

JOM 23015

Etude comparative des réactions par transfert monoélectronique entre les germylamines primaires, secondaires et tertiaires et la 3,5-di-tert-butylorthoquinone

Monique Riviere-Baudet, Alain Morere et Abdelhay Khallaayoun

Laboratoire de Chimie des Organominéraux, URA n° 477 du CNRS, Université Paul Sabatier, 31062 Toulouse Cedex (France)

(Reçu le 6 mars 1992; révisé le 18 mai 1992)

Abstract

Several germylamines were treated with 3,5-di-*t*-butylorthoquinone (1). Competitive 1,2 and 1,4 additions resulted using the tertiary amine $\text{Et}_3\text{GeNPh}_2$. The thermally unstable 1,4 adduct gives 2,2-dialkyl-4,5-(6,8-di-*t*-butyl)benzo-2-germa-1,3-dioxolanne. The 1,2 adduct leads *via* intermolecular redistribution to bis(triethylgermyl)oxide ($(\text{Et}_3\text{Ge})_2\text{O}$), and a mineral with partial regeneration of the initial quinone. These reactions seem to proceed solely *via* a mono-electron transfer mechanism; the aminyl radical $\text{Ph}_2\text{N}^\cdot$ and the transitory *o*-semiquinonic germylated radical formed in the reaction have been characterized by ESR spectroscopy. The *o*-semiquinonic radical then gives *O*-germyl-3,5-di-*t*-butylcatechol by hydrogen abstraction. As ethylene and isobutene have been characterized, these hydrogen abstractions occur from ethyl groups linked to germanium and from *t*-butyl groups belonging to the organic moieties. In the reaction of the secondary amine $\text{Et}_3\text{GeN(H)Ph}$, a germylaminyl radical is mainly formed instead of an *o*-semiquinonic germylated radical, which can explain the lesser amount of germadioxolanne obtained. The quinone 1 is partially transformed in *o*-diphenol under the action of $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$. No germylated adducts are observed. Aminyl radicals characterized in several reactions between germylamines and 1 were also obtained *via* mono-electronic transfer between lithium amides and tri-*t*-butylnitrosobenzene (BNB), thus providing a new, useful method for obtaining such species.

Résumé

Diverses germylamines ont été confrontées à la 3,5 di-*t*-butylorthoquinone (1). Dans le cas de la germylamine tertiaire $\text{Et}_3\text{GeNPh}_2$ une compétition entre réaction d'addition 1,2 and 1,4 est mise en évidence. L'adduit 1,4 thermiquement peu stable conduit au 2,2-dialkyl 4,5-(6,8-di-*t*-butyl)benzo 2-germa 1,3-dioxolanne. Le dérivé d'addition 1,2 subit une réaction de redistribution intermoléculaire conduisant à l'oxyde digermanié $(\text{Et}_3\text{Ge})_2\text{O}$ et à un aminal avec régénération d'une partie de la quinone initiale (1). Ces réactions semblent procéder principalement selon un mécanisme par transfert monoélectronique mis en évidence par RPE à partir du radical aminyle $\text{Ph}_2\text{N}^\cdot$ et de l'espèce transitoire *o*-semiquinonique germaniée impliquée dans ce processus réactionnel. Le radical *o*-semiquinonique conduit par une réaction secondaire d'abstraction d'hydrogène, à un *O*-germyl 3,5-di-*t*-butylcatéchol. La détection d'éthylène et d'isobutène dans le milieu montre que ces réactions d'abstraction d'hydrogène se font au dépend des groupements éthyles portés par le germanium et également des *t*-butyles du substrat organique. Dans la réaction de la *N*-phényl-*N*-triéthyl germylamine avec la quinone (1), la formation prépondérante du radical germylaminyle au lieu du radical *o*-semiquinonique germanié explique la plus faible proportion de germadioxolanne formée. La quinone (1) est enfin partiellement transformée en *o*-diphénol sous l'action de $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$ mais aucun adduit germanié n'a été observé. Les radicaux aminyles caractérisés dans certaines des réactions de germylamines avec la quinone 1 ont été obtenus également par réaction de transfert monoélectronique entre divers amidures de lithium et le tri-*t*-butylnitrosobenzène (BNB), cette dernière réaction constitue une nouvelle voie d'accès à ces espèces radicalaires.

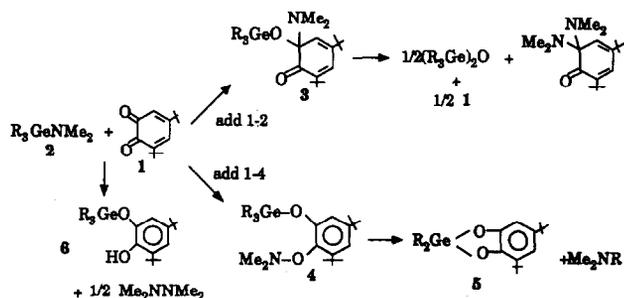


Schéma 1.

1. Introduction

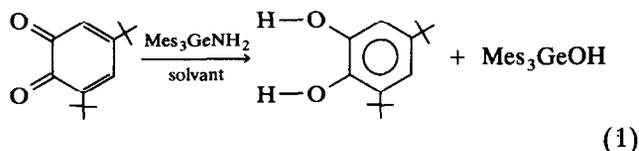
Il avait été observé précédemment [1] que les germyl diméthylamines R_3GeNMe_2 s'additionnaient sur la 3,5-di-tert-butylorthoquinone pour conduire principalement aux adduits 1,2 (3) et 1,4 (4) et à leurs produits de décomposition; ainsi qu'à un germylcatéchol (6) et à la tétraméthylhydrazine (Schéma 1).

2. Discussion

Dans la réaction de la trimésitylgermylamine, sur la même quinone, en raison de l'encombrement stérique nous pensons obtenir principalement le germadioxolane (5, $R = Mes$) dérivé de l'adduit 1,4 [1].

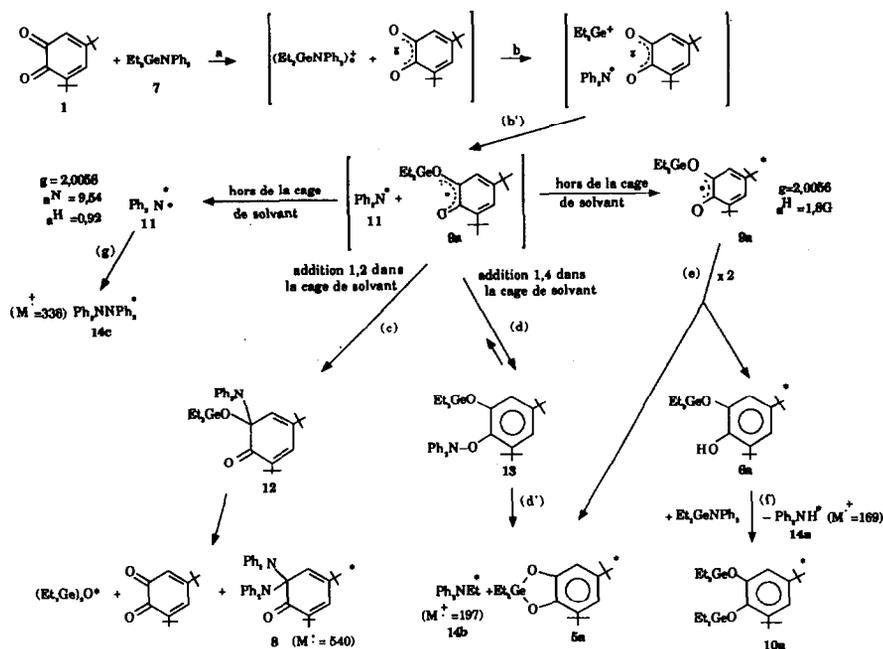
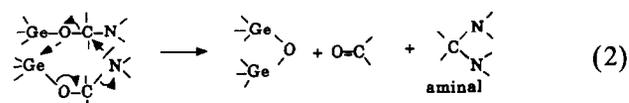
En fait si l'on met à réagir Mes_3GeNH_2 et la quinone 1, la réaction ne conduit pas aux adduits germaniés attendus. On observe une transformation lente et partielle de la quinone en diphenol correspon-

dant, sans qu'il nous ait été possible d'identifier de produits germaniés autres que Mes_3GeOH issu très certainement d'une hydrolyse partielle de la germylamine. Le bilan réactionnel est celui de l'éqn. (1).



Comme les réactions des germyl diméthylamines sur la quinone procèdent au moins pour une part importante par un transfert monoélectronique [1] nous avons essayé de voir si un mécanisme de ce type pouvait expliquer cette réaction (eqn. (1)). Dans ce but, et afin de pouvoir explorer plus largement ce mécanisme nous avons été amenés à étudier comparativement Mes_3GeNH_2 et des amines germaniées secondaires et tertiaires dans leurs réactions avec la quinone 1, pour tenter par des effets de substituants de stabiliser les radicaux azotés transitoirement formés et les rendre observables par RPE.

Notre étude a porté sur les trois germylamines suivantes: Et_3GeNPh_2 , Et_3GeNPh et Mes_3GeNH_2 . Il faut rappeler que lorsque l'adduit formé présente l'enchaînement $-Ge-O-C-N$, il est toujours instable et se décompose généralement selon un processus intermoléculaire (eqn. (2)) [1].



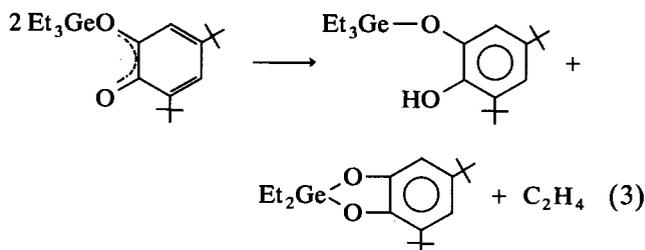
* produits caractérisés dans la réaction

Schéma 2.

2.1. Cas des germylamines tertiaires

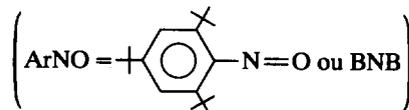
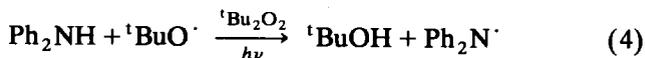
La N,N-diphényl N-triéthylgermylamine **7** (Schéma 2) se montre *vis-à-vis* de la quinone **1** légèrement moins réactive que la N-triéthylgermyl N,N-diméthylamine [1]. Elle conduit cependant à un bilan réactionnel similaire avec formation des sous-produits des réactions d'addition 1,2 ((Et₃Ge)₂O et l'aminal **8**) et d'addition 1,4 (le germadioxolane **5a**) et des catéchols germaniés **6a** et **10a** (Schéma 2). Cependant, dans ce cas, l'encombrement stérique autour de l'azote favorise l'addition en 1,4 qui apparaît très largement majoritaire. L'étude de la réaction par RPE permet d'observer les deux espèces radicalaires transitoires Ph₂N[•] (**11**) ($g = 2.0058$; $a^N = 9.54$ G (t), $a^H = 0.92$ G (undecuplet)) et **9a** ($g = 2.0056$; $a^H = 1.8$ G (d)) dont la formation est en accord avec le mécanisme par transfert monoélectronique proposé (Schéma 2). La transformation du radical **9a** en *o*-germylcatéchol **6a** (eqn. (e), Schéma 2) a déjà été observée dans l'addition du triéthylgermane à cette même quinone. Elle s'accompagne toujours d'une transformation simultanée en germadioxolane **5a** [2]. Nous pensons qu'elle est pour une part issue d'un réarrangement impliquant une

abstraction d'hydrogène en β du germanium (eqn. (3)):



Cette hypothèse est étayée par le fait que **5a** accompagne toujours la formation de **6a** [2] et que la réaction s'accompagne bien d'une formation d'éthylène (*cf.* partie expérimentale). D'autre part, l'abstraction compétitive d'hydrogène au substrat quinonique (^tBu) est démontrée par la formation d'une quantité appréciable d'isobutène. La plus grande proportion d'isobutène (80%) relativement à l'éthylène (20%) dans la solution réactionnelle (*cf.* partie expérimentale) est en faveur d'une prépondérance de ce dernier processus bien qu'il nous ait été impossible de mettre en évidence l'évolution du radical organique ainsi généré.

Le diphénylamino radical **11** (Fig. 1) observé au cours de cette réaction a pu être identifié par comparaison à celui obtenu dans les réactions suivantes (eqns. 4 et 5).



Il faut souligner que ces deux réactions constituent deux méthodes complémentaires pratiques pour l'obtention de radicaux aminyles. Nous avons pu notamment accéder par la réaction de transfert monoélectronique avec le tri-*t*-butylnitrosobenzène (BNB) (eqn. (5)) à des radicaux peu stables tels que Ph(Me)N[•] et Me₂N[•] (*cf.* Fig. 1).

2.2. Cas des germylamines secondaires

Dans la réaction de la N-phényl N-triéthylgermylamine Et₃Ge-NHPh (**15**) avec la quinone **1** (Schéma 3), le bilan réactionnel apparaît similaire au niveau de la formation des produits germaniés, exception faite de la plus faible proportion de germadioxolane **5a** enregistrée. Ceci peut s'interpréter par l'absence de formation directe du radical semiquinonique **9a** constaté par RPE [réaction (b'), Schéma 2 comparativement à réaction (k), schéma 3].

L'étude de la réaction par RPE montre un signal transitoire faible [(triplet 1,1,1), $g = 2.0050$, $a^N = 10.9$

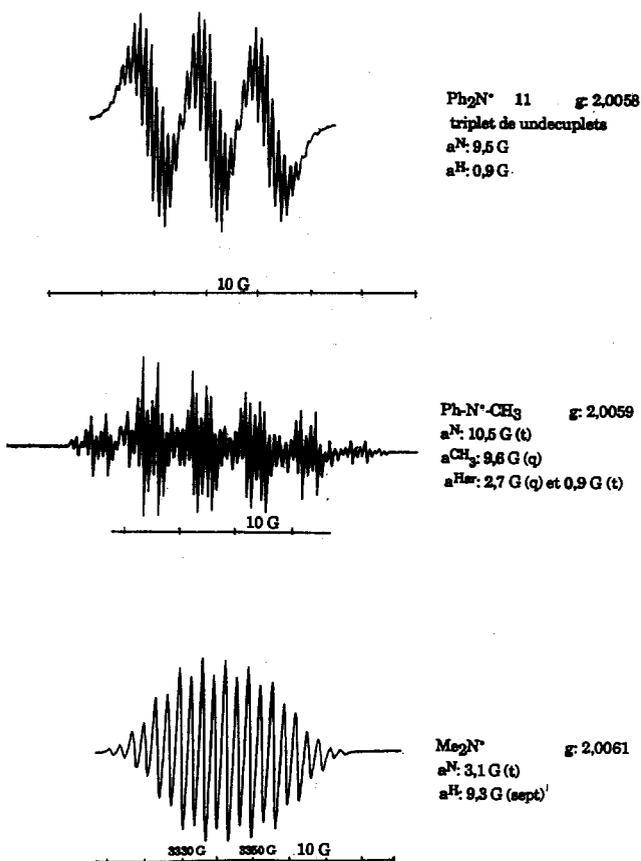
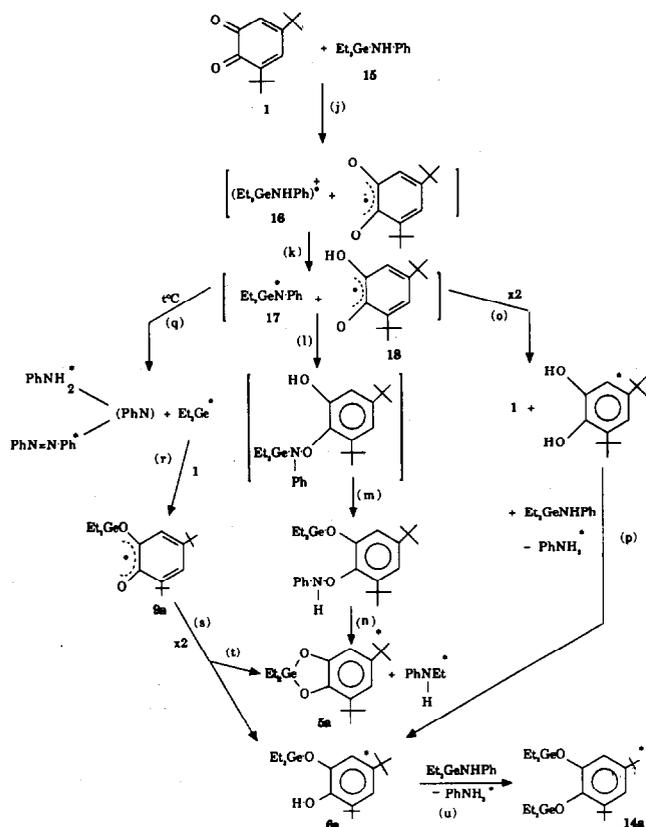


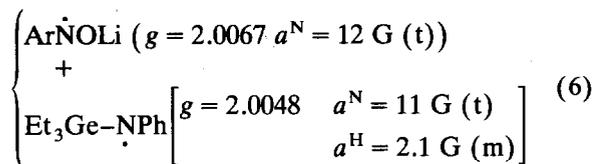
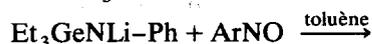
Fig. 1. Radicaux centro-azotés.



* Produits caractérisés dans la réaction

Schéma 3.

G] compatible avec celui du radical $\text{Et}_3\text{Ge-N}^{\cdot}\text{-Ph}$ obtenu conjointement au radical anion $\text{ArN}^{\cdot}\text{OLi}$ dans la réaction par transfert monoélectronique entre l'amidure $\text{Et}_3\text{Ge-NLi-Ph}$ et ArNO (eqn. (6)).

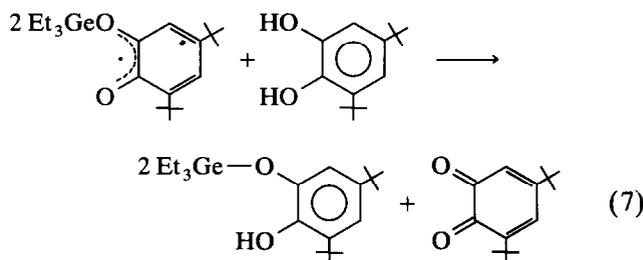


Ce germylamino radical semble peu stable, vraisemblablement à cause de la labilité de la liaison germanium-azote. La formation de PhNH_2 et PhN=NPh observée (Schéma 3) laisse penser qu'il se décompose par rupture homolytique de cette liaison.

Nous sommes donc conduits à penser qu'après la phase initiale de transfert monoélectronique (réaction (j), Schéma 3), le germylaminocation radical 16 subit préférentiellement une déprotonation qui peut expliquer l'absence de formation directe de radical 9a dans la cage de solvant. La recombinaison des deux

intermédiaires réactionnels 17 et 18 à l'intérieur de la cage de solvant conduit selon l'enchaînement [(l), (m), (n)] au germa-dioxolanne 5a. Cependant cette réaction est rendue minoritaire par l'instabilité du radical aminogermanié 17 et les deux processus réactionnels hors de la cage de solvant [(o), (p)] et [(q), (r), (s), (u)] (Schéma 3) concourent à la formation du catéchol 19 et des catéchols *o*-germaniés 6a et 10a.

Le catéchol 19 est certainement issu d'une réaction de redistribution déjà observée dans la littérature dans le cas de l'anion radical de la benzophénone [3] et l'abstraction d'hydrogène par le radical 9a pourrait s'expliquer comme précédemment (cf. cas de $\text{Et}_3\text{Ge-NPh}_2$). Une anomalie apparaît cependant dans le fait que la réaction à partir de la germylamine secondaire (Schéma 3) conduit comparativement à la germylamine tertiaire (Schéma 2) à une plus grande proportion de germylcatéchol 6a. Ceci pourrait s'expliquer par l'intervention d'une réaction supplémentaire d'abstraction d'hydrogène par 9a au catéchol 19 formé dans la réaction (o) (Schéma 3) selon l'éqn. 7.



Les hydroquinones sont en effet d'excellents donneurs d'hydrogène. Dans ces réactions (Schéma 2 et 3) l'hypothèse d'une réaction d'abstraction d'hydrogène au solvant peut être écartée puisque, effectuées dans un solvant deutérié (C_6D_6), ces réactions ne présentent aucune modification notable.

2.3. Cas de la germylamine primaire: $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$

Le mécanisme de la réaction de la trimésitylgermylamine avec la quinone 1 apparaît beaucoup plus complexe à établir en l'absence des adduits germaniés attendus. La transformation partielle de la quinone en catéchol correspondant 19 et la caractérisation intermédiaire du radical aminyle $\text{Mes}_3\text{GeNH}^{\cdot}$ (cf. partie expérimentale) semble en faveur d'un processus réactionnel initial proche de celui des amines secondaires sans que l'on puisse observer d'autres similitudes.

En conclusion, il semble que si l'intervention d'une réaction de transfert monoélectronique dans les réactions des germylamines sur la di-tert-butylorthoquinone paraît générale, l'évolution du processus réactionnel ainsi amorcé dépend très fortement, d'une part du degré de substitution de l'azote dans la fonction, et

d'autre part de l'encombrement stérique du radical transitoirement formé.

3. Partie expérimentale

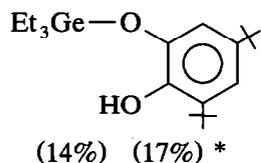
Tous les dérivés à liaison germanium-azote sont sensibles à l'hydrolyse et sont manipulés sous rampe à vide en atmosphère inerte (argon). Tous les solvants utilisés sont rigoureusement anhydres. Les composés décrits dans ce mémoire ont été caractérisés à l'aide des techniques et analyses usuelles: CPV Varian Aerograph 1400 et H.P. 5890 (colonne SE 30, référence interne Bu_4Ge : T initiale = 40°C , T finale = 280°C , vitesse = $20^\circ\text{C min}^{-1}$, T injecteur = T détecteur = 280°C). RMN ^1H Varian EM 360 A à 60 MHz et AC 80 Bruker. IR Perkin-Elmer 457; RPE Bruker ER 200 équipé d'un gauss-mètre à sonde RMN Bruker et d'un fréquencesmètre EIP. Les spectres de masse ont été enregistrés sur Ribermag R10-10H (impact électronique) et GCMS sur HP 3989 A (impact électronique).

3.1. Cas des germylamines tertiaires

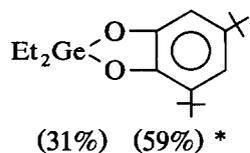
3.1.1. Réaction de $\text{Et}_3\text{GeNPh}_2$ sur 1

A $\text{Et}_3\text{GeNPh}_2$ (0.100 g; 0.305 mmol) dilué dans 1 ml de C_6H_6 (C_6D_6 pour l'étude en ^1H RMN) est ajouté 1 (0.060 g; 0.270 mmol). La réaction suivie par ^1H RMN se montre lente à 20°C .

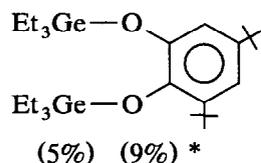
Par contre après un chauffage en ampoule scellée 48 h à 100°C , il y a disparition totale des réactifs de départ. Il se forme les composés suivants:



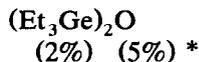
^1H RMN (C_6D_6 , ppm): $\delta(\text{Et})$: 0, 92 (s); $\delta(^t\text{Bu})$: 1.33 (s), 1.60 (s); $\delta(\text{CHar})$: 6.73 (d), 7.03 (d); $J = 2$ Hz [1]. (GCMS): M^+ 382 (39%); ($\text{M}^+ - \text{Et}$) 353 (76%); ($\text{M}^+ - \text{Et} - \text{Me}$) 338 (24%).



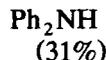
^1H RMN (C_6D_6 , ppm): $\delta(\text{Et})$: 0.87(s); $\delta(^t\text{Bu})$: 1.37 (s), 1.70 (s); $\delta(\text{CHar})$: 7.10 (d), 7.30 (d); $J = 2$ Hz [1]. GCMS: M^+ 352 (47%); ($\text{M}^+ - \text{Me}$) 337 (100%); ($\text{M}^+ - \text{Me} - \text{C}_2\text{H}_4$) 309 (50%).



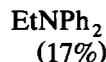
^1H RMN (C_6D_6 , ppm): $\delta(\text{Et})$: 1.09(m); $\delta(^t\text{Bu})$: 1.37 (s), 1.63 (s); $\delta(\text{CHar})$: 7.10 (d), 7.30 (d); $J = 2$ Hz [1]. GCMS: M^+ 540 (15%); ($\text{M}^+ - \text{Et}$) 511 (5%); ($\text{M}^+ - \text{Et}_3\text{Ge} - \text{Et}$) 352 (29%).



IR: $\nu(\text{GeOGe})$: 850 cm^{-1}
[4]. ^1H RMN (ppm): $\delta(\text{Et}) \sim 1.09$ (m).



^1H RMN (C_6D_6 , ppm): $\delta(\text{NH})$: 5 (s); $\delta(\text{CHar})$: 6.80–7.20 (m). GCMS (CPV, masse): M^+ 169 (100%).

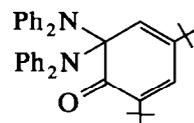


^1H RMN (C_6D_6 , ppm): $\delta(\text{CH}_2)$: 3.19 (q); $J(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ 7.2 Hz; $\delta(\text{CH}_3)$: 1.10 (t); $\delta(\text{CHar})$: 6.80–7.20 (m). GCMS (CPV, masse): M^+ ; 197 (21%); ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$) 182 (13%); ($\text{M}^+ - \text{Ph}$) + 1 121 (40%).

Nous avons pu en outre caractériser par GCMS sans les doser les composés



M^+ 336 (100%); ($\text{M}^+ - \text{Ph}_2\text{N}$) 168 (44%) et M^+ 540 (20%); ($\text{M}^+ - \text{Ph}_2\text{N}$) + 1 373 (100%)



Une réaction similaire effectuée dans C_6D_6 en tube de RMN scellé ne montre aucun changement notable au niveau des produits réactionnels énoncés ci-dessus mais l'apparition en ^1H RMN des signaux caractéristiques de l'éthylène (1 à 2%) et de l'isobutène (5 à 7%) identifiés par comparaison à des échantillons authentiques.

^1H RMN (C_2H_4): $\delta(\text{CH}_2)$: 5.25 (s) (le signal disparaît après ouverture du tube en 2 h). ^1H RMN ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$): $\delta(\text{CH}_2)$: 4.72 (sept); $J(\text{CH}_2-\text{CH}_3)$ 1.2 Hz; $\delta(\text{CH}_3)$: 1.60 (t).

La proportion relative éthylène (approximativement 20%) et d'isobutène (approximativement 80%) correspond à la quantité de chacun de ces alcènes en solution, dans le tube de RMN scellé.

3.1.2. Etude de la réaction par RPE

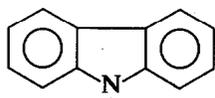
Un mélange réactionnel similaire dans le toluène est abandonné 1 h à température ambiante puis analysé par RPE à -30°C . Le signal de $\text{Ph}_2\text{N}^\cdot$ [$g = 2.0058$, $a^N = 9.54$ (triplet), $a^H = 0.92$ G (undecuplet)] est observé. La même solution irradiée sous UV à -30°C laisse apparaître un doublet **9a** ($g = 2.0056$, $a^H = 1.8$ G (d)) [5].

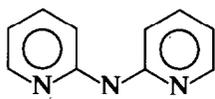
Le radical $\text{Ph}_2\text{N}^\cdot$ a pu être également observé dans les conditions suivantes: (i) solution $\text{R}_2\text{NH} + ^t\text{Bu}_2\text{O}_2$ dans le toluène et irradiation UV à -40°C ; (ii) addition d'une solution de R_2NLi (1 goutte) dans une solution de ArNO dans le toluène à -40°C (Fig. 1). Suivant ces deux techniques ont pu être observés:

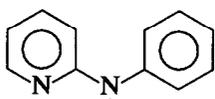
* Pourcentage absolu de chacun des produits réactionnels germaniés par rapport à la germylamine initiale.

$\text{Ph-N}^{\cdot-}\text{CH}_3$: $g = 2.0059$, a^{N} : 10.5 G (t); a^{CH_3} : 9.6 G (q); a^{Har} : 2.7 G (q) et 0.90 G (t) toluène 20°C (Fig. 1).

$\text{Me}_2\text{N}^{\cdot-}$ (observable seulement dans la sphère de réaction autour du cristal de BNB): $g = 2.0061$, a^{N} : 3.1 G (t) a^{H} : 9.3 G (q) toluène - 30°C (Fig. 1).

 $g = 2.0051$, a^{N} : 6.77 G (t), $a^{\text{H}1}$: 2.29 G (quint), $a^{\text{H}2}$: 0.54 G (quint) toluène - 30°C.

 $g = 2.0060$, a^{N} : 8.96 G (t), $a^{\text{H}1}$: 0.77 G (quint), $a^{\text{H}2}$: 1.5 G (quint) toluène 0°C.

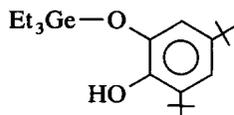
 $g = 2.0059$, a^{N} : 9.4 G (t) (m) toluène + 20°C

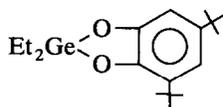
Ce qui montre l'intérêt de ces réactions pour l'obtention de radicaux aminyles.

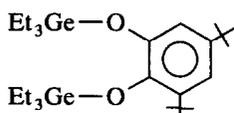
3.2. Cas des germylamines secondaires

3.2.1. Réaction de Et_3GeNHPH avec 1

A Et_3GeNHPH (0.080 g; 0.320 mmol) dissous dans 1 ml de C_6H_6 (C_6D_6 pour l'étude en ^1H RMN) est ajoutée 1 (0.063 g; 0.290 mmol). La réaction suivie par ^1H RMN se montre assez progressive à 20°C et le mélange vire du vert au rouge. Après un chauffage de 48 h à 80°C en ampoule scellée, nous avons pu mettre en évidence les produits réactionnels suivants:

 (30%) (55%) *

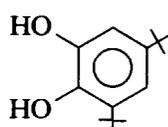
 (7%) (12%) *

 (7%) (12%) *

$(\text{Et}_3\text{Ge})_2\text{O}$
(11%) (20%) *

PhNHEt (9%)
 ^1H RMN (C_6D_6 , ppm): $\delta(\text{CH}_2)$: 3.35 (q), $J(\text{CH}_2\text{CH}_3)$: 7.2 Hz; $\delta(\text{CH}_3)$: 1.10(t); $\delta(\text{CHar})$: 6.70-7.10 (m). GCMS: M^+ 121 (100%); ($\text{M}^+ - \text{Et}$) + 1 93 (72%).

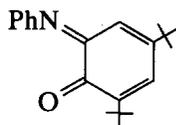
PhNH_2 (30%)
 ^1H RMN (C_6D_6 , ppm): $\delta(\text{NH}_2)$: 6.00 (s); $\delta(\text{CHar})$: 6.70-7.10 (m). (GCMS): M^+ 93 (100%).

 (6%)
 ^1H RMN (C_6D_6 , ppm): $\delta(^t\text{Bu})$: 1.54 (s), 1.28 (s); $\delta(\text{OH})$: 4.5 (sl); $\delta(\text{CHar})$: 6.31 (d), 7.06 (d); $J = 2$ Hz. GCMS: M^+ : 222 (45%); ($\text{M}^+ - \text{Me}$): 207 (100%).

Nous avons pu d'autre part caractériser en GCMS sans les doser les composés:

PhN=NPh M^+ 182 (100%).

Ph_2NH M^+ 169 (100%).

 M^+ 295 (100%); ($\text{M}^+ - \text{Me}$) 280 (25%).

Lorsque la réaction est effectuée à plus haute température, 100°C on observe un accroissement du taux de germadioxolane 5a (approximativement 15%).

3.2.2. Etude de la réaction par RPE

L'étude d'un mélange réactionnel identique dans le toluène montre à 20°C un faible signal triplet ($g = 2.0050$; $a^{\text{N}} = 10.9$ G) attribuable à $\text{Et}_3\text{GeN}^{\cdot-}\text{Ph}$. L'irradiation de ce mélange sous UV ne fait pas apparaître de signal doublet caractéristique de l'espèce 9a.

• L'addition d'une goutte de solution d'amidure $\text{Et}_3\text{GeNLi-Ph}$ (Et_3GeNHPH Toluène + $^n\text{BuLi}$) à une solution de ArNO dans le toluène à 0°C permet d'observer les signaux superposés des deux entités paramagnétiques suivantes: $\text{ArN}^{\cdot-}\text{OLi}$ $g = 2.0067$; $a^{\text{N}} = 12$ G (triplet) identifié par comparaison au signal obtenu dans l'action de MeLi sur ArNO dans le toluène, [6], et $\text{Et}_3\text{Ge-N}^{\cdot-}\text{Ph}$ $g = 2.0048$; $a^{\text{N}} = 11$ G (t); $a^{\text{H}} = 2.1$ G (m).

• L'irradiation sous UV d'un mélange équimoléculaire de Et_3GeNHPH + $^t\text{Bu}_2\text{O}_2$ dans le toluène laisse apparaître à -40°C le signal caractéristique de $\text{Ph}_2\text{N}^{\cdot-}$ (cf. Fig. 1). Le même mélange irradié 4 h à 20°C puis analysé par GCMS montre la formation à côté de la germylamine résiduelle (M^+ 253), de Ph_2NH (M^+

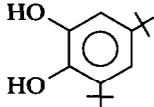
* Pourcentage absolu de chacun des produits réactionnels germaniés par rapport à la germylamine initiale.

169) et PhNH-NHPh (M^{+} 184) et PhN=NPh (M^{+} 182). Ces résultats montrent l'instabilité du radical $Et_3GeN^{\cdot}-Ph$ qui semble subir des redistributions intra et intermoléculaires sous UV.

3.3. Cas d'une germylamine primaire

A Mes_3GeNH_2 (0.050 g; 0.112 mmol) dissous dans 0.7 ml de C_6H_6 (C_6D_6 pour l'étude en 1H RMN) est ajouté la 3,5-di-tert-butylorthoquinone (0.022 g; 0.099 mmol). Le mélange réactionnel est chauffé 48 h à $100^{\circ}C$ en ampoule scellée. La solution vire du vert au bleu au cours du temps. L'analyse 1H RMN montre la transformation partielle de la quinone en catéchol.

Mes_3GeNH_2 résiduel (57%), HO- (31%),

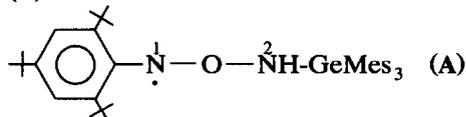


Mes_3GeOH (11%) (% relatifs)

3.3.1. Etude de la réaction par RPE

Au mélange réactionnel précédent dans le toluène est ajouté avant chauffage un cristal de BNB. Le mélange est porté dans la sonde RPE à $-23^{\circ}C$ et irradié sous UV. On observe alors la superposition de deux spectres correspondant aux radicaux **A** et **B** suivants. Une simulation à partir d'un mélange théorique de 80% de **(A)** + 20% de **(B)** permet de retrouver l'allure du spectre expérimental.

(A) Anilino-radical 80%



$$g: 2.0059$$

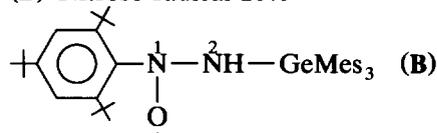
$$a^{N1}(t,111) = 11.8 \text{ G}$$

$$a^{N2}(t) \sim a^{Har}(t) \sim 1.9 \text{ G}$$



(quint. 13431)

(B) Nitroso-radical 20%



$$g: 2.0077$$

$$a^{N1}(t) \sim a^{N2}(t) \sim 12 \text{ G (quint. 12321)}$$

$$a^{Har} = a^{H2} \sim 0.9 \text{ G (q. 1331)}$$

Références

- 1 M. Rivière-Baudet, P. Rivière, A. Khallaayoun, J. Satgé et K. Rauzy, *J. Organomet. Chem.*, 358 (1988) 77.
- 2 P. Rivière, A. Castel, J. Satgé, D. Guyot et Y. H. Ko, *J. Organomet. Chem.*, 329 (1988) 51.
- 3 N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev et O. A. Kruglaya, *Organometallic Reactions*, Vol. 5, Wiley Interscience, New York, 1975, p. 101.
- 4 P. Rivière, M. Rivière-Baudet et J. Satgé, *Germanium*, dans G. Wilkinson, F. G. A. Stone et E. W. Abel (eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*. Vol. 2, Pergamon Press, Oxford, 1982, Chap. 10.
- 5 G. A. Razuvaev, E. N. Gladyshev, P. Ya Bayushkin, G. A. Abakumov et E. S. Klimov, *Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim*, (1976) 2762 (Russ.) 2572 (Engl.).
- 6 P. Rivière, A. Castel, D. Desor et C. Abdennadher, *J. Organomet. Chem.*, 443 (1993).