

### Preliminary communication

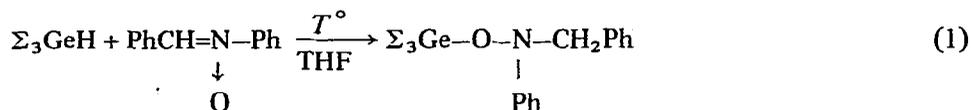
#### Addition - 1,3 d'hydrogermanes à l' $\alpha$ ,*N*-diphénylnitrone

J. SATGÉ, M. LESBRE, P. RIVIÈRE et S. RICHELME

*Laboratoire des Organométalliques, Université Paul Sabatier, 31 - Toulouse (France)*

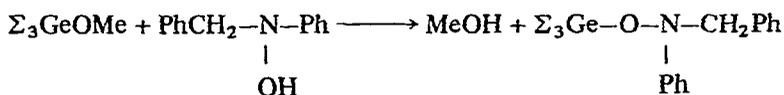
(Reçu le 31 Octobre 1971)

Sous simple effet thermique les triéthyl-, triphényl- et diphenylchloro-germanes se condensent sur l' $\alpha$ ,*N*-diphénylnitrone avec formation de *N*-benzyl *N*-phénylhydroxylamine *o*-germaniée.

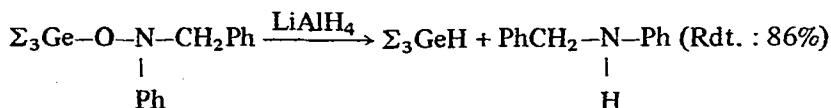


$\Sigma_3 = \text{Et}_3$	100° (3j)	Rdt. : 25%	$\delta(\text{CH}_2) = 4.76 \text{ ppm(s)}$
$\Sigma_3 = \text{Ph}_3$	80° (24h)	Rdt. : 40%	$\delta(\text{CH}_2) = 4.30 \text{ ppm(s)}$
$\Sigma_3 = \text{Ph}_2\text{Cl}$	60° (3h)	Rdt. $\sim$ quantitatif	$\delta(\text{CH}_2) = 4.35 \text{ ppm(s)}$

Les hydroxylamines *o*-germaniées obtenues sont des liquides stables à la température ambiante mais qui se décomposent à la distillation. Elles ont également pu être isolées par réaction de transalcoxylation à partir de la *N*-phényl-*N*-benzyl hydroxylamine et des méthoxygermanes correspondants.



Leur réduction par  $\text{LiAlH}_4$  au sein du THF conduit aux hydrogermanes correspondants et à la phénylbenzylamine:



Nous avons observé que les réactions (1) d'addition 1,3 sont favorisées par des quantités catalytiques d'azobis(isobutyronitrile) et sont, par contre inhibées en présence de 'galvinoxyl'.

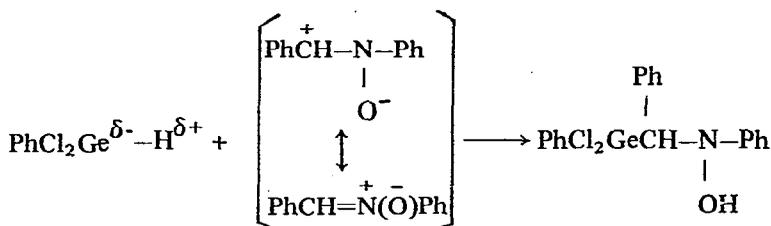
Nous pouvons envisager de ce fait un mécanisme d'addition radicalaire. Les additions radicalaires 1,3 sur les nitrones sont maintenant bien connues. Dans les réactions de l' $\alpha,N$ -diphénylnitronne<sup>1,2</sup> ou de diverses aldonitrones<sup>3-5</sup> avec les radicaux libres, la formation d'hydroxylamines trisubstituées ou de radicaux nitroxydes stables est signalée. Les auteurs en concluent que dans les additions radicalaires 1,3 sur les nitrones, les radicaux libres se fixent en premier lieu sur le carbone en  $\alpha$  (avec formation du radical nitroxyde) et ensuite sur l'atome d'oxygène de la nitronne<sup>5</sup>.

Par analogie avec ces résultats, on peut penser que la rupture homolytique de la liaison Ge-H est suivie par la fixation du radical H $\cdot$  sur le carbone en  $\alpha$  avec passage par le radical nitroxyde et fixation du radical germanié sur l'oxygène de la nitronne. Le mécanisme de cette réaction doit être confirmé par de prochaines études spectrographiques de résonance paramagnétique électronique.

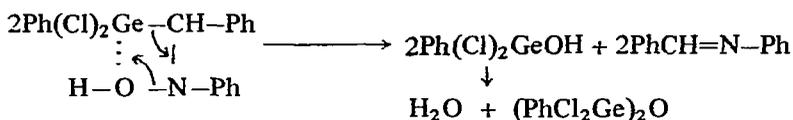
Ces additions radicalaires d'hydrogermanes semblent être facilitées par la rupture homolytique facile de la liaison germanium-hydrogène, en particulier dans le cas du triphénylgermane et du diphenylchlorogermane<sup>6</sup>.

Les nitrones sont aussi bien connues comme substrats dipolaires 1,3<sup>7</sup> et le phényldichlorogermane à polarité Ge $\delta^-$ -H $\delta^+$  accusée<sup>6</sup> conduit à une addition dipolaire 1,3 avec formation de *N*-phényl *N*-[(phényldichlorogermyle)phénylméthyl] hydroxylamine.

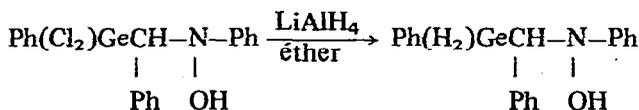
La réaction très exothermique doit être réalisée vers 0° au sein du THF; elle n'est pas inhibée par la présence de galvinoxyl.



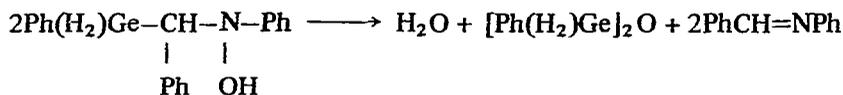
Cette hydroxylamine *C*-germaniée ( $\nu$  (OH) 3400 cm $^{-1}$ ,  $\delta$ (CH) 5.37 ppm(s)) peu stable se décompose rapidement avec formation de benzylidèneaniline et d'oxyde de phényldichlorogermanium.



La réduction *in-situ* du mélange réactionnel conduit d'abord à la *N*-[(phényldihydrogermyle)phénylméthyl] *N*-phénylhydroxylamine.

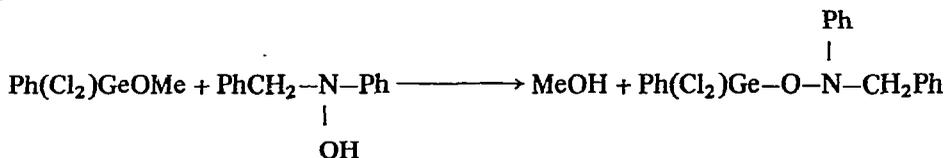


Cette hydroxylamine peu stable se décompose suivant le même schéma que précédemment.



En présence d'un très gros excès de  $\text{LiAlH}_4$  (rapport molaire 1/10), la réduction complète de l'hydrogermoxane et de la benzyldéneaniline conduit au phénylgermane  $\text{PhGeH}_3$  et à la phénylbenzylamine.

La *N*-phényl-*N*-benzylhydroxylamine *o*-germaniée a pu être obtenue facilement par réaction de transalcoxylation.



( $\delta(\text{CH}_2)$  4.30 ppm)

L'absence de cette hydroxylamine *o*-germaniée dans les produits de la réaction directe du phényldichlorogermane sur l' $\alpha$ ,*N*-diphénylnitronne semble exclure dans ce cas un mécanisme d'addition radicalaire suivant l'équation (1). Cette étude est actuellement développée à partir de nitrones de structures variées.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. Iwamura et N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 40 (1967) 702; 43 (1970) 856.
- 2 B.G. Ershov et I.E. Makarov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1969) 2296.
- 3 E.G. Janzen et B.J. Blackburn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 5909.
- 4 B.I. Shapiro, S.D. Stavrova et I.P. Chikhacheva, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 195 (1970) 104.
- 5 M. Iwamura et N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 40 (1967) 703; 43 (1970) 860.
- 6 P. Riviere, *Thèse Toulouse* (1971)
- 7 R. Huisgen, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 604, 741.

*J. Organometal. Chem.*, 34 (1972)