

Preliminary communication

***N*-Mésityl dimésitylgerma-imine**

M. Rivière-Baudet, J. Satgé et A. Morère

Laboratoire de Chimie des Organominéraux, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse-Cedex (France)

(Received January 5th, 1990)

Abstract

N-Mesityldimesitylgermainimine (**1**) which is obtained by photolysis of trimesitylgermylazide has also been detected in the reaction of dimesitylgermylene with mesitylazide. **1** was characterized at room temperature by its pseudo-Wittig reaction with benzaldehyde or diphenylnitron PhCH=N(O)Ph. In the presence of trimethylamine, **1** behaves like a monomer which is probably stabilized in solution by association with the nucleophile.

Nous avons récemment montré que la photolyse de l'azoture de trimésitylgermanium conduit à la *N*-mésityl dimésitylgerma-imine en même temps qu'à une amine cyclique isomère [1]. La réaction se fait avec départ d'azote à partir de l'état excité de Mes₃GeN₃^{*} et probablement par passage par un germylnitrène (signal complexe en RPE $g = 2.0142$). Le réarrangement de Curtius conduit à la germa-imine **1**. La formation de l'amine cyclique isomère **2** peut s'expliquer par l'insertion homolytique germylnitrène dans la liaison C–H d'un groupement méthyle en *ortho* (Schéma 1).

Ces résultats viennent d'être confirmés par les travaux de Tsumuraya et Ando [2] et sont tout à fait comparables à ceux obtenus en chimie du silicium [3].

La formation de Mes₂GeCl₂ lorsque l'on traite le mélange réactionnel par HCl après la fin de l'irradiation confirme le réarrangement de Curtius. En spectrométrie de masse, nous n'avons jamais observé de signaux caractéristiques de cyclodigermanes habituellement formés par dimérisation préférentielle des germa-imines relativement encombrées [4] et pour lesquels des fragments digermaniés sont toujours observés en spectrométrie de masse [5]. Les ions les plus lourds sont M^+ 445 (**1** ou **2**) et ($M^+ - H$) 444; il semble que la germa-imine formée ne se dimérise pas. Ce dimère n'a pas pu être isolé par ailleurs, même par les méthodes de synthèse des cyclodigermanes encombrés [5b].

La germa-imine a été caractérisée spectroscopiquement à basse température par son absorption en UV [2]. Nous avons pu pour notre part la caractériser chimique-

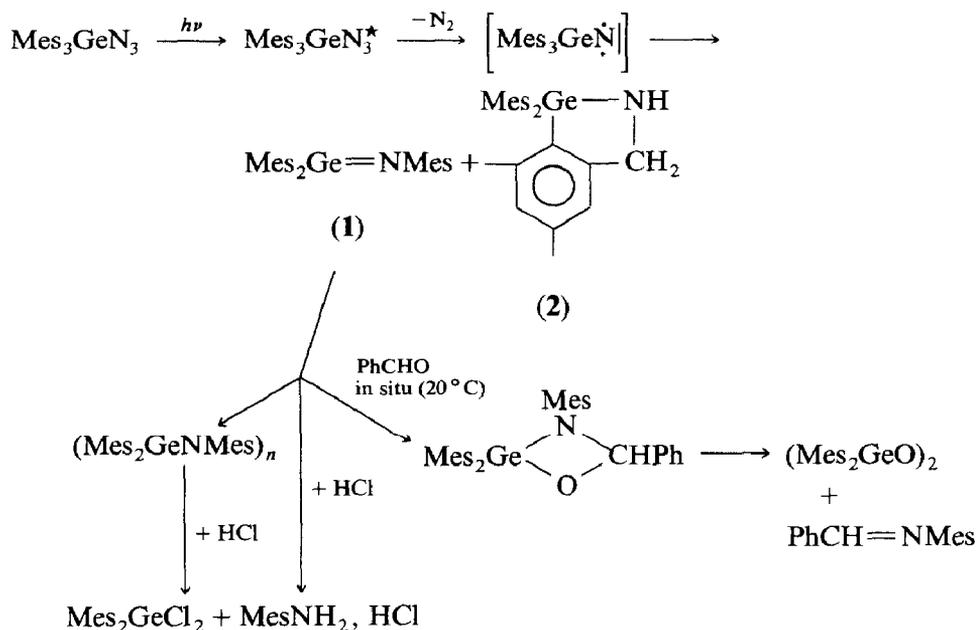
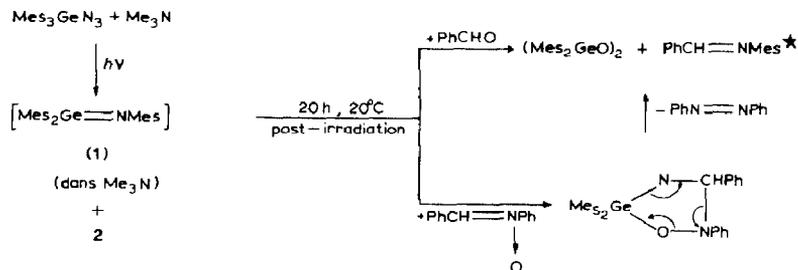


Schéma 1

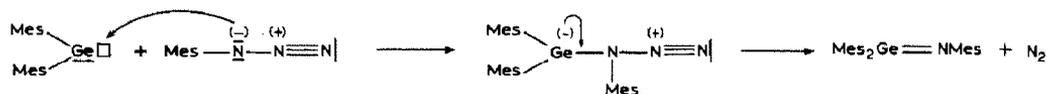
ment in situ au cours de la photolyse par sa réaction de pseudo-Wittig avec le benzaldéhyde, après avoir vérifié que celui-ci est sans action sur l'azoture de trimésitylgermanium en l'absence d'irradiation dans les mêmes conditions opératoires.

Si le benzaldéhyde est ajouté après la fin de l'irradiation, il n'y a pas de formation de *N*-mésityl benzylimine à 20 °C. La germa-imine libre ne persiste donc pas en solution dans le benzène ou le cyclohexane. Il semble qu'elle conduise à des oligomères non détectés en spectrométrie de masse, $(\text{Mes}_2\text{GeNMes})_n$ ($n > 2$) comme en témoigne l'obtention de $\text{Mes}_2\text{GeCl}_2$ après traitement chlorhydrique du mélange réactionnel.

Certains auteurs ayant observé une stabilisation de sila- ou de germa-imines en présence d'amines tertiaires (R_3N) [6,7], nous avons réalisé la réaction de photolyse (Schéma 1) en présence d'un excès de triméthylamine (Schéma 2). Dans ces conditions, nous observons après arrêt de la photolyse et à 20 °C, une réaction positive de pseudo-Wittig, caractéristique de la persistance de la germa-imine dans le milieu. La diphenylnitrone conduit également à 20 °C à la réaction caractéristique des germa-imines [8] (Schéma 2).

Schéma 2. ★ Rdt. = 30% par rapport à la quantité de Mes_3GeN consommée.

Nous avons tenté d'obtenir la même germa-imine par l'interaction germylène/azoture [9,10]: le dimésitylgermylène et l'azoture de mésityle [11*] pouvant conduire à la même germa-imine selon l'équation:



La première source de germylène utilisée est la photolyse de l'hexamésityltrigermane [12]. Nous avons vérifié (Schéma 3) par la réaction de cycloaddition sur la di-*t*-butylorthoquinone [13] que la formation du dimésitylgermylène était effective (~ 80%) dans nos conditions opératoires. La formation d'une digermadioxine (~ 20%) caractérisée dans la solution pourrait impliquer une réaction de cycloaddition (2 + 4) du digermène sur l'orthoquinone.

Le germylène ainsi généré par photolyse et en présence de MesN₃ conduit bien à la germa-imine attendue (Schéma 4). Nous avons pu en effet observer dans cette réaction la formation du tétrazène obtenu par addition de la germa-imine en 1-3 sur l'azoture de mésityle, conformément à la réaction observée par Wiberg et al. pour le "stockage" des sila- ou des germa-imines [6] et très récemment par Meller et al. [10] pour des germa-imines plus encombrées. Ce tétrazène a pu être caractérisé par spectrométrie de masse (M^+ 606).

Le digermène formé parallèlement au cours de la photolyse de (Mes₂Ge)₃ [12] conduit à une azadigermiridine Mes₂Ge(NMes)GeMes₂ caractérisée également en spectrométrie de masse. Celle-ci se décompose vraisemblablement, conformément aux résultats d'Ando et al. [14] dans les réactions analogues d'arylgermylènes avec l'azoture de phényle, pour conduire à la même germa-imine également observée par spectrométrie de masse (M^+ 445).

Nous avons également caractérisé dans la réaction la formation d'un faible pourcentage de mésitylamine et d'azomésitylène provenant de la photolyse de MesN₃.

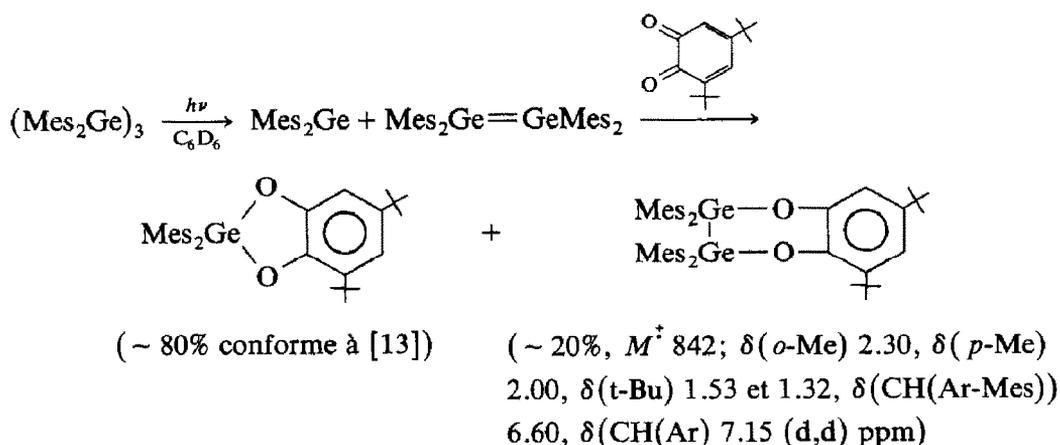


Schéma 3

* Les numéros de référence pourvus d'un astérisque réfèrent aux notes explicatives dans la liste bibliographique.

References

- 1 M. Rivière-Baudet, J. Satgé et K. Rauzy, EUCHEM Conference on Phosphorus, Silicon, Boron and Related Elements in low coordinated states (PSIBLOCS), Paris-Palaiseau, 22–26 août 1988.
- 2 T. Tsumuraya et W. Ando, Chem. Lett., (1989) 1043.
- 3 (a) S.S. Zigler, R. West et J. Michl, Chem. Lett., (1986) 1025; (b) S.S. Zigler, L.M. Johnson and R. West, J. Organomet. Chem., 341 (1988) 187.
- 4 (a) G. Lacrampe, H. Lavayssière, M. Rivière-Baudet et J. Satgé, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 102 (1983) 21; (b) M. Rivière-Baudet, P. Rivière et J. Satgé, J. Organomet. Chem., 154 (1978) C23.
- 5 (a) M. Rivière-Baudet, A. Khallaayoun et J. Satgé, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 107 (1988) 152; (b) M. Rivière-Baudet, A. Khallaayoun, A. Morère Synth. Inorg. Metalorg. Chem., sous presse.
- 6 (a) N. Wiberg, P. Karampatses et C.K. Kim, Chem. Ber., 120 (1987) 1213; (b) N. Wiberg, G. Preiner, P. Karampatses, C.K. Kim et S. Schurz, Chem. Ber., 120 (1987) 1357.
- 7 (a) N. Wiberg et K. Schurz, Chem. Ber., 121 (1988) 581; (b) N. Wiberg et K. Schurz, J. Organomet. Chem., 341 (1988) 145.
- 8 M. Rivière-Baudet, P. Rivière, A. Castel, G. Lacrampe et J. Satgé, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 102 (1983) 65.
- 9 P. Rivière, A. Cazes, A. Castel, M. Rivière-Baudet et J. Satgé, J. Organomet. Chem., 155 (1978) C58.
- 10 J. Pfeiffer, W. Maringgele, M. Noltemeyer et A. Meller, Chem. Ber., 122 (1989) 245.
- 11 MesN_3 : liquide orangé, Eb. $42^\circ\text{C}/0.2\text{ mmHg}$; RMN: $\delta(\text{ppm})$ (C_6D_6) *o*-Me: 2.11 (s); *p*-Me: 1.98 (s) CH_{ar} : 6.44 (s); Masse: M^+ 161, ($-\text{N}_2$) 133; ($-\text{N}$) 119; ($M^+ - \text{N}_2$, $-\text{Me}$) 118; préparé selon la méthode utilisée pour ArN_3 par P.A.S. Smith et B.B. Brown, J. Am. Chem. Soc., 73 (1951) 2488 (procedure A).
- 12 (a) W. Ando et T. Tsumuraya, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1987) 1514; (b) T. Tsumuraya, S. Sato et W. Ando, Organometallics, 7 (1988) 2015.
- 13 P. Rivière, A. Castel, J. Satgé et D. Guyot, J. Organomet. Chem., 315 (1986) 157.
- 14 W. Ando et T. Tsumuraya, Organometallics, 7 (1988) 1882.
- 15 P. Rivière, A. Castel, D. Guyot et J. Satgé, J. Organomet. Chem., 290 (1985) C15.
- 16 C. Couret, J. Escudié, J. Satgé et M. Lazraq, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 4411.