

Preliminary communication

GERMA-2 AZETIDINES: PRECURSEURS DES PREMIERES  
 GERMAIMINES

M. RIVIÈRE-BAUDET, P. RIVIÈRE et J. SATGÉ

*Laboratoire de chimie des organominéraux, Université Paul Sabatier, 31077 Toulouse-  
 cedex (France)*

(Reçu le 28 mars 1978)

Summary

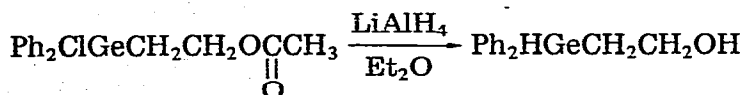
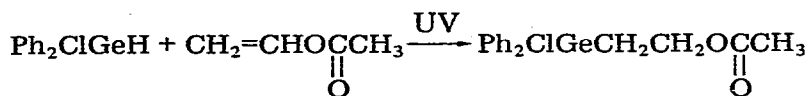
*N*-Methyl-2,2-diphenyl-2-germyl azetidine was prepared by the reaction of  $\text{MeNLi}_2$  or  $\text{MeNH}_2$  and 1-chloro-2-diphenylchlorogermylethane.

The germylazetidine leads, through a  $\beta$ -elimination process, to the corresponding germainine which has been characterized by insertion reactions into the Ge—N bond of both the germylazetidine and dimethyl(triethylgermyl)amine.

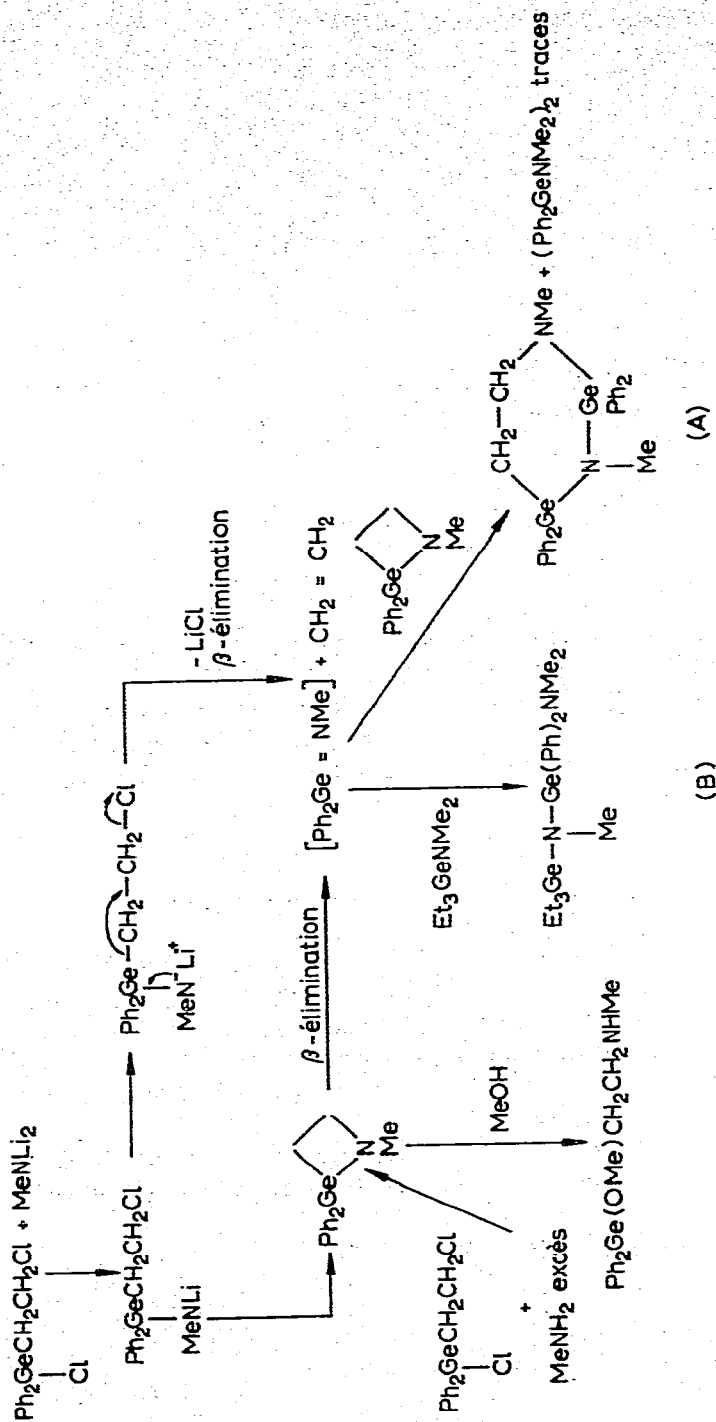
Les silaimines  $\text{R}_2\text{Si}=\text{NR}$ , premières espèces à double liaison  $p\pi-p\pi$  silicium—azote, ont été décrites et caractérisées récemment. Elles sont générées essentiellement à partir de réactions d'intermédiaires  $\text{R}_2\text{Si}=\text{CH}_2$  sur les imines [1] ou par photolyse [2,3] ou thermolyse [3,4] d'azoture siliciés  $\text{R}_3\text{SiN}_3$ , ainsi que par thermolyse de cyclotétrasilazanes [3].

Nous présentons dans cette note la mise en évidence et la caractérisation des premières germainines  $\text{Ph}_2\text{Ge}=\text{NMe}$  qui se forment par  $\beta$ -élimination à partir de nouvelles azétidines germaniées.

La synthèse de ces hétérocycles a pu être menée à bien à partir du chloro-1 diphenylchlorogermyl-2 éthane obtenu par la suite des réactions ci-dessous:



(Continué sur la page C26)

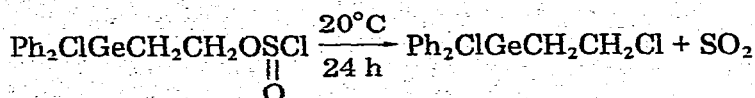
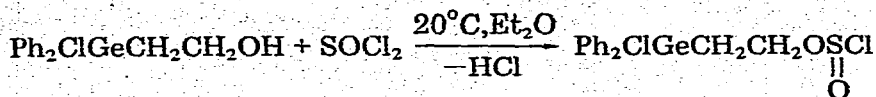


SCHEMA 1

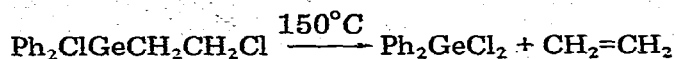
TABLEAU 1

	Eb (°C/mmHg)	$n_D^{20}$	IR (cm <sup>-1</sup> )	RMN (δ, ppm)
Ph <sub>2</sub> HGeCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	130/2 X 10 <sup>-2</sup>	1,5848	ν(Ge-H) 2060 ν(OH) 3320	δ(OH <sub>2</sub> ) 1.58(t,d); δ(OCH <sub>2</sub> ) 3,67(t) (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) δ(GeH) 5,20(t); J(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) 7 Hz, J(HGeCH <sub>2</sub> ) 3 Hz
Ph <sub>2</sub> ClGeCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	145/2 X 10 <sup>-2</sup>		ν(OH) 3370	δ(OH <sub>2</sub> ) 1,83(t); δ(OCH <sub>2</sub> ) 3,80(t) (CCl <sub>4</sub> ); J(OH,CH <sub>2</sub> ) 7 Hz

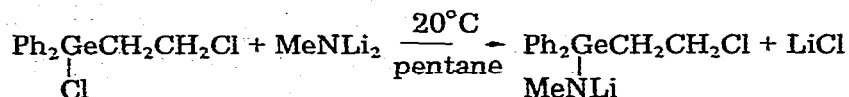
$\text{Ph}_2\text{ClGeCH}_2\text{CH}_2\text{O-SOCl}$					$\delta(\text{CH}_2)$ 2.10(m); $\delta(\text{O-CH}_2)$ 4.75(m) ( $\text{CCl}_4$ )
$\text{Ph}_2\text{ClGeCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$125/9 \times 10^{-3}$	1,5976			$\delta(\text{CH}_2)$ 2.08(m); $\delta(\text{CH}_2\text{Cl})$ 3.73(m) ( $\text{CCl}_4$ )
$\text{Ph}_2\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ NHMe					$\delta(\text{NMe})$ 2.41(s); $\delta(\text{CH}_2\text{Ge})$ 1.90(m); $\delta(\text{CH}_2\text{Cl})$ 2.71(m) ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )
	decomp.				$\delta(\text{NMe})$ 2.53(s); $\delta(\text{CH}_2\text{Ge})$ 2.1(m); $\delta(\text{CH}_2\text{N})$ 3.05(m) ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )
$\text{Ph}_2\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{NHMe}$ OMe	135/0.15	1,5864	$\nu(\text{NH})$ 3300		$\delta(\text{OMe})$ 3.63(s); $\delta(\text{NMe})$ 2.08(s); $\delta(\text{CH}_2\text{N})$ 2.67(m); $\delta(\text{CH}_2\text{Ge})$ 1.54(m) ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )
	145/0.15	1,6272	$\nu(\text{Ge-N-Ge})$ 835		$\delta(\text{GeN(Me)Ge})$ 2.76(s); $\delta(\text{CH}_2\text{N(Me)Ge})$ 2.60(s); $\delta(\text{GeCH}_2)$ 1.63(m); $\delta(\text{CH}_2\text{N})$ 3.37(m) ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )
$\text{Et}_2\text{GeN}(\text{Ge}(\text{Ph})_2)\text{NMe}_2$ (B) Me	168/0.27		$\nu(\text{Ge-N-Ge})$ 800		$\delta(\text{NMe}_2)$ 2.38(s); $\delta(\text{NMe})$ 2.43(s) ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )
	F: 178-180°C		$\nu(\text{Ge-N-Ge})$ 845 pastille KBr		$\delta(\text{NMe})$ 2.71(s) ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )



Le chloro-1 diphénylchlorogermyle-2 éthane présente une stabilité particulière dans la série des chlorures d'alcoyle  $\alpha$ -germaniés. Il est stable jusqu'à  $130^\circ\text{C}$  et se décompose lentement à partir de  $140$ – $150^\circ\text{C}$  par  $\beta$ -élimination avec libération d'éthylène, suivant un mécanisme observé généralement à plus basse température dans de nombreux dérivés de structure analogue [5].

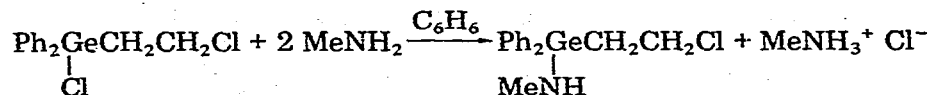


Le chloro-1 diphénylchlorogermyle-2 éthane traité par l'aminodilithien de la méthylamine  $\text{MeNLi}_2$  suivant la méthode de synthèse des cycles homologues à cinq chaînons [6], conduit dans une première étape par substitution du chlore lié au germanium au germyleaminolithien correspondant:



La réaction suivie par RMN à partir du signal  $\delta(\text{CH}_2\text{-Cl})$  3.67(m) nous a permis de noter dans un premier temps l'absence de  $\beta$ -élimination; puis, après addition de la quantité stoechiométrique de  $\text{MeNLi}_2$  (et au reflux du pentane), l'élimination progressive de  $\text{LiCl}$  conduit à 60–70% de cyclisation et 30–40% de  $\beta$ -élimination (déterminée par RMN à partir du signal  $\text{C}_2\text{H}_4$ ); l'éthylène pouvant provenir de l'intermédiaire réactionnel (cf. Schéma 1) ou de la germa-azétidine formée.

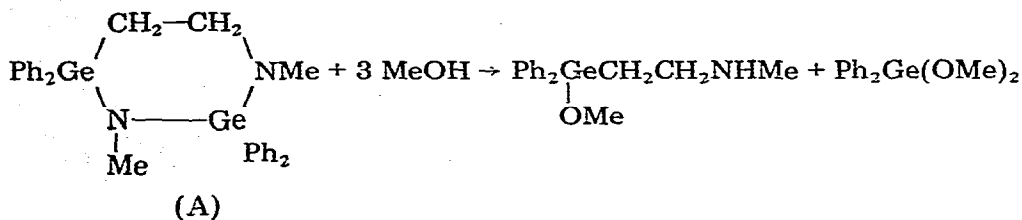
Dans l'action directe de la méthylamine sur le chloro-1 diphényl chlorogermyle-2 éthane, nous avons observé à température ambiante la formation quasi exclusive de chloro-1 diphényl(méthylamino)germyle-2 éthane:



La déchlorhydratation de ce dernier par un excès de méthylamine (ou par la triéthylamine) à  $40$ – $50^\circ\text{C}$  conduit presque exclusivement à la formation de la diphénylgerma-2 *N*-méthylazétidine caractérisée par RMN et réaction de méthanolyse (cf. Schéma 1).

Contrairement au cas des germaoxétannes qui se dimérisent dès la température ordinaire en dioxocannes digermaniés [7,8], nous n'avons observé aucune dimérisation de l'azétidine germaniée. Par contre, sous effet thermique (essai de distillation), on note la réaction de  $\beta$ -élimination qui conduit à l'éthylène et à la germaine intermédiaire. Celle-ci dès sa formation s'insère dans la liaison  $\text{Ge-N}$  de l'azétidine, présente dans le milieu, pour conduire à

la diméthyl-1,3 tétraphényl-2,2,4,4 digerma-2,4 diazine-1,3 stable, isolée après distillation et caractérisée par méthanolyse:



La germamine transitoirement formée a pu également être caractérisée par insertion dans la liaison germanium—azote de la (triéthylgermyl)diméthylamine introduite en excès dans le milieu réactionnel, par rapport à l'azétidine de départ. On note simultanément la formation du dérivé d'insertion  $\text{Et}_3\text{GeN}(\text{Me})\text{Ge}(\text{Ph})_2\text{NMe}_2$  (B) et de la diazine digermaniée (A) (cf. Schéma 1) dans les proportions relatives 19 et 81%.

Nous avons également pu caractériser dans le milieu le *N,N'*-diméthyl tétraphényl cyclodigermazane, produit de dimérisation de la germamine intermédiaire. Ce même germazane a pu être synthétisé par ailleurs dans l'action de  $\text{MeNH}_2$  sur  $\text{Ph}_2\text{GeCl}_2$  (solvant THF).

Les composés isolés et leurs principales physico-chimiques caractéristiques sont rassemblés dans le Tableau 1.

## Bibliographie

- 1 C.M. Golino, R.D. Bush et L.H. Sommer, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1974) 614.
- 2 D.R. Parker et L.H. Sommer, J. Amer. Chem. Soc., 98 (1976) 618.
- 3 D.R. Parker, Thèse Université de Californie, 1976, Diss. Abstr. int. B, 37 (1977) 4470.
- 4 D.R. Parker et L.H. Sommer, J. Organometal. Chem., 110 (1976) C1.
- 5 V.F. Mironov et T.K. Gar, Composés organiques du germanium, Moscou, 1967.
- 6 M. Rivière-Baudet, P. Rivière, J. Satgé et G. Lacrampe, résultats non publiés.
- 7 M. Massol, D. Mesnard, J. Barrau et J. Satgé, C.R. Acad. Sci (Paris) ser. C, 272 (1971) 2081.
- 8 J. Barrau, M. Massol, D. Mesnard et J. Satgé, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 92 (1973) 321.