

Preliminary communication

**NOUVELLE VOIE D'ACCES AUX INTERMEDIAIRES A DOUBLE LIAISON
 $p\pi-p\pi$ GERMANIUM-AZOTE: REACTIONS DES GERMYLENES AVEC LE
 PHENYLNITRENE**

P. RIVIERE, A. CAZES, A. CASTEL, M. RIVIERE-BAUDET et J. SATGE

*Laboratoire de chimie des Organominéraux, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne,
 31077 Toulouse-cedex (France)*

(Reçu le 8 mai 1978)

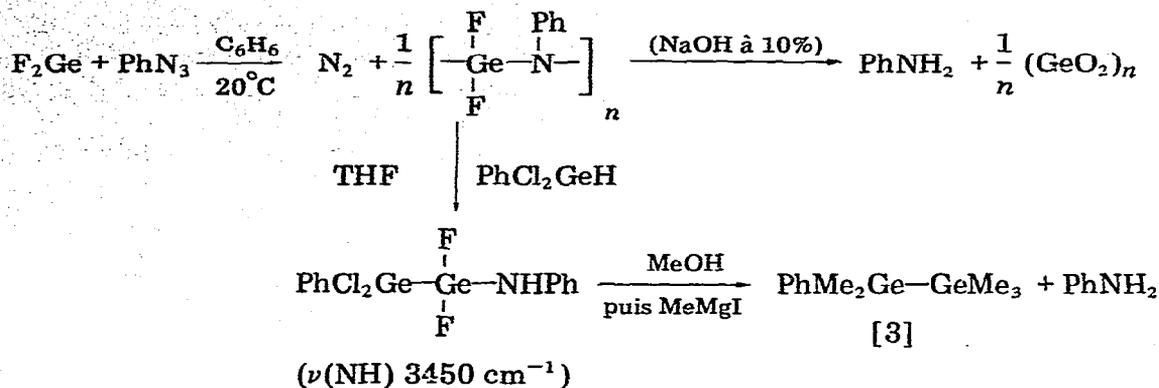
Summary

The formation of new $>Ge=N-$ intermediates and especially germainines $R_2Ge=NR'$ has been observed in the reaction of germylenes with phenyl azide (precursor of phenylnitrene). These transient derivatives lead, by polycondensation reactions, to the corresponding cyclic or linear germazanes $(\cong Ge-N<)_n$, and are characterized by insertion reactions into the germanium-nitrogen bond, cleavage and addition reaction with tetrahydrofuran, and pseudo-Wittig reactions with benzaldehyde. The latter produces the corresponding germoxanes via new $>Ge=O$ intermediates and phenyl benzaldimine.

Les germa-imines $R_2Ge=NR$, premières espèces à double liaison $p\pi-p\pi$ germanium-azote ont été caractérisées récemment [1] après décomposition par β -élimination de nouvelles germa-2 azétidines. Nous présentons dans cette note une voie d'accès originale aux espèces à double liaison $>Ge=N-$ qui sont obtenues dans l'interaction de germylènes et du phénylnitrène formé à partir de l'azoture de phényle.

Le difluorogermylène pur [2] réagit lentement en phase hétérogène (C_6H_6) sur l'azoture de phényle avec formation de germazanes polymères dont la structure a pu être définie par voie chimique (réaction d'hydrolyse basique et d'hydrogermylyse des liaisons $\cong Ge-N<$).

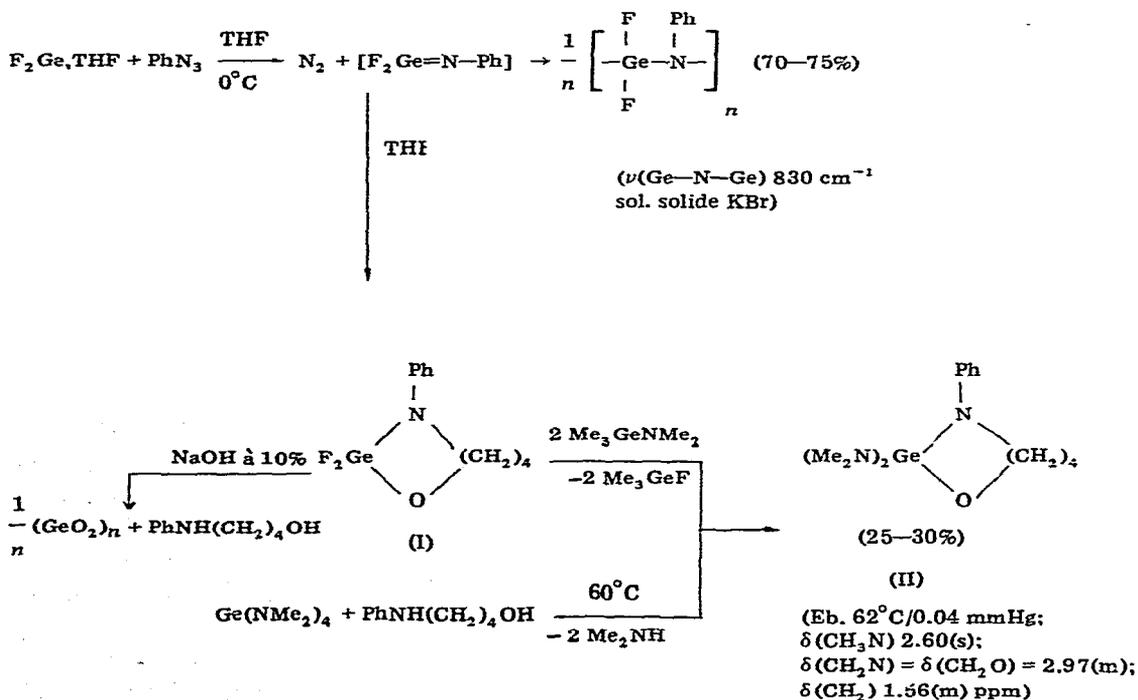
Par contre, le complexe F_2Ge, THF réagit rapidement avec l'azoture de phényle dans ce même solvant et conduit, après passage par un intermédiaire fortement coloré en rouge, au difluoro-2,2 phényl-3 germa-2 perhydro oxazépine-1,3 (I) et à des polymères à liaison $>Ge-N-$ de structure germazane (cf. Schéma 1).



Cette suite de réactions peut s'interpréter par passage par un intermédiaire $\text{F}_2\text{Ge}=\text{NPh}$ sous forme activée (zwitter-ion conjugué $\text{F}_2\text{Ge}^+-\overline{\text{N}}^--\text{Ph}$ ou biradical) puis ouverture du THF et formation du dérivé d'addition I.

Le produit I a été caractérisé par spectrographie et par ses produits d'hydrolyse basique (cf. Schéma 1). Peu stable, il a pu être transformé par réaction d'échange [4] avec $\text{Me}_3\text{GeNMe}_2$ en dérivé bis(diméthylamino) (II) correspondant qui a pu être isolé et totalement caractérisé. Le dérivé II a été synthétisé, par ailleurs, par réaction de cyclisation entre $\text{Ge}(\text{NMe}_2)_4$ et l'aminoalcool $\text{PhNH}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ (cf. Schéma 1).

Les intermédiaires à double liaison $\text{Ge}=\text{N}$ et en particulier $\text{F}_2\text{Ge}=\text{NPh}$ ont pu



SCHEMA 1

être également caractérisés par réaction d'addition sur la liaison Ge—N de la diméthyl (triméthylgermyl) amine. Ces réactions résumées sur le Schéma 2 (voie A) ont été étudiées après vérification de l'absence de toute réaction entre PhN_3 et la germylamine, même en présence de quantité catalytique de GeF_2 .

Une autre voie d'accès à l'adduit III pourrait être la formation préalable du germylène $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{Ge}$ (voie B).

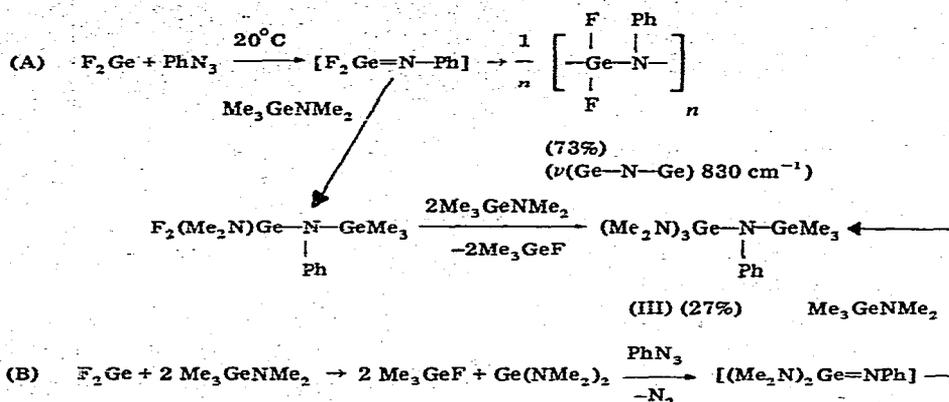
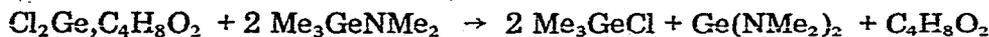
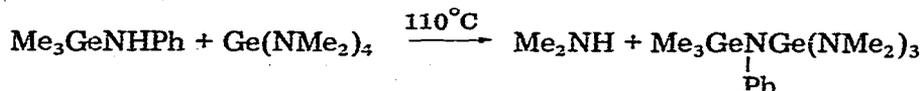


SCHÉMA 2

Il semble que la voie A intervienne cependant de façon prépondérante puisque le bis(diméthylamino)germylène (préparé à partir de GeCl_2 dioxanne) conduit au même adduit mais avec un rendement inférieur à celui observé ci-dessus:



L'adduit III a été synthétisé d'autre part, par réaction de transamination:



Le phénylchlorogermylène se montre beaucoup moins réactif vis à vis de l'azoture de phényle. La réaction observée vers 110°C conduit à des phénylchlorogermazanes instables qui se redistribuent sous effet thermique par échange Ge—N/Ge—Cl (cf. Schéma 3). Cependant, lorsque la réaction est effectuée en présence d'un excès de $\text{Me}_3\text{GeNMe}_2$, le phényl(diméthylamino)germylène PhGeNMe_2 [5], initialement formé par réaction d'échange Cl/NMe₂, conduit à l'intermédiaire $\text{Ph}(\text{Me}_2\text{N})\text{Ge}=\text{NPh}$ caractérisé par réaction d'insertion dans la liaison Ge—N de la germylamine. Le même adduit IV peut être isolé indépendamment par réaction de déchlorhydratation entre $\text{Ph}(\text{Me}_2\text{N})_2\text{GeCl}$ et Me_3GeNHPH en présence de triéthylamine (Schéma 3).

Les réactions des diphenyl- et dimésityl-germylènes (complexés avec la triéthylamine) [6] avec l'azoture de phényle ont été observées vers $140\text{--}150^\circ\text{C}$ accompagnées d'une appréciable polymérisation des germylènes en polygermanes.

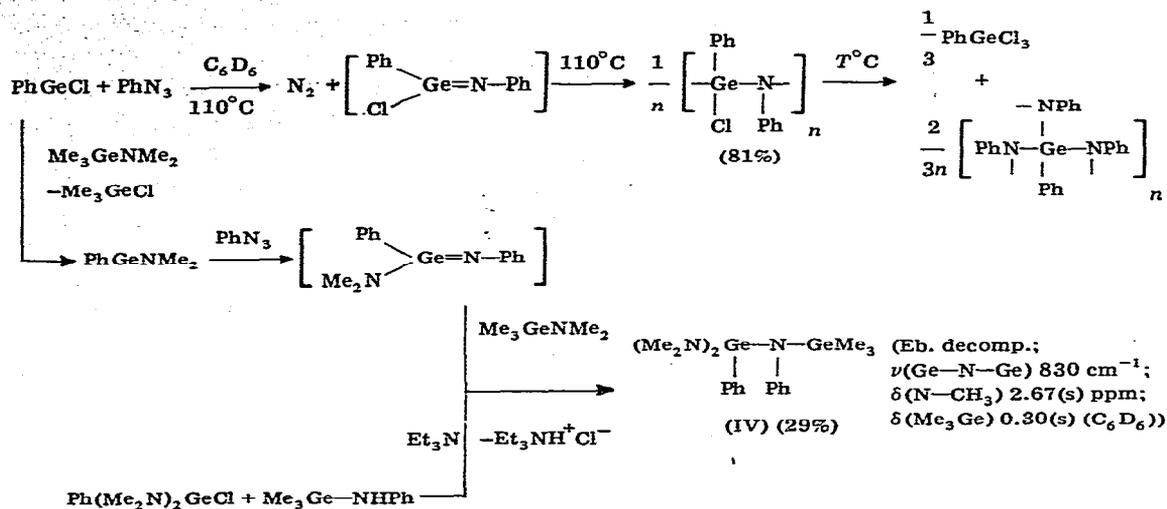
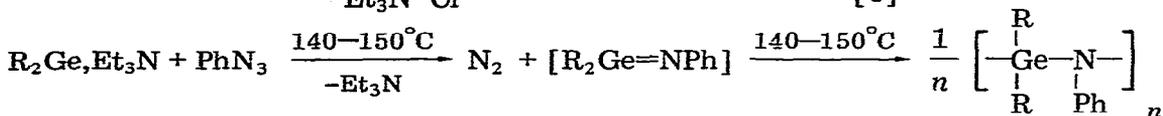
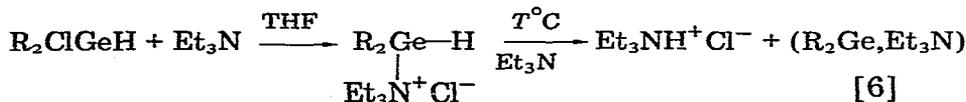


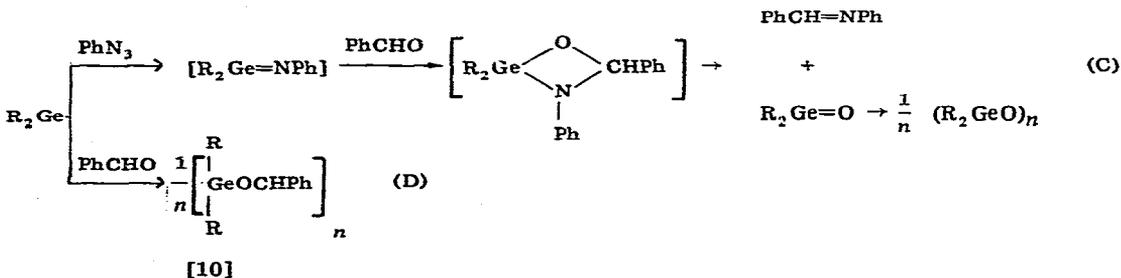
SCHÉMA 3

Elles conduisent cependant, partiellement, aux germazanes correspondants $(\text{R}_2\text{GeNPh})_n$ synthétisés par ailleurs dans l'action directe de PhNH_2 ou PhNLi_2 sur les diphenyl- et dimésityl-dichlorogermanes.



(R = Ph ($n = 2$) F 272°C; $\nu(\text{Ge-N-Ge}) 820 \text{ cm}^{-1}$)

(R = Mes; $\nu(\text{Ge-N-Ge}) 815 \text{ cm}^{-1}$; $\delta(o\text{-CH}_3) 2.42 \text{ ppm (s)}$; $\delta(p\text{-CH}_3) 2.10 \text{ ppm (s)}$)



SCHEMA 4

F_2Ge : (réaction à 20°C) D (81%), C (29%), $(\text{F}_2\text{GeO})_n$, $\nu(\text{Ge-O-Ge}) 910 \text{ cm}^{-1}$.

PhGeCl : (réaction à 110°C) D (3%), C (82%), $(\text{PhClGeO})_n$, $\nu(\text{Ge-O-Ge}) 895 \text{ cm}^{-1}$.

Ph_2Ge : (réaction à 140-150°C) D (0%), C (47%), (polymères E: 53%)

Mes_2Ge : (réaction à 140-150°C) D (0%), C (32%), (polymères F: 78%)

(E, F: $(\text{R}_2\text{Ge})_n + (\text{R}_2\text{GeO})_n + (\text{R}_2\text{GeNPh})_n$).

Les intermédiaires à double liaison $\text{Ge}=\text{N}$ donnent avec les dérivés carbonylés une réaction de type Wittig, déjà observée avec les sila-imines isologues [7-9] avec formation de germoxanes $(\text{R}_2\text{GeO})_n$ via les intermédiaires $(\text{R}_2\text{Ge}=\text{O})$ et de *N*-phénylbenzaldimine (Schéma 4, réaction C). On observe, dans cette réaction, une réactivité croissant dans l'ordre: $\text{Me}_2\text{Ge} < \text{Ph}_2\text{Ge} < \text{PhClGe} < \text{F}_2\text{Ge}$. Dans le cas des difluoro- et phénylchloro-germylènes, nous avons observé à côté de la réaction de condensation avec les nitrènes une réaction d'addition directe du germylène sur le groupement carbonyle [10] (réaction D).

Bibliographie

- 1 M. Rivière-Baudet, P. Rivière et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, sous presse.
- 2 E.L. Muetterties et J.E. Castle, *J. Inorg. Nuclear. Chem.*, 18 (1961) 148.
- 3 P. Rivière et J. Satgé, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 3221.
- 4 P. Rivière, M. Rivière-Baudet, C. Couret et J. Satgé, *Synth. Inorg. Metalorg. Chem.*, 4 (1974) 295.
- 5 P. Rivière, M. Rivière-Baudet et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, 96 (1975) C7.
- 6 P. Rivière, J. Satgé et A. Castel, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C*, 281 (1975) 835.
- 7 C.M. Golino, R.D. Bush, L.H. Sommer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 614.
- 8 D.R. Parker et L.H. Sommer, *J. Organometal. Chem.*, 110 (1976) C1.
- 9 D.R. Parker, Thèse Université de Californie 1976, Diss. Abstr. Int. B, 37 (1977) 4470.
- 10 P. Rivière, J. Satgé et A. Castel, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C*, 282 (1976) 971.