[4].

$$GeCl_4 + RNH_2 + 2\ Et_3N \longrightarrow \frac{1}{n}(Cl_2GeNR)_n + 2\ Et_3N{\cdot}HCl \qquad (1)$$
$$R = Me, Ph \qquad n = 2, 3$$

L'action des aminolithiens ou des aminomagnésiens sur le tétrachlorure de germanium n'est pas une bonne voie de synthèse de ces cyclogermazanes, elle conduit dans ce cas à une forte proportion de polymères[5].

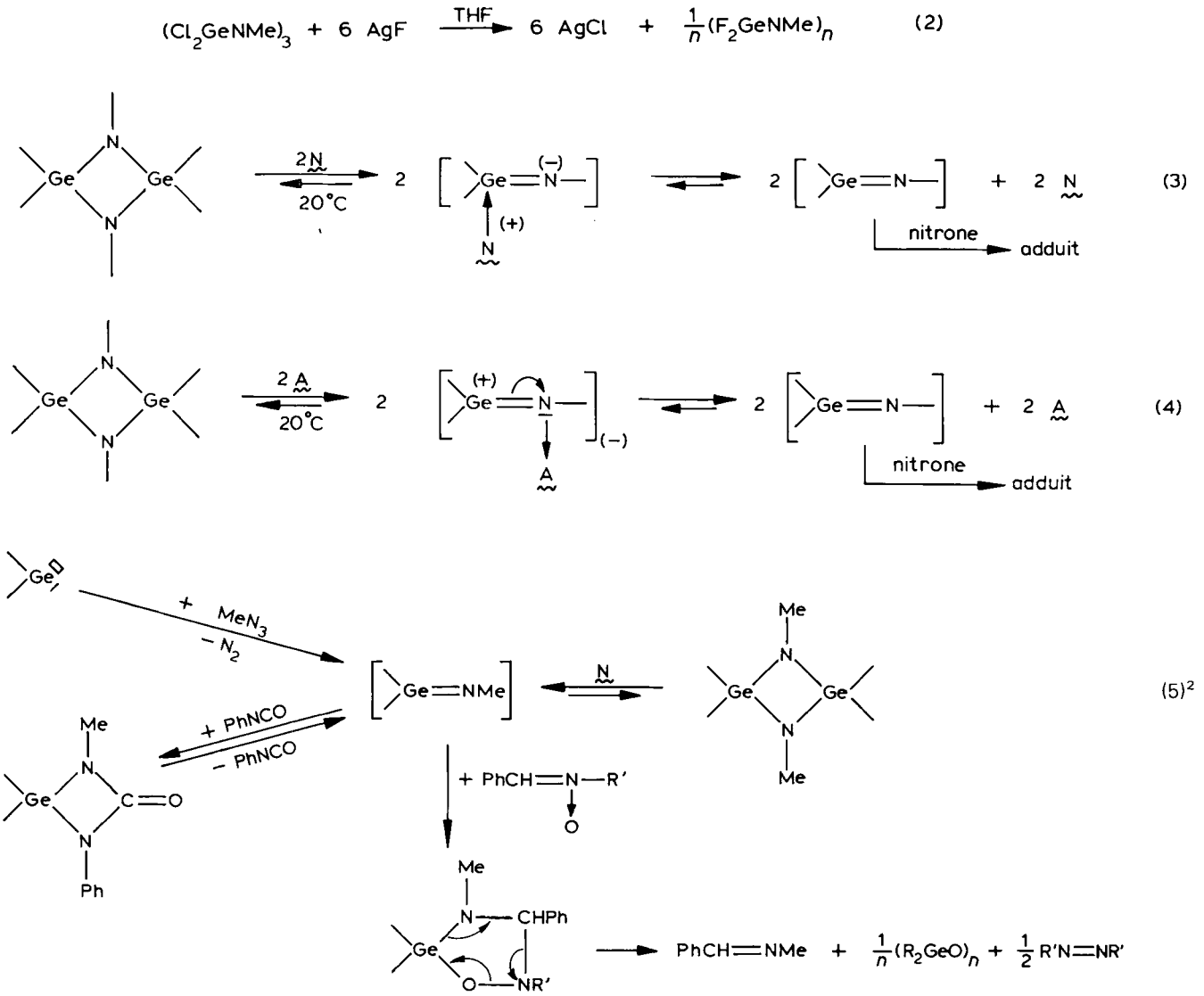
Comme dans le cas des alkyl- ou phényl-cyclogermazanes[1], la taille du cycle dépend fortement des substituants portés par l'azote: pour R = Me, le composé à six chaînons est prépondérant alors que pour R = Ph, celui à quatre chaînons est préférentiellement formé.

Tous les échantillons de chlorocyclogermazanes obtenus selon l'équation 1 contiennent toujours les deux formes oligomères sans qu'on ait pu réellement mettre en évidence un équilibre entre les deux. Cependant, la conversion d'une forme dans l'autre a été possible. Par chauffage, le *N*-méthyldichlorocyclogermazane à quatre chaînons se transforme en dérivé à six chaînons (*cf.* Tableau I) et aucun retour appréciable vers l'état initial n'est observé par RMN au bout de quarante huit heures à 20°C.

Signalons que dans certaines péparations de *N*-méthyldichlorocyclogermazanes, il a été possible d'isoler le composé à huit chaînons corespondant (*cf.* partie expérimentale).

Dans le cas des *N*-phényldichlorocyclogermazanes, le cycle à quatre chaînons semble le plus stable. La mesure de la masse moléculaire par ébulliométrie dans le benzène a donné une valeur proche de celle calculée pour le diphényl-1,3 tétrachlorocyclogermazane. Cependant, le cycle à six chaînons est présent dans les échantillons étudiés comme l'indique la spectrométrie de masse (*cf.* partie expérimentale).

* En hommage au Professeur *G. J. M. van der Kerk* à l'occasion de son Soixante-quinzième anniversaire.



Nous avons tenté d'obtenir les difluorocyclogermazanes *N*-méthylés correspondants, par échange chlore–fluor selon l'équation 2.

La réaction d'échange (éq. 2) suivie par RMN semble complète, mais le *N*-méthyldifluorocyclogermazane formé est difficile à purifier, étant pratiquement insoluble dans la plupart des solvants organiques usuels.

Influence des substituants halogénés sur l'équilibre cyclogermazane ⇄ germa-imine

Il a été montré précédemment[1,2] que des réactifs nucléophiles N comme la triéthylamine ou l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) favorisaient l'ouverture du cycle cyclogermazane et semblaient induire l'équilibre germazane ⇄ germa-imine suivant l'équation 3[2], la germa-imine transitoirre étant piégée *in situ* sur l'un de ses réactifs spécifiques: nitrone par exemple.

Les acides de *Lewis* A semblent induire des réactions semblables[6] par l'intermédiaire d'un autre dipôle où l'azote est complexé par le métal (éq. 4).

L'existence de ces équilibres ayant été étudiée de façon appronfondie[1,6] pour les alkyl- ou arylcyclogermazanes au cours de leurs réactions d'addition avec les nitrones PhCH=N(O)R (R = *t*-Bu, Ph), il nous a paru intéressant d'étudier la réactivité d'un germazane dichlorogermanié vis-à-vis des mêmes nitrones, et les effets catalytiques favorisant l'ouverture des cycles germazanes. Il était important de savoir si l'introduction de chlore sur le germanium induisait une variation de la polarité de la liaison germanium-azote des germazanes suffisante pour influencer le comportement de ces réactions et la formation des dipôles postulés dans les équations 3 et 4.

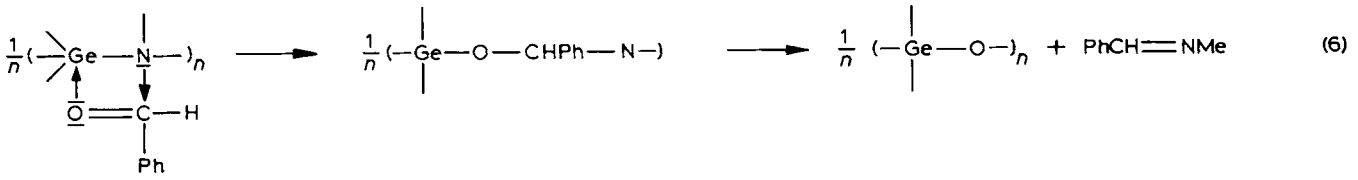
Catalyse par les base de Lewis. L'addition dipolaire 1–3 de nitrones sur les alkylgermazanes ou les germa-imines intermédiaires a été étudiée[2]: elle conduit à l'imine carbonée portant le radical azoté de la germa-imine selon l'équation 5.

Pour notre étude, nous avons à chaque fois comparé la réactivité du triméthyl-1,3,5 hexachlorocyclotrigermazane avec celle du nonaméthylcyclotrigermazane dans les mêmes conditions expérimentales. Les résultats sont rassemblés sous forme des tableaux dans la partie expérimentale de ce mémoire.

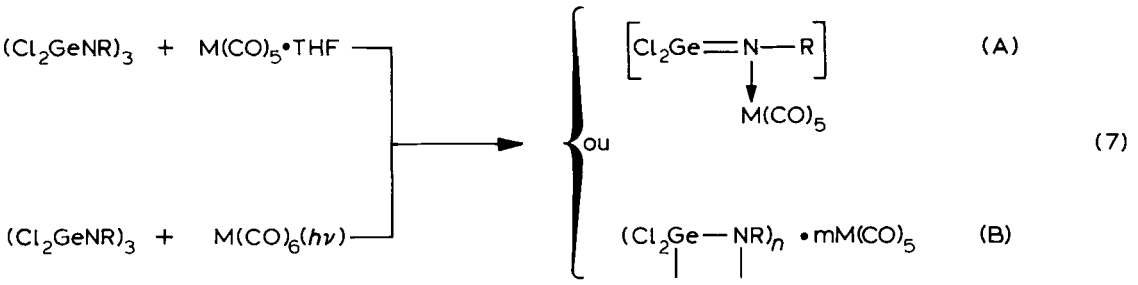
En absence de catalyseur et dans le cas de la nitrone la plus réactive (la *C,N*-diphénylnitrone*), l'halogénogermazane réagit moins facilement que son homologue méthylé (*cf.* Tableau III). Cette différence est beaucoup moins marquée pour les réactions de la *N*-*t*-butylphénylnitrone qui ne se font qu'à température élevée (125°C) sur ces mêmes germazanes.

Dans le cas de la *N*-*t*-butylphénylnitrone (Tableau II; partie expérimentale), sans catalyseur à 70°C, il n'y aucune

* Nom de IUPAC: benzylidènephénylamine *N*-oxyde.



(6)

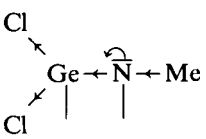


(7)

réaction de la nitrone sur l'un ou l'autre des cyclogermazanes. En présence de dose catalytique de HMPT et à la même température, les rendements en imine deviennent appréciables. Il semblebien que le HMPT favorise l'ouverture du cycle (éq. 3) et conc la réaction d'addition de l'équation 5. Cependant, la réaction est beaucoup moins rapide pour le chlorogermazane (seulement 9% de réaction après 8 heures à 60°C), alors que la réaction est totale pour le germazane méthylé dans les mêmes conditions.

Avec la diphénylnitrone (Tableau III; partie expérimentale) les réactions sont dans l'ensemble plus rapides qu'avec la *N-t*-butylnitrone, nous remarquons lesmêmes phénomènes: effet catalitique du HMPT, mais beaucoup moins marqué pour le chlorogermazane $(Cl_2GeNMe)_3$ que pour le méthylgermazane $(Me_2GeNMe)_3$.

La présence de chlore sur le germanium semble donc défavoriser l'équilibre de l'équation 3 et la formation de l'intermédiaire dipolaire par complexation avec le nucléophile. La liaison germanium–azote du chlorogermazane est vraisemblablement moins «polaire» que celle de l'alkylgermazane, le germanium est moins électrophile. Ceci ne peut s'expliquer que par un retour des électrons *n* de l'azote vers le métal:



et est contraire à ce que nous aurions pu attendre. Il est en effet bien connu que la présence d'halogènes sur le germanium favorise la formation de complexes avec les bases[7,8,9], et dans la série $Cl_{4-n}GeR_n$ c'est le tétrachlorure de germanium qui donne les adduits les plus stables avec la pyridine par exemple[7].

Une confirmation de ce résultat se trouve dans la réaction du benzaldéhyde avec ces mêmes cyclogermazanes, réactions pour lesquelles il a été postulé un mécanisme d'addition 1–2 débutant par une attaque nucléophile sur le germanium[7,10,11].

Ici aussi la réaction est beaucoup moins rapide avec le chlorogermazane; elle nécessite environ 3 heures à 20°C, alors qu'elle est pratiquement instantanée avec l'hexaméthylcyclotrigermazane (*cf.* Tableau IV; partie expérimentale).

De ces résultats, il ressort que la stabilisation éventuelle d'une germa-imine intermédiaire par un nucléophile ou une base de *Lewis* (éq. 3), ne sera pas favorisée par des substituants attracteurs sur le métal.

Catalyse par les «acides de Lewis». La catalyse par $ZnCl_2$ devrait être moins dépendate de la nature des substituants sur le germanium et conduire à l'intermédiaire de l'équation 4, à condition que la délocalisation du doublet libre de l'azote ne soit pas trop prononcée et que l'azote reste accessible aux attaques par les électrophiles.

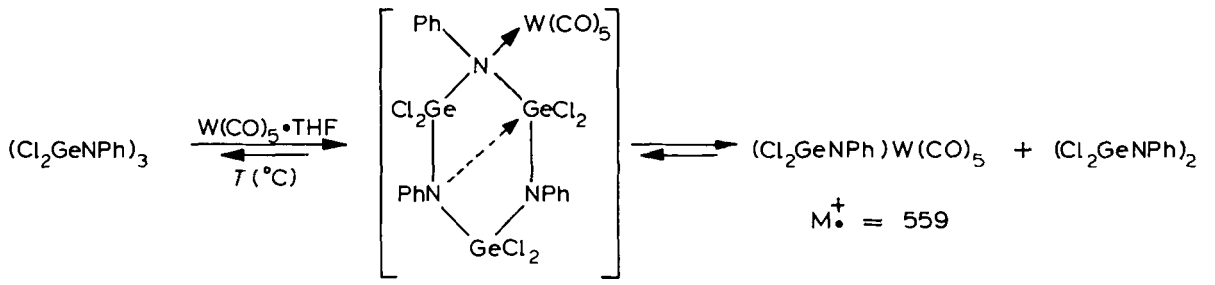
On voit dans le Tableau II (partie expérimentale), que contrairement au HMPT, le dichlorure de zinc ne favorise pas la réaction sur le chlorogermazane. Il n'y a pas formation d'imine PhCH=NMe (*cf.* éq. 5), donc vraisemblablement pas de dépolymérisation du triméthyl-1,3,5 hexachlorocyclotrigermazane selon l'équation 4. De plus, au-dessus de 100°C, ce composé induit des réactions secondaires d'addition ou de décomposition (*cf.* Tableau II). Par contre, il y a un effet catalytique certain de dépolymérisation du germazane alkylé $(Me_2GeNMe)_3$.

Nous avons tenté de mettre en évidence un effet catalytrique semblable à celui de l'équation 4, en utilisant des métaux carbonyles $M(CO)_6$ ou bien leurs complexes avec le THF: $M(CO)_5 \cdot THF$ (M = Cr, W) qui, en se fixant sur l'azote, peuvent théoriquement conduire à deux types de composés (équation 7).

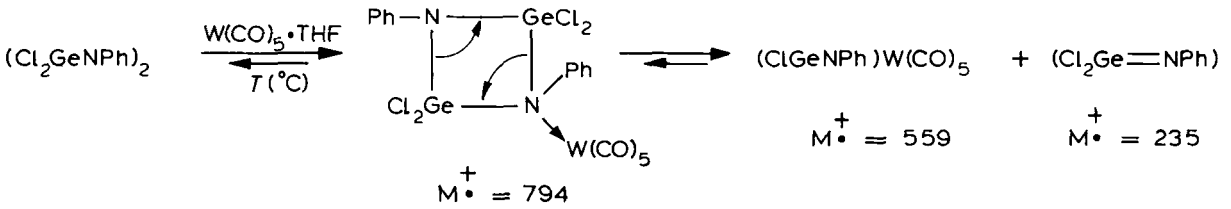
En fin de réaction, on obtient des complexes peu stables thermiquement, difficilement isolables, mais présentant en infra-rouge les mêmes caractéristiques que le complexe (A) obtenu pour R = Ph[12,13] dans l'action des complexes germylènes–métaux de transition sur PhN_3.

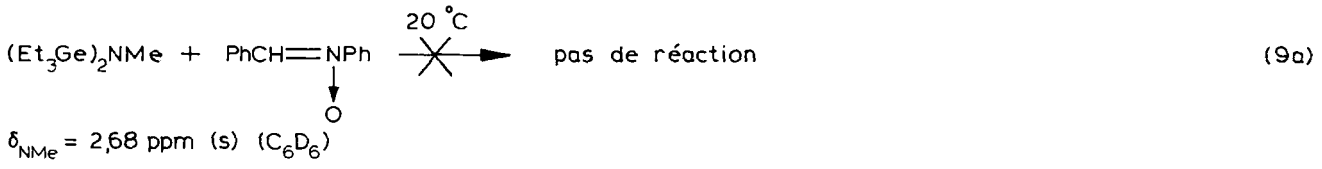
Certains des complexes des types (A) et (B) ont cependant pu être mis en évidence par spectrométrie de masse. La complexation ne se fait jamais que sur un seul atome d'azote (*m* = 1) et provoque vraisemblablement l'ouverture du cycle germazane. En effet dans le cas du complexe phényl-1,3,5 hexachlorocyclotrigermazane et tungstène hexacarbonyle, il est possible d'observer la formation des trois espèces: monomère, dimère et trimère complexées (*cf.* partie expérimentale et equation 8).

La complexation de l'azote par le métal carbonyle dans les halogénocyclogermazanes favoriserait la rupture de la liaison germanium-azote du cyclogermazane et l'apparition d'un équilibre avec ses formes moins condensées.

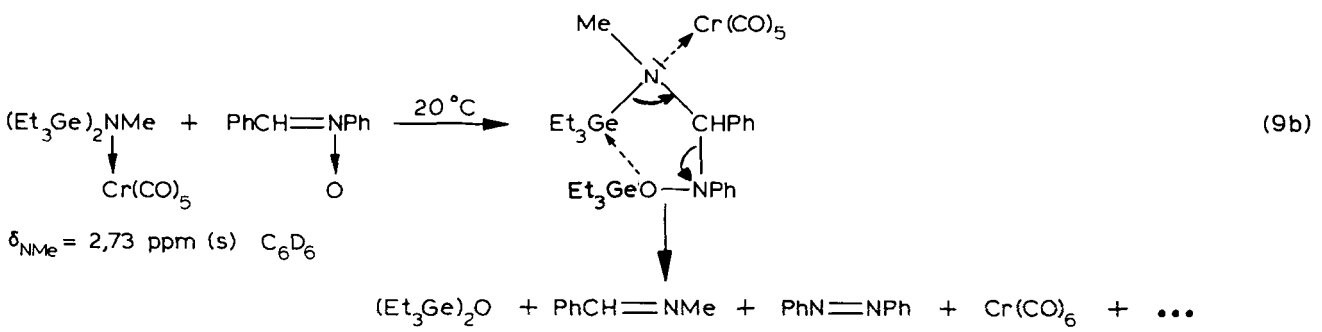


(8)

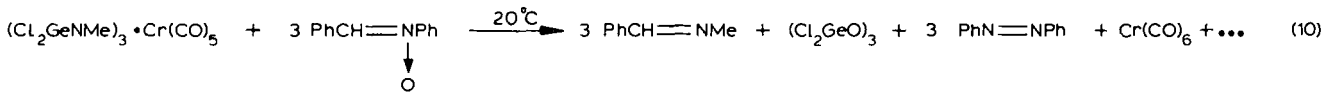




(9a)



(9b)



(10)

Cette hypothèse a pu être vérifiée par l'étude comparative de la réactivité de ces cyclogermazanes (complexés ou non) vis-à-vis des nitrones (éq. 5).

Nous avons d'autre part étudié l'influence de la complexation de l'azote de la bis(triéthylgermyl)méthylamine – (amine linéaire présentant le même enchaînement Ge–NMe–Ge) – par les mêmes métaux carbonyles dans sa réaction avec les mêmes nitrones (eq. 9). En présence de chrome carbonyle, la réaction de la nitrone, impossible sans catalyseur (éq. 9a), devient effective dès 20°C (éq. 9b).

De même, la réaction de la nitrone devient quantitative dès 20°C sur les cyclogermazanes complexés (éq. 10) (*cf.* Tableau V).

La complexation de l'azote par les métaux carbonyles exalte donc la réactivité de la liaison germanium–azote, en augmentant le caractère électrophile du germanium, favorisant ainsi l'ouverture du cyclogermazane selon l'équation 8. Cette étude par voie chimique et par spectrographie de masse des halogénocyclogermazanes complexés par les métaux carbonyles, semble confirmer l'ouverture du cycle cyclogermazane, et la formation des germa-imines complexées selon l'équation 4. La présence simultanée des trimère, dimère et monomère complexés laisse supposer qu'un équilibre puisse exister entre ces différentes formes, bien que l'existence de cet équilibre soit difficile à prouver. En conclusion, l'introduction de substituants halogénés sur le germanium, en favorisant le retour des électrons du doublet de l'azote vers le métal, semble défavoriser la formation de complexes à partir de ces cyclogermazanes et donc la dépolymérisation catalytique de ceux-ci en germa-imine. Néanmoins, ces réactions sont observées en présence de HMPT ou avec les métaux carbonyles.

Partie expérimentale

Les composés décrits dans ce mémoire ont été caractérisés à l'aide des techniques et méthodes d'analyses usuelles:

Tableau I Influence de la température et de catalyseur ($ZnCl_2$) sur $(Cl_2GeNMe)_n$ (n = 2, 3).

Produit germanié	Solvant	Avant chauffage	Après chauffage (tube scellé)	% cycle à 4	% cycle à 6
$(Cl_2GeNMe)_n$	C_6H_6	20°C	–	17	83
	C_6H_6	–	15 h à 120°C	8	92
	C_6H_6	–	+ 24 h à 20°C	8	92
$(Cl_2GeNMe)_n$	toluène	20°C	–	17	83
	toluène	–	15 h à 120°C	6	94
	toluène	–	+ 24 h à 20°C	6	94
$(Cl_2GeNMe)_n + ZnCl_2$	C_6H_6	20°C	–	19	81
	–	–	20' à 68°C	19	81
	C_6H_6	–	45' à 68°C	19	81

Tableau II Réactivité comparée des cyclogermazanes $(Me_2GeNMe)_3$ et $(Cl_2GeNMe)_3$ vis-à-vis de la N-tert-*butyl phénylnitrone.*

Germazane	Catalyseur	Temps	T (°C)	PhCH=N(O)*t*Bu/ germazane	PhCH=NMe (%)
$(Me_2GeNMe)_3$	sans	6 h	20	3/1	0
	»	1 h 30'	70	3/1	0
	»	15 h	125	3/1	≃90
$(Cl_2GeNMe)_3$	sans	6 h	20	3/1	0
	»	1 h 30'	70	3/1	0
	»	15 h	125	3/1	≃90
$(Me_2GeNMe)_3$	HMPT	0 h 15'	20	3/1	0
	»	20 h	20	3/1	5
	»	54 h	20	3/1	10
	»	78 h	20	3/1	32
	»	1 h	60	3/1	43
	»	4 h	60	3/1	71
	»	8 h	60	3/1	100
$(Cl_2GeNMe)_3$	HMPT	0 h 15'	20	3/1	0
	»	78 h	20	3/1	4
		4 h	60	3/1	4
	»	8 h	60	3/1	9
	»	4 h	75	3/1	14
	»	2 h	84	3/1	43
	»	15 h	84	3/1	100
$(Me_2GeNMe)_3$	$ZnCl_2$	1'	20	3/1	0
	»	5'	60	3/1	0
	»	20'	60	3/1	4
	»	20'	75	3/1	7
	»	30'	75	3/1	10
	»	10'	90	3/1	17
	»	10'	105	3/1	49[a]
	»	15'	110	3/1	100[a]
$(Cl_2GeNMe)_3$	$ZnCl_2$	45'	20	3/1	pas de réaction
	»	60 h	20	3/1	»
	»	20'	60	3/1	»
	»	30'	75	3/1	»
	»	10'	90	3/1	»
	»	10'	105	3/1	[b]
	»	15'	110	3/1	[b]

[a] PhCH=NMe partiellement complexée par $ZnCl_2$, comparé à une référence de PhCH=NMe + $ZnCl_2$ (17 h à 80°C). [b] Pas d'imine PhCH=NMe mais apparition d'un nouveau produit non identifié.

- CPV Aérograph 920, 1200, 1400, colonne SE 30
- RMN: Varian T 60; EM 360 et Perkin-Elmer R 32
- IR Perkin-Elmer 457

Les spectres de masse ont été enregistrés sur appareil Varian MAT 311 (impact électronique).
Les analyses élémentaires ont été réalisées par le service central de microanalyse du CNRS.
La plupart des produits décrits ont été manipulés en atmosphère inerte à l'aide d'une double rampe: à vide et à azote ou argon.
Les points de fusion ont été mesurés à l'aide d'un microscope à platine chauffante Reichert. Les masses moléculaires ont été déterminées par cryométrie ou ébulliométrie dans le benzène.
Les irradiations UV ont été réalisées à l'aide d'une lampe Hanau TQ 150 à haute pression.

N-*Méthyldichlorocyclogermazane* $(Cl_2GeNMe)_n$

A 16,52 g (0,077 mole) de $GeCl_4$ en solution dans 200 ml de benzène anhydre et placé dans un ballon à trois voies surmonté d'un réfrigérant à −30°C, est ajouté lentement sous agitation, un mélange de 2,41 g (0,077 mole) de méthylamine à 16,33% dans C_6H_6 et de 15,55 g (0,154 mole) de triéthylamine. Après six heures de reflux, la solution filtrée est évaporée et reprise au pentane. La solution pentanique concentrée et refroidie conduit à 6,65 g de $(Cl_2GeNMe)_3$; Rdt. 50%; F 140–145°C. Masse moléculaire par cryoscopie dans le benzène, trouvée: 519; calculée pour $(Cl_2GeNMe)_3$: 518. Analyse $C_3H_9N_3Ge_3Cl_6$ calc.: C 6,95, H 1,75, N 8,11, Cl 41,12; tr.: C 8,04, H 1,89, N 8,16, Cl 40,36%. RMN: δ_{NMe} 2,66 ppm (s) (C_6H_6) $(Cl_2GeNMe)_3$ 90%; δ_{NMe} 2,70 ppm (s) (C_6H_6) $(Cl_2GeNMe)_2$ 10%. Spectre de masse $(Cl_2GeNMe)_3$ *m/e:* $(Cl_2GeNMe)_3^+$ (M^+ 517), (−Cl 482), $(-Cl_2$ 447), (−Cl_2GeNMe 346);$(Cl_2GeNMe)_2^+$ (M^+ 346), (−Cl 309), $(-Cl_2$ 274), (−Cl_2GeNMe 173); $(Cl_2GeNMe)_2^+$ (M^+ 173), (−Cl 138), $(-Cl_2$ 103).
On observe en outre une scission parallèle: après départ du premier Cl, expulsion du fragment NMe selon: $(Cl_2GeNMe)_3^+$ (M^+ 517), (−Cl 482), (−NMe 453), (−ClGeNMe 346); $(Cl_2GeNMe)_2^+$ (M^+ 346), (−Cl 309), (−NMe 280), (−ClGeNMe 173); $(Cl_2GeNMe)^+$ (M^+ 173), (−Cl 138), (−NMe 109).
Dans certaines préparations, le résidu insoluble dans le pentane, repris au benzène, permet d'isoler de faibles quantités (~10%) d'un précipité blanc de $(Cl_2GeNMe)_4$; F 118–121°C. Masse moléculaire par cryoscopie dans le benzène, trouvée: 647; calculée pour $(Cl_2GeNMe)_4$: 690. Analyse $C_4H_{12}N_4Ge_4Cl_8$ calc.: C 6,95, H 1,75, N 8,11, Cl 41,12; tr.: C 7,10, H 1,88, N 7,98, Cl 41,01%. RMN δ_{NMe}: 2,66 ppm (s) (C_6H_6) même signal que $(Cl_2GeNMe)_3$ avec traces de $(Cl_2GeNMe)_2$ à 2,70 ppm (s). Spectre de masse $(Cl_2GeNMe)_4$ *m/e:* (M^+ 690); (−Cl 655), (−Cl 620), (−NMe 517) puis mêmes fragmentations que sur $(Cl_2GeNMe)_3$. Influence de la température sur $(Cl_2GeNMe)_n$ (*cf.* Tableau I).
Après 15 heures de chauffage à 120°C, dans C_6H_6, en tube scellé, le signal de $(Cl_2GeNMe)_2$ diminue notablement. Il n'y a pas de réapparition sensible après 48 h à 20°C (*cf.* Tableau I).

N-*Phényldichlorocyclogermazane* $(Cl_2GeNPh)_n$

Comme précédemment, 11,88 g (0,055 mole) de $GeCl_4$ réagissent avec le mélange: 5,15 (0,055 mole) d'aniline et 11,18 g (0,111 mole) de triéthylamine dans le benzène. Après 2 h de reflux et 20 h d'agitation à 20°C, la filtration à chaud ou l'extraction du mélange de poudre par C_6H_6 dans un Soxhlet conduit à 5,61 g de $(Cl_2GeNPh)_n$; Rdt. 60%; F 165–170°C. Masse moléculaire par ébulliométrie dans le benzène, trouvée: 487, calculée pour $(Cl_2GeNPh)_2$: 469. Analyse: $C_{12}H_{10}N_2Ge_2Cl_4$ calc.: C 30,70, H 2,14, N 5,96, Cl 30,25; tr.: C 31,18, H 2,16, N 5,70, Cl 29,35%. Spectre de masse *m/e:* $(Cl_2GeNPh)_3^+$ (M^+ 705), (−Cl 668), (−Cl_2 633), (−Cl_2GeNPh 470); $(Cl_2GeNPh)_2^+$ (M^+ 470), (−Cl 433), (−Cl_2 398), (−Cl_2GeNPh 235); $(Cl_2GeNPh)^+$ (M^+ 235), (−Cl 200), (−Cl_2 165).
On observe en outre deux fragmentations parallèles:

a) $(Cl_2GeNPh)_3^+$ (M^+ 705), (−Cl 668), (−NPh 577), (−ClGeNPh 470); $(Cl_2GeNPh)_2^+$ (M^+ 470), (−Cl 433), (−NPh 342), (−ClGeNPh 235); $(Cl_2GeNPh)^+$ (M^+ 235), (−Cl 200), (−NPh 109).
b) $(Cl_2GeNPh)_3^+$ (M^+ 705), (−Cl_2Ge 561), (−Cl 526), (−Cl_2 491).

Trimethyl-1,3,5 hexafluorocyclotrigermazane $(F_2GeNMe)_3$

Dans un ballon à 3 voies, muni d'un réfrigérant, sont placés 6,28 g (0,012 mole) de $(Cl_2GeNMe)_3$ dans 250 ml de THF. On ajoute en une fois 9,70 g (0,076 mole) d'AgF. La réaction est suivie par RMN. Le mélange est chauffé au reflux du THF jusqu'à disparition

Tableau III Réactivité des cyclogermazanes $(Me_2GeNMe)_3$, $(Cl_2GeNMe)_3$ *vis-à-vis de la diphénylnitrone.*

Germazane	Catalyseur	Temps	*T* (°C)	PhCH=N(O)Ph/ germazane	PhCH=NMe (%)
$(Me_2GeNMe)_3$	sans	5′	20	3/1	0
	»	15′	52	3/1	10
		45′	52	3/1	29
		1 h 45′	52	3/1	100
$(Cl_2GeNMe)_3$	»	2′	20	3/1	0
	»	60 h	20	3/1	54
	»	2′	20	3/1	0
	»	10′	53	3/1	18
	»	15′	53	3/1	39
	»	20′	53	3/1	61
	»				
	»	45′	53	3/1	73
	»	17 h	53	3/1	81
	»	1 h 30′	75	3/1	82
	»	4 h	80	3/1	82
$(Me_2GeNMe)_3$	HMPT	1′	20	3/1	0
	»	15′	20	3/1	36
	»	25′	20	3/1	36
	»	5′	53	3/1	59
	»	20′	53	3/1	100
$(Cl_2GeNMe)_3$	HMPT	1′	20	3/1	0
	»	10′	53	3/1	43
	»	15′	53	3/1	89
	»	20′	53	3/1	100

Tableau IV Action du benzaldéhyde sur les cyclogermazanes $(Cl_2GeNMe)_3$ et $(Me_2GeNMe)_3$.

Germazane	Catalyseur	Temps	T (°C)	PhCHO/ germazane	PhCH=NMe (%)
$(Me_2GeNMe)_3$	sans	5′	20	3/1	100
$(Cl_2GeNMe)_3$	sans	5′	20	3/1	79
	sans	2 h 30′	20	3/1	91
	sans	7 h	20	3/1	100

Tableau V Action de la diphénylnitrone sur les germazanes complexés ou non.

Germazane	Action de la nitrone à 20°C	Action de la nitrone à T°C	Produits formés
$(Cl_2GeNMe)_3$	15′ à 20°C 0% de réaction	15 mm à 53°C 39% de réaction	PhCH=NMe + $(Cl_2GeO)_3$ + PhN=NPh
$(Cl_2GeNMe)_3$, $Cr(CO)_5$	réaction instantanée ≃100%	–	PhCH=NMe + $(Cl_2GeO)_3$ + PhN=NPh
$(Et_3Ge)_2NMe$	pas de réaction	12 h à 120°C 0% de réaction	–
$(Et_3Ge)_2NMe$, $Cr(CO)_5$	2 h à 20°C 88% de réaction	–	PhCH=NMe + $(Et_3Ge)_2O$ + PhN=NPh

complète du signal Me de $(Cl_2GeNMe)_3$ (environ 6 h de chauffage). Le mélange brut est transvasé sous argon dans un appareil de Soxhlet pour une extraction continue (24 h) par du THF bouillant. Par refroidissement du solvant on récupère 1,04 g d'un précipité blanc infusible F > 300°C. RMN (DMSO) δ_{NMe} 2,40 ppm (s). Rdt. 20%. IR (nujol) Ge–N–Ge large bande 800–900 cm^{-1} diminue par hydrolyse à l'air. Analyse $C_3H_9N_3Ge_3F_6$ calc.: C 8,59, H 2,16, N 10,03, F 27,21; tr.: C 8,78, H 3,58, N 7,05, F 12,78%.

Le mauvais résultat des analyses peut s'expliquer par la très faible solubilité de $(F_2GeNMe)_3$ dans le THF. L'extraction continue entraîne vraisemblablement des impuretés chlorogermaniées de départ, expliquant les faibles pourcentages en fluor et en azote observés.

Etude de l'équilibre cyclogermazane ⇄ germa-imine. Influence des substituants halogènes

Catalyse par les bases de Lewis

Addition des nitrones PhCHN(O)Ph et PhCHN(O)*t*Bu. Les réaction sont faites dans les tubes RMN, la formation de la *N*-méthylbenzylimine est suivie par RMN et CPV. Les conditions expérimentales et les résultats obtenus sont consignés dans les Tableaux II et III. Dans le cas où R = Me et R′ = *t*Bu[5], la germaoxadiazolidine intermédiaire est suffisamment stable à 20°C pour être caractérisée par RMN dans le mélange réactionnel: δGeMe 0,43 ppm (s); δNMe 2,60 ppm (s); δ*t*Bu 1,30 ppm (s) (C_6D_6/TMS).

Addition de PhCHO. Les conditions expérimentales et les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau IV.

Catalyse par les acides de Lewis

Complexes germazanes–métaux carbonyles. Le métal carbonyle ($0{,}6 \cdot 10^{-3}$ mole) dans 10 ml de THF (sec et dégazé) est placé dans un tube de quartz. Après 1h30 d'irradiation, on fait barboter de l'azote dans la solution pour chasser le monoxyde de carbone formé. Le cyclogermazane $(Cl_2GeNR)_3$ ($0{,}2 \cdot 10^{-3}$ mole) ou le *N*-méthyl hexaéthyldigermazane ($0{,}6 \cdot 10^{-3}$ mole) est alors ajouté sous agitation. Le THF est remplacé par du pentane. La solution surnageante débarassée par filtration du métal carbonyle résiduel est laissée à −30°C pendant 18 h. Le précipité formé est isolé par filtration puis lavé au pentane. Les rendements sont de l'ordre de 30 à 50%. Tous les essais de recristallisation ou de mesure de point de fusion ont conduit à la décomposition des complexes. Des précipités semblables ont été obtenus par irradiation à 20°C pendant 2 h de mélanges germazane–métal hexacarbonyle au sein du THF.

Les spectres infrarouges des précipités en suspension dans le nujol ont été enrégistrés (ν cm^{-1}):

$(Cl_2GeNMe)_3 \cdot Cr(CO)_5$ (νGeNGe 860, νCO 1940, 1955, 1990, 2060); $(Cl_2GeNMe)_3 \cdot W(CO)_5$ (νGeNGe 855, νCO 1935, 1990, 2080); $(Et_3Ge)_2NMe \cdot Cr(CO)_5$ (νGeNGe 785, νCO 1930, 1985, 2060); $(Cl_2GeNPh)_3 \cdot Cr(CO)_5$ (νGeNGe 860, νCO 1940,1990, 2070); $(Cl_2GeNPh)_3 \cdot W(CO)_5$ (νGeNGe 860, νCO 1935, 1955, 1990, 2080). $(Cl_2GeNPh)_3 \cdot W(CO)_5$ est suffisamment stable pour être étudié en spectrométrie de masse: $(Cl_2GeNPh)_3 \cdot W(CO)_5^+$ (M^+ 1029) n'est pas observé, mais sont visibles les fragments suivants: (−Cl_2Ge 885), (−Ph 800), (−N 794); $(Cl_2GeNPh)_2 \cdot W(CO)_5^+$ (M^+ 794), (−Cl_2Ge 650), (−PhN 559); $(Cl_2GeNPh) \cdot W(CO)_5^+$ (M^+ 559), (−Cl 524), (−Cl 489), (−Ph 412).

Parallèlement à ces fragments sont observés les cyclogermazanes: $(Cl_2GeNPh)_3$ (M^+ 705), $(Cl_2GeNPh)_2$ (M^+ 470), (Cl_2GeNPh) (M^+ 255) et $W(CO)_5$ (M^+ 324).

Etude comparative de réactivité

Action de PhCH=N(O)Ph sur les germazanes et leurs complexes. Les réactions sont suivies sur des mélanges stoechiométriques. Les pourcentages de réaction sont calculés par l'intégration des signaux NMe en RMN. Les oxydes germaniés formés, sont caractérisés par IR: $(Cl_2GeO)_3$ ν_{GeOGe} 890 cm^{-1}, $(Et_3Ge)_2O$ ν_{GeOGe} 860 cm^{-1}. L'azobenzène est caractérisé par CPV.

References

[1] *G. Lacrampe, H. Lavayssière, M. Rivière-Baudet* et *J. Satgé*, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas **102**, 21 (1983).

[2] *M. Rivière-Baudet, P. Rivière, A. Castel, G. Lacrampe* et *J. Satgé*, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas **102**, 65 (1983).

[3] *P. Rivière, A. Cazes, A. Castel, M. Rivière-Baudet* et *J. Satgé*, J. Organomet. Chem. **155**, C 58 (1978).

[4] *W. Eisenhuth* et *J. R. Van Wazer*, Inorg. Nucl. Chem. Letters **3**, 349 (1967).

[5] *A. Khallaayoun*, Thèse de 3e cycle, Toulouse, 1985, n° 3188.

[6] *G. Lacrampe-Couloume*, Thèse de 3e cycle, Toulouse, 1980, n° 2325.

[7] *P. Rivière, M. Rivière-Baudet* et *J. Satgé*, «Germanium» in «Comprehensive Organometallic Chemistry», Pergamon Press, 1982, chap. 10, p. 399.
[8] *M. Lesbre, P. Mazerolles* et *J. Satgé*, «The Organic Compounds of Germanium», Wiley, London, 1971.
[9] *J. M. Dumas* et *M. Gomel*, Bull. Soc. Chim. Fr. 1885 (1974).
[10] *M. Rivière-Baudet* et *J. Satgé*, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas **89**, 1281 (1970).
[11] *M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sauger* et *R. C. Srivastava*, «Metal and Metalloid amids», Wiley, 1980.
[12] *M. Ahbala*, Thèse de 3e cycle, Toulouse, 1985, n° 3180.
[13] *A. Castel, P. Rivière, M. Ahbala* et *J. Satgé*, Vth International Conference on the Organometallic and Coordination Chemistry of Germanium, Tin and Lead, Padoue, Italie, 8–12 septembre 1986, C 8.