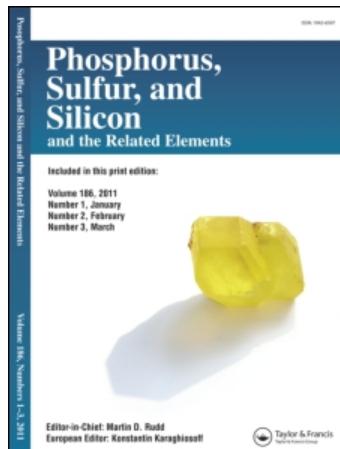


This article was downloaded by:  
On: 29 January 2011  
Access details: Access Details: Free Access  
Publisher Taylor & Francis  
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:  
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### TRIMESITYLGERMYLAMINE $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$ : SYNTHESES, STRUCTURE, PROPRIÉTÉS

Monique Riviére-Baudet<sup>a</sup>; Alain Moréa<sup>a</sup>; Mario Onyszchuk<sup>b</sup>; Jacques Satgé<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de chimie des Organominéraux, U.R.A. 477 du CNRS, Université Paul Sabatier, Toulouse cedex, France <sup>b</sup> Department of Chemistry, McGill University, Montréal, Québec, Canada

**To cite this Article** Riviére-Baudet, Monique , Moréa , Alain , Onyszchuk, Mario and Satgé, Jacques(1992)'TRIMESITYLGERMYLAMINE  $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$ : SYNTHESES, STRUCTURE, PROPRIÉTÉS', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 70: 1, 75 — 90

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509208049154

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426509208049154>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

## TRIMESITYLGERMYLAMINE $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$ : SYNTHESES, STRUCTURE, PROPRIÉTÉS

MONIQUE RIVIÈRE-BAUDET,<sup>a</sup> ALAIN MORÈRE,<sup>a</sup>  
MARIO ONYSZCHUK<sup>b</sup> ET JACQUES SATGÉ<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Laboratoire de chimie des Organominéraux, U.R.A. 477 du CNRS, Université Paul Sabatier, 31062 Toulouse cedex, France;* <sup>b</sup>*Department of Chemistry, McGill University, Montréal, Québec, H3A 2K6, (Canada)*

(Received March 23, 1992)

Sterically hindered trimesitylgermylamine is a rare example of a stable primary germylamine. X-ray structural data show that germanium is shielded from nucleophilic attack by the surrounding mesityl groups. Nitrogen is still accessible, and the only reactions which occur are those in which the first step of the transition state proceeds through an electrophilic attack on nitrogen.

With acid chlorides,  $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$  reacts mainly as a primary amine forming the corresponding N-germylamides. The primary amine behaviour is also evident in the reaction with aldehydes. However, functional hydrogen cannot be substituted by lithium, probably because of steric hindrance which prevents the approach of an organolithium derivative.

Insertion reactions into the Ge—N bond are difficult. Carbon dioxide and disulfide react only upon heating and yield trimesitylgermyliso- or isothiocyanates ( $\text{Mes}_3\text{GeN}=\text{C}=\text{X}$ ;  $\text{X}=\text{O}, \text{S}$ ) through thermal degradation of the carbamate or dithiocarbamate initially formed. 3,5-di-tert-butylorthoquinone does not form an adduct with  $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$ , but is slowly transformed into 3,5-di-tert-butylorthocatechol.

In spite of its steric hindrance, the trimesitylgermylaminio group failed to stabilize a N-germylederma-imine since the precursor  $\text{Mes}_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{NH}-\text{GeMes}_2$  is not stable and gave cyclodigermazane ( $\text{Mes}_2\text{GeNH}$ )<sub>2</sub> and trimesitylgermyl chloride through Ge-Cl/Ge-N exchange reactions.

La trimésitylgermylamine stériquement encombrée, est un des rares exemples d'amines primaires du germanium qui soit stable thermiquement. Sa structure déterminée par diffractométrie de rayons X montre que le germanium est complètement protégé des attaques nucléophiles par les groupements mésityles qui l'entourent. Seul l'azote reste relativement accessible et les réactions obtenues sont celles où la première étape de l'état de transition se fait par une attaque électrophile de l'azote.

Avec les chlorures d'acide, la trimésitylgermylamine se comporte plutôt comme une amine primaire et conduit de façon prépondérante à l'amide N-germanié correspondant. Ce comportement d'amine primaire a pu être mis en évidence également avec les aldéhydes. Cependant, il n'a pas été possible de substituer l'hydrogène fonctionnel par le lithium, vraisemblablement en raison des difficultés d'approche de l'organolithien.

Les réactions d'insertion dans la liaison Ge-N sont difficiles. Avec le dioxyde de carbone, elles ne se font qu'à chaud et seuls sont obtenus les trimésitylgermyl iso- ou isothiocyanates ( $\text{Mes}_3\text{GeN}=\text{C}=\text{X}$ ;  $\text{X}=\text{O}, \text{S}$ ) provenant de la dégradation thermique des carbamates ou dithiocarbamates préalablement formés. Les réactions de clivage avec l'eau, les alcools, les hydracides sont également lentes et difficiles. La 3,5-di-tert-butylorthoquinone ne donne pas d'adduit avec  $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$  mais est lentement transformée en 3,5-di-tert-butyl ortho catechol.

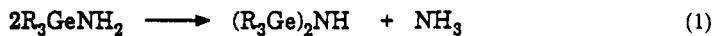
Malgré l'encombrement stérique, le groupement trimésitylgermylaminio n'a pas permis d'obtenir une germa-imine stable car le précurseur  $\text{Mes}_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{NH}-\text{GeMes}_2$  est lui-même instable et conduit par échange des liaisons Ge-Cl/Ge-N au cyclodigermazane ( $\text{Mes}_2\text{GeNH}$ )<sub>2</sub> avec formation de chlorure de trimésitylgermanium.

**Key words:** Trimesitylgermylamine; 4-méthyl 1-trimesitylgermoxy-benzène; N-trimesitylgermyl 2,2-dimethylpropanamide, trimesitylgermylisocyanate; trimesitylgermylisothiocyanate; tetramesitylcyclodigermazane.

### INTRODUCTION

Les amines primaires du germanium ont reçu peu d'attention jusqu'à ce jour. Seuls deux composés  $\text{R}_3\text{GeNH}_2$  ont été décrits: pour  $\text{R} = \text{Ph}^1$  et  $\text{R} = \text{iPr}^{2,3}$ . Lorsque

l'encombrement stérique est insuffisant, les germylamines  $R_3GeNH_2$  conduisent par désamination spontanée aux amines secondaires correspondantes<sup>4,5</sup> (Equation 1).

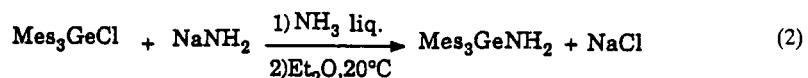


La réactivité des germylamines primaires n'ayant pas été étudiée, nous présenterons donc dans ce mémoire la préparation, la structure et la réactivité d'une telle amine stabilisée par l'encombrement stérique de substituants autour du germanium: la trimésitylgermylamine.

## RESULTATS ET DISCUSSION

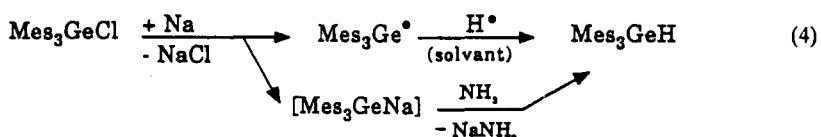
### *Synthèse de la Trimésitylgermylamine*

La trimésitylgermylamine est préparée avec de bons rendements par action du trimésitylchlorogermane sur l'amidure de lithium ou de sodium (Equation 2 et 3) selon les voies classiques d'obtention de la liaison Ge-N.<sup>4,5</sup>



Dans les deux cas, il est essentiel de travailler dans un milieu totalement anhydre, car la moindre trace de soude ou d'hydroxyde de lithium conduit à la formation de  $Mes_3GeOH$ .

Il faut également éviter les traces de sodium résiduel dans l'amidure (Equation 1) pour empêcher la formation de  $Mes_3GeH$  (Equation 4). La trimésitylgermylam-



ine formée (Equation 1 et 2), très stable fond à 166°C, elle n'est pas sensible à l'air ambiant et est soluble dans la plupart des solvants organiques polaires ou non polaires.

### *Structure de la Trimésitylgermylamine*

L'étude cristallographique<sup>6</sup> a permis de déterminer les principales caractéristiques de cette molécule. L'atome de germanium a une coordination à peu près tétraédrique. Un arrangement en hélice des groupes mésityles conduit à un pseudo axe  $C_3$  dans le prolongement du vecteur Ge-N et de cette façon gêne l'approche des réactifs dans cette direction. Cela se voit très nettement sur les modèles de  $Mes_3GeNH_2$  où les atomes sont représentés avec les rayons de van der Waals appropriés,<sup>6</sup> ainsi que sur la Figure 1.

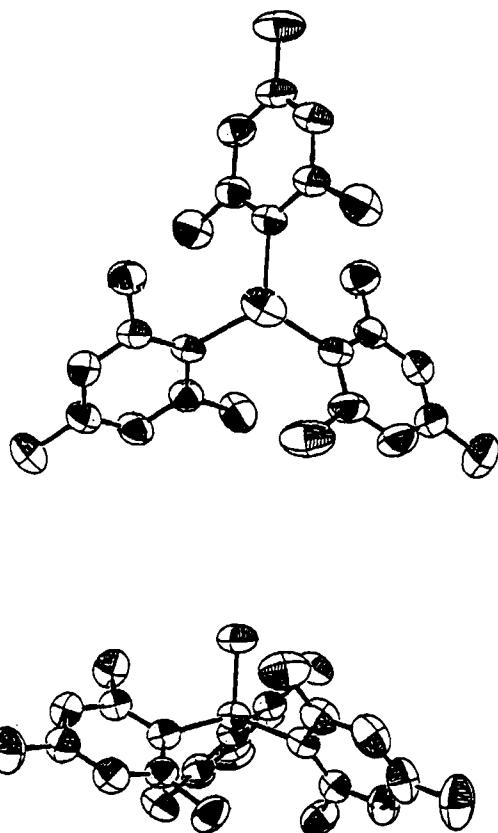


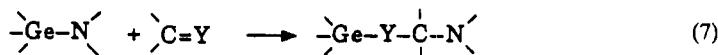
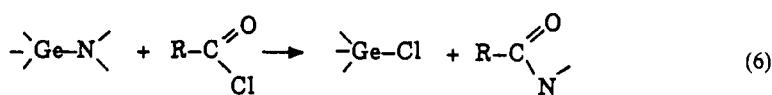
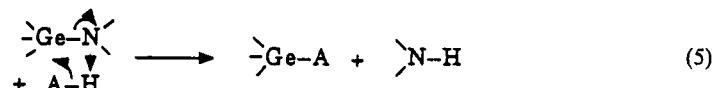
FIGURE 1 Représentation de Mes<sub>3</sub>GeNH<sub>2</sub> vu le long du pseudo axe C<sub>3</sub> et perpendiculairement à celui-ci.

Les coordonnées atomiques, les longueurs de liaison, la valeur des angles et les paramètres thermiques ont été déposés au “Cambridge Cristallographic Data Center” et seules sont rappelées ici les valeurs des angles et des longueurs de liaisons autour du métal.

Angles (degrés)		longueurs de liaison (Å)
N-Ge-C <sub>1</sub>	102,8(1)	Ge-C <sub>1</sub> 1,973(3)
C <sub>1</sub> -Ge-C <sub>10</sub>	116,6(1)	Ge-C <sub>10</sub> 1,986(3)
N-Ge-C <sub>10</sub>	104,1(1)	Ge-C <sub>19</sub> 1,976(4)
C <sub>1</sub> -Ge-C <sub>19</sub>	113,0(1)	Ge-N 1,854(3)
N-Ge-C <sub>19</sub>	107,1(1)	
C <sub>10</sub> -Ge-C <sub>19</sub>	112,01(1)	

#### Réactivité de la Trimésitylgermylamine

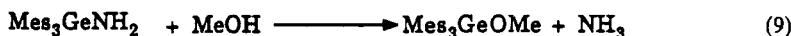
Les composés à liaison germanium-azote sont habituellement très réactifs. Mis à part les réactions de N-métallation ou N-alkylation dans les germylamines secondaires, la réactivité est due principalement à la présence de la liaison Ge-N qui conduit facilement à des réactions de clivage (Equation 5 et 6) ou d'insertion (Equation 7).<sup>4,5</sup> Nous étudierons d'abord la réactivité de la trimésitylgermylamine



dans des réactions de clivage avant de nous intéresser aux réactions d'addition. Nous étudierons également sa réactivité vis à vis de la di-tert butylorthoquinone comparativement à celle d'autres dérivés à liaison germanium-azote.<sup>7</sup>

## Réactions de Clivage

L'hydrolyse de la trimésitylgermylamine est lente et demande plusieurs heures de chauffage à 140°C pour être complète (cf. Tableau I) (Equation 8). Le méthanol conduit partiellement (~72%) au dérivé méthoxylé (Equation 9), même après plusieurs heures à 80°C en tube scellé.

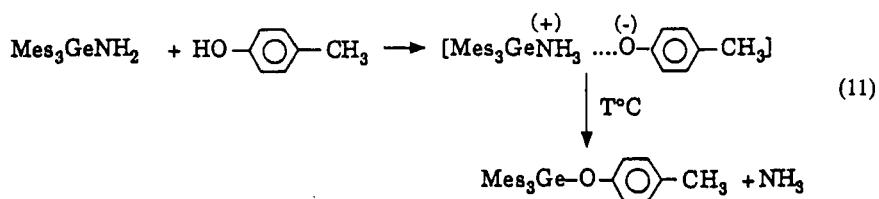


De la même façon l'acide chlorhydrique (12N) réagit lentement sur  $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$  dissous dans le benzène ou l'éther à 20°C; par contre HCl gazeux réagit instantanément et de façon exothermique sur  $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$  en solution éthérée (Equation 10).

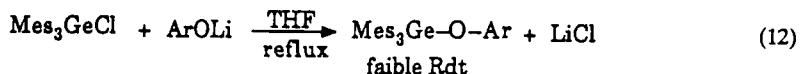


Le chlorhydrate de triéthylamine conduit également mais de façon plus progressive à la même réaction de clivage.

Dans les réactions de  $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$  avec le paracrésol nous avons mis en évidence la formation du sel d'ammonium (Equation 11). Il est très difficile d'obtenir le dérivé phénoxylé pur, sinon par chauffage à haute température des deux produits fondus en absence de solvant.



Il faut souligner que cette réaction (Equation 11) est une bonne voie d'accès à de tels composés. En raison de l'encombrement stérique, la réaction de substitution (Equation 12) est très difficile et ne permet d'obtenir les phénoxytrimésitylgermanes qu'avec de très faibles rendements.



Avec un phénol encore plus encombré, comme le 3,5-ditertbutyl orthodiphénol, il n'est pas non plus possible d'obtenir le dérivé O-germanié, la réaction (Equation 12) ne conduit que partiellement au sel d'ammonium.<sup>8</sup>

Ainsi, il semble que lorsque la protonation de l'azote est effective, la probabilité de l'attaque secondaire d'un nucléophile sur le germanium est fortement dépendante de l'encombrement stérique. Ceci est confirmé dans les réactions avec les chlorures d'acide. Ainsi dans le cas du chlorure de triméthylacétyl tBuCOCl, la réaction ne conduit pas seulement au chlorogermane, réaction normale d'un dérivé à liaison Ge-N (cf. Equation 6); mais également à l'amide N-germanié, réaction normale d'une amine primaire sur un chlorure d'acide (Schéma 1).

Apparemment, le centre germanié dans l'état de transition est suffisamment encombré stériquement pour permettre la compétition entre les réactions (A) et (B). Il n'est pas non plus exclu que l'acide chlorhydrique éliminé *in situ* par la réaction (B) provoque le clivage de la trimésitylgermylamine (Equation 10) pour conduire au chlorure de trimésitylgermanium (voie (C) Schéma 1).

Nous avons observé que la présence d'une amine tertiaire comme Et<sub>3</sub>N ne catalyse pas les réactions (B) ou (D) (cf. partie expérimentale Tableau III), mais au contraire inhibe la première étape (i) de la réaction. Ceci est probablement dû à la complexation préférentielle du chlorure d'acide par l'amine tertiaire empêchant la formation de l'état de transition attendu.

Par chauffage, la réaction se fait mais avec prépondérance du produit de clivage Mes<sub>3</sub>GeCl, contrairement à ce qui était attendu. Ceci peut être dû soit à la libération par chauffage du nucléophile Cl<sup>-</sup> qui attaque préférentiellement l'atome de ger-

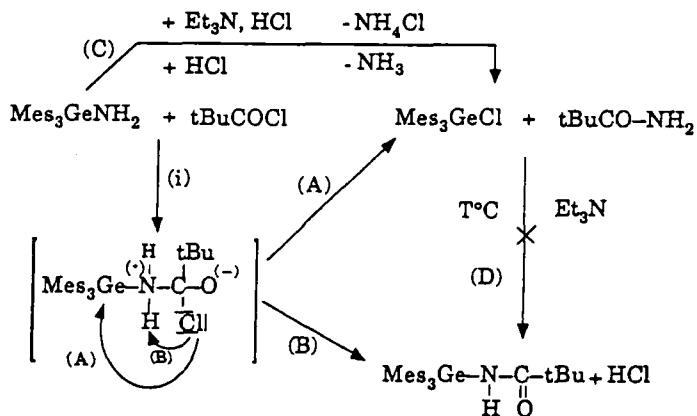
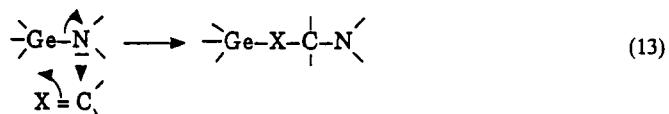


Schéma 1

anium dans l'état de transition (voie A), soit plus vraisemblablement au clivage direct de  $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$  par  $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $\text{HCl}$  (voie C). De toute façon, en raison de l'encombrement stérique autour du métal, une assistance nucléophile de l'amine tertiaire aidant à la substitution sur le métal paraît peu probable.

### Réactions d'addition

Habituellement les dipôles 1–2 conduisent à des réactions d'addition faciles sur les liaisons germanium-azote (Equation 7). Le mécanisme habituellement postulé pour de telles réactions<sup>4,5</sup> invoque une attaque nucléophile de l'azote suivie de l'attaque de l'hétéroatome sur le métal (Equation 13).



Dans le cas de la trimésitylgermylamine, il était intéressant de savoir si la protection du métal induirait ici aussi une compétition entre la réactivité propre à la liaison Ge-N et la réactivité possible du groupement amine primaire.

*Réactions avec  $\text{CO}_2$  et  $\text{CS}_2$ .* À 20°C il n'y a pas de réaction observable avec  $\text{CO}_2$  ou  $\text{CS}_2$ . Après quelques heures de chauffage à température modérée (66°–100°C) il se forme de l'isocyanate ou de l'isothiocyanate de trimésitylgermanium et l'hydroxyde germanié (ou le thiogermane) correspondant, suggérant la formation d'un carbamate ou thiocarbamate digermanié (B) (Schéma 2) devenu accessible par suite de la décompression stérique autour de l'azote dans l'adduit (A). Les carbamates ou thiocarbamates de ce type sont peu stables thermiquement<sup>9</sup> et leur dégradation conduit aux isocyanates ou isothiocyanates correspondants:

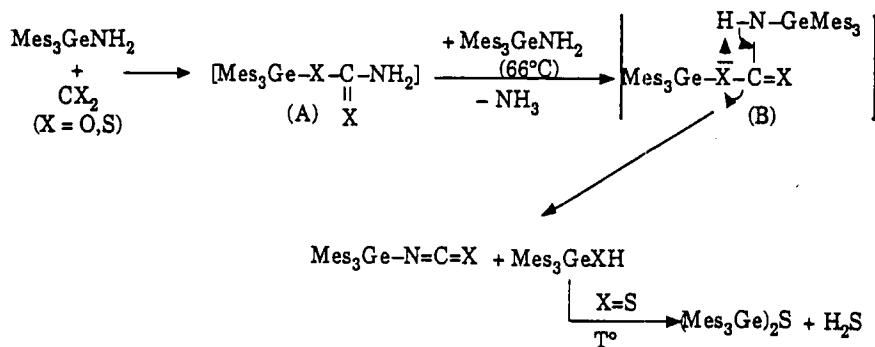
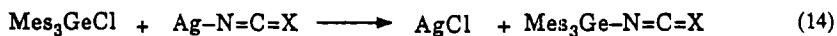


Schéma 2

Ces isocyanate et isothiocyanate de trimésitylgermanium ont été identifiés par rapport à des échantillons de produits purs préparés par la réaction d'échange avec les sels d'argent correspondants (Equation 14).



*Action des aldéhydes.* Avec le formol, très réactif et peu encombré, nous pensons pouvoir mettre en évidence une compétition entre la réaction de la liaison germanium-azote et celle du groupement NH<sub>2</sub> (Schéma 3).

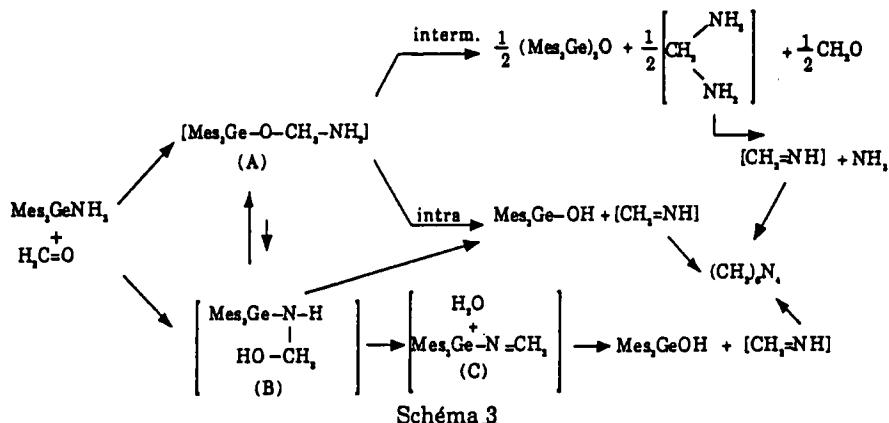


Schéma 3

Il semble bien qu'il y ait compétition entre ces deux réactions: en <sup>1</sup>H RMN, deux signaux transitoires à 4,80 et 4,65 ppm sont attribuables aux intermédiaires (A) et (B). De plus un signal à 8,3 ppm (s) est attribuable à la germylimine (C). Tous ces signaux disparaissent au cours du temps et les produits finaux sont l'hydroxyde de trimésitylgermanium et l'urotropine attendue  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ .

La décomposition intermoléculaire de l'adduit (A) (Schéma 3) semble défavorisée. Le produit principalement obtenu est  $\text{Mes}_3\text{GeOH}$  plutôt que  $(\text{Mes}_3\text{Ge})_2\text{O}$ .

Il semble bien que dans la réaction du formol sur la trimésitylgermylamine nous ayons la réaction des amines primaires conduisant à l'imine (C) parallèlement à la réaction "classique" d'insertion sur la liaison Ge-N. Il faut cependant remarquer que l'adduit (A) pourrait également provenir du réarrangement de (B) par transposition et que (B) peut conduire à la réaction d'élimination observée sans passage par la germylimine (C).

Le benzaldéhyde plus encombré que le formol, mais qui réagit cependant exothermiquement sur  $\text{Et}_3\text{GeNMe}_2^9$  pour conduire au dérivé d'insertion, est sans action sur la trimésitylgermylamine en l'absence de déshydratant. Il semble donc qu'il n'y ait pas de réaction d'insertion possible du benzaldéhyde dans la liaison germanium azote de  $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$ .

En présence de déshydratant (oxyde ou sulfate de calcium anhydre), la réaction conduit à l'imine  $\text{PhCH}=\text{NH}$  et à l'hydroxyde de trimésitylgermanium. Deux types de décomposition de l'adduit (B) initial sont envisageables (Schéma 4).

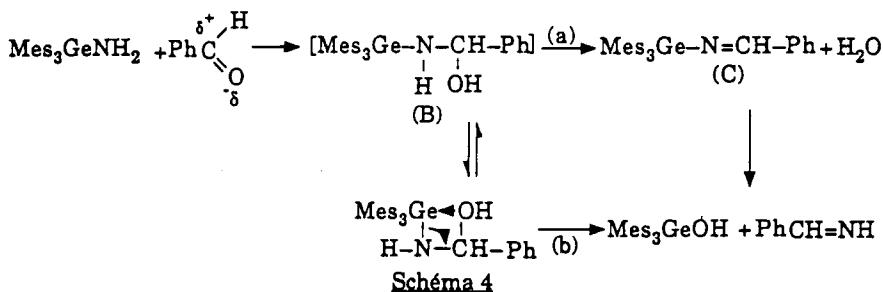


Schéma 4

L'imine germaniée (C) qui se formerait selon la voie (a) Schéma 4, n'a jamais été isolée bien qu'un signal transitoire  $\delta\text{CH}=\text{8,72 ppm}$  (s) lui soit attribuable dans les réactions en présence d'oxyde ou de sulfate de calcium. La décomposition de l'adduit (B) (pseudo "hémiacétal") selon la voie (b) paraît largement aussi plausible et explique également la formation des produits réactionnels observés, sans passage par l'imine germaniée (C).

Il semble cependant que dans les réactions avec le benzaldéhyde, la trimésitylgermylamine réagisse comme une amine primaire, mais la réaction n'est pas une bonne voie d'accès aux imines N-germaniées, soit en raison de la trop grande fragilité de ces imines N-métallées vis-à-vis de l'hydrolyse, soit en raison d'une très grande instabilité de "l'hémiacétal" métallé initial qui se retranpose sans se déshydrater.

*Réaction avec la 3,5-di-tert-butylorthoquinone.* Il avait été observé précédemment<sup>7</sup> que les germyldiméthylamines  $\text{R}_3\text{GeNMe}_2$  s'additionnaient sur la 3,5-di-tert-butylorthoquinone pour conduire principalement aux adduits 1-2 et 1-4 et à leurs décompositions; ainsi qu'à la formation de germylcatechol et de tétraméthylhydrazine.

En fait, si l'on met à réagir  $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$  et l'orthoquinone, la réaction ne conduit pas aux produits attendus. On observe une transformation lente de la quinone en diphénol et il est impossible d'obtenir la disparition de  $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$ . Tout se passe comme si  $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$  servait seulement de "catalyseur" à la réduction de la quinone en catechol. Un mécanisme par transfert monoélectronique a été mis en évidence par RPE,<sup>10</sup> dans une étude comparative de la réactivité d'amines germaniées primaire, secondaire et tertiaire avec cette même quinone (Schéma 5).<sup>10</sup>

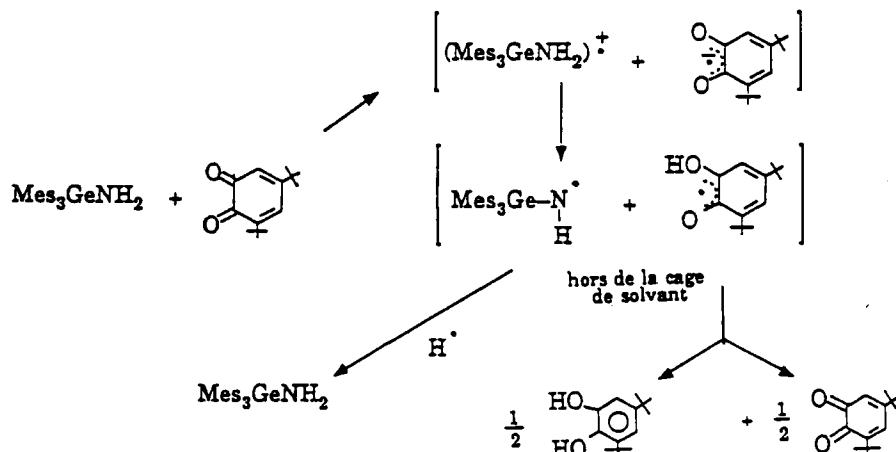
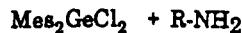
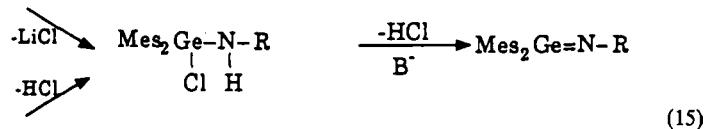
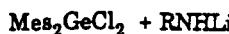


schéma 5

*Synthèse de la N-dimésitylchlorogermyl N-trimésitylgermylamine, Précurseur Potentiel d'une Germa-Imine Encombrée  $\text{Mes}_2\text{Ge}=\text{N}-\text{GeMes}_3$*

Une première étape de la synthèse d'une germa-imine passe par l'obtention du précurseur halogénogermylamine, selon la réaction de l'Équation 15.<sup>11,12</sup>

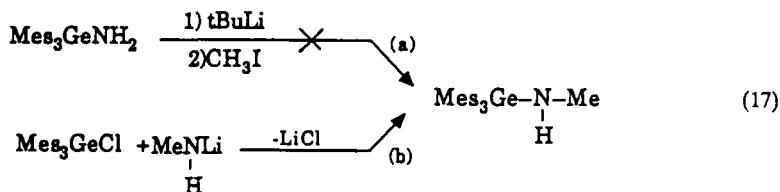


*Tentative de synthèse de la N-dimésitylchlorogermyl N-trimésityl-germyl amine par l'aminolithien.* A partir de  $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$  nous avons essayé d'obtenir la formation de l'aminolithien  $\text{Mes}_3\text{GeNHLi}$  (Equation 16).



R = Me, nBu, tBu

Quel que soit l'organolithien utilisé il n'a pas été possible de caractériser la formation de l'aminolithien de la trimésitylgermylamine, on récupère toujours  $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$  inchangé. Il ne semble pas que ce soit un empêchement stérique au niveau de la germylamine elle-même puisqu'elle réagit avec les aldéhydes ou le chlorure d'acide tBuCOCl, et que d'autre part la N-méthyl N-trimésitylgermylamine qui ne peut être atteinte par cette voie (Equation 17a) est accessible à partir du trimésitylchlorogermane (Equation 17b).

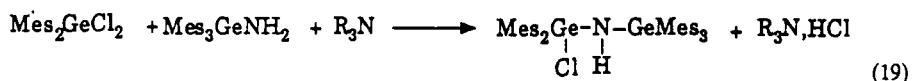


La N,N-diméthyl N-trimésitylgermylamine est également accessible bien que les rendements soient faibles (Equation 18) et qu'il y ait formation compétitive de  $\text{Mes}_3\text{GeH}$  (cf. Equation 4).



Il faut cependant souligner que les hydrogènes fonctionnels de  $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$ , particulièrement "blindés" en  $^1\text{H}$  RMN ( $\delta\text{NH}$ : 0,55 ppm (s) au lieu de 1 à 2 ppm pour  $\text{RNH}_2$ ), sont cependant échangeables avec  $\text{D}_2\text{O}$ . Il semblerait donc que l'amiodrissement apparent de la labilité de ces hydrogènes N—H observé dans les réactions avec les organolithiens soit dû principalement à une difficulté d'approche de ces derniers.

*Tentative de synthèse du précurseur par déshydrohalogénéation.* Nous avons essayé une autre voie de synthèse du précurseur par déshydrohalogénéation entre le dimésityldichlorogermane et la trimésitylgermylamine (Equation 19).



La réaction de déshydrohalogénéation est lente en présence de triéthylamine, mais elle ne se fait pas avec le DBU plus encombré.

Cependant la N-dimésitylchlorogermyl N-trimésitylgermylamine, formée n'est pas stable et se réarrange par échange Ge-Cl/Ge-N au fur et à mesure de sa formation sans éliminer HCl (Schéma 6). L'échange peut se faire intra- ou intermoléculairement, conduisant à la formation de la dimésitylgerma-imine ( $\text{Mes}_2\text{Ge}=\text{NH}$ ) transitoire qui se dimérisé dans le milieu. Cette réaction ne permet donc pas d'accéder à la germa-imine encombrée  $\text{Mes}_2\text{Ge}=\text{N}-\text{GeMes}_3$  mais conduit au cyclodigermazane  $(\text{Mes}_2\text{GeNH})_2$ .

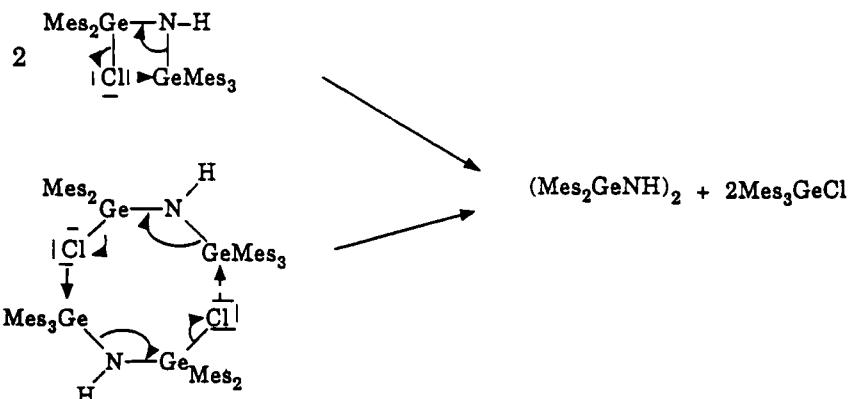


Schéma 6

Les halogénogermylamines secondaires N-germaniées n'apparaissent donc pas comme de bons précurseurs de germa-imine stables.

La trimésitylgermylamine étudiée dans ce mémoire présente la réactivité d'une amine primaire où les hydrogènes fonctionnels sont apparemment peu labiles. L'azote reste suffisamment accessible pour permettre des réactions où la première étape de l'état de transition utilise la nucléophilie de l'azote: par exemple avec les chlorures d'acide ou les dipôles 1–2. Cependant, l'encombrement stérique autour du germanium prévient les attaques nucléophiles sur le métal.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Tous les dérivés sont manipulés sous rampe à vide, en atmosphère inerte. Les solvants sont rigoureusement anhydres. Les composés décrits dans ce mémoire ont été caractérisés à l'aide des techniques et analyses usuelles  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  RMN: AC 80 ou AC 200 Bruker ou Varian EM 360 A, IR Perkin-Elmer 1600 série FTIR ou en double faisceau Perkin Elmer 457. La chromatographie en phase vapeur sur Varian Aerograph 1400 (colonne SE 30, référence interne Et<sub>4</sub>Ge ou Bu<sub>4</sub>Ge).

Les spectres de masses ont été enregistrés sur spectromètre Nermag R 10-10 H (impact électronique ou ionisation chimique) et en GCMS sur HP 3989 A (impact électronique). Les points de fusion ont été mesurés à l'aide d'un microscope à platine chauffante Reichert.

Les analyses centésimales ont été réalisées par le service de microanalyse de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse.

### Synthèse de la trimésitylgermylamine Mes<sub>3</sub>GeNH<sub>2</sub>

Par l'amidure de sodium. L'amidure de sodium (18 mmole) est préparé par réaction du sodium (0,414 g; 18 mmole) dans un excès d'ammoniac liquide (~300 ml). Après évaporation de l'ammoniac en excès, le résidu est repris dans l'éther (~100 ml) afin de vérifier la disparition de toute trace de sodium métallique résiduel qui conduirait à la formation de Mes<sub>3</sub>GeH.

A l'amidure  $\text{NaNH}_2$  ainsi préparé, est ajouté  $\text{Mes}_3\text{GeCl}$  (5,01 g; 10,7 mmole) dissous dans 300 ml d'ether anhydre. Le mélange est refroidi à  $-80^\circ\text{C}$ . On ajoute de l'ammoniac préalablement séché sur KOH ( $\sim 200$  ml) avant de laisser le mélange revenir lentement à température ambiante ( $\sim 20$  h).

Après addition de benzène sec, le chlorure de sodium formé est filtré. L'évaporation du benzène sous pression réduite conduit à 4,20 g  $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$  brut. F:  $162^\circ\text{C}$ , Rdt: 87% soluble dans  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , pentane, cyclohexane, dioxane, THF,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ . La recristallisation dans un minimum d'éther conduit à  $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$  pur. F:  $166^\circ\text{C}$

IR ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\nu_{\text{as}}\text{NH}$ :  $3420 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{NH}}$ :  $3340 \text{ cm}^{-1}$

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  ppm/TMS):  $\text{C}_6\text{H}_2$ : 6,74 (s, 6H); oCH<sub>3</sub>: 2,32 (s, 18 H) pCH<sub>3</sub>: 2,11 (s, 9H); NH<sub>2</sub>: 0,55 (s, 2H, déplacé par D<sub>2</sub>O).

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm/TMS): C<sub>1</sub>: 140,52; C<sub>2</sub>: 144,55; C<sub>3</sub>: 130,83; C<sub>4</sub>: 139,35; oCH<sub>3</sub>: 25,55; pCH<sub>3</sub>: 21,98.

Masse (Ei): M<sup>+</sup> · : 447; (M<sup>+</sup> · - NH<sub>3</sub>): 430; (M<sup>+</sup> · - Mes): 328

analyse: pour  $\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{N}\text{Ge}$ : % calc. C: 72,68; H: 7,90; N: 3,13

% tr. C: 72,23; H: 7,87; N: 2,94

*Par l'amidure de lithium.* LiNH<sub>2</sub> est préparé par addition de nBuLi (6,64 mmole dans l'hexane à 1,5 M) à une solution saturée de NH<sub>3</sub> sec dans le THF anhydre à  $-30^\circ\text{C}$ . La réaction est exothermique. Le mélange est ramené à température ambiante et  $\text{Mes}_3\text{GeCl}$  (3,10 g; 6,64 mmole) dissous dans 20 ml de THF est ajouté sous agitation. Après 48 h à  $20^\circ\text{C}$ , le THF est évaporé et remplacé par du benzène (le solvant initial ne peut être le benzène non polaire). Après filtration de LiCl et évaporation du benzène, on obtient 2,83 g de  $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$ . Rdt: 96%. F:  $166^\circ\text{C}$ .

#### Réactivité de la-trimésitylgermylamine

##### Réactions de clavage

*With l'eau.* La réaction de H<sub>2</sub>O (0,05 g; 2,77 mmole) avec  $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$  (0,23 g; 0,51 mmole) dans  $\text{C}_6\text{D}_6$  (3 ml) est suivie par  $^1\text{H}$  RMN et conduit aux résultats rassemblés Tableau I.

*With le méthanol.* La réaction du méthanol (0,02 g; 0,62 mmole) avec  $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$  (0,25 g; 0,56 mmole) est suivie en  $^1\text{H}$  RMN dans  $\text{C}_6\text{D}_6$  (3 ml). Après 20 h à  $80^\circ\text{C}$  en tube scellé il reste 28% de  $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$ . Il s'est formé 72% de  $\text{Mes}_3\text{GeOMe}$ .

##### Avec HCl

i) *en phase hétérogène:* Réaction suivie en  $^1\text{H}$  RMN: à un échantillon de  $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$  dissous dans  $\text{C}_6\text{D}_6$  est ajouté 1 goutte de HCl 12 N. A  $20^\circ\text{C}$  la conversion en  $\text{Mes}_3\text{GeCl}$  est complète au bout de 5 h.

-Quand on ajoute 30 ml d'HCl 12 N sur une solution de  $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$  (3,6 g; 8,0 mmole) dissous dans 30 ml d'éther, il se forme un précipité blanc. Après 5 h d'agitation, on extrait au benzène. Après séchage sur CaCl<sub>2</sub>, l'évaporation des solvants sous pression réduite conduit à 2,24 g de  $\text{Mes}_3\text{GeCl}$ . Rdt: 60%.

ii) *en phase homogène:* En faisant buller HCl gazeux et sec dans une solution de  $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$  (0,55 g; 1,23 mmole) dans 40 ml d'éther sec, une réaction exothermique conduit à 0,03 g d'un précipité blanc floconneux dont l'analyse  $^1\text{H}$  RMN (DMSO, d<sub>6</sub>) montre un signal  $\delta\text{NH}_4^+$ : 7,5 ppm (t,1.1.1) JN—H: 50 Hz, confirmant la formation de NH<sub>4</sub>Cl. Après évaporation des solvants, le filtrat conduit à 0,53 g de  $\text{Mes}_3\text{GeCl}$ . Rdt: 46%

*Avec Et<sub>3</sub>N, HCl.* A  $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$  (0,15 g; 0,336 mmole) dissous dans 2 ml de benzène est ajouté Et<sub>3</sub>N, HCl (0,046 g; 0,334 mmole). Après 24 h d'agitation à  $20^\circ\text{C}$ , l'analyse  $^1\text{H}$  RMN montre la formation de 40% de  $\text{Mes}_3\text{GeCl}$ . Il reste 60% de  $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$  non transformé.

TABLEAU I  
Hydrolyse de  $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$

Temps en h	Température °C	% $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$ résiduel	% $\text{Mes}_3\text{GeOH}$ formé
1	100	72	28
1	140	67	33
2	140	50	50
4	140	40	60
6	140	0	100

TABLEAU II  
Réaction de Mes<sub>3</sub>GeNH<sub>2</sub> avec le paracrésol

Temps en h	Température °C	% Mes <sub>3</sub> Ge—O—  —CH <sub>3</sub> formé
1 h 30	60	24
+ 2 h	80	38
+ 2 h 30	120	51
+ 1 h	120	67
+ 2 h	120	100

Avec le paracrésol CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OH

a) Caractérisation du sel d'ammonium

en IR: L'enregistrement du spectre IR de la solution obtenue en ajoutant Mes<sub>3</sub>GeNH<sub>2</sub> (0,087 g; 0,194 mmole dans 0,13 ml de CCl<sub>4</sub>) à du paracrésol (0,022 g; 0,203 mmole) montre la formation d'une large bande d'absorption centrée à 2577 cm<sup>-1</sup>, caractéristique de la formation d'un sel d'ammonium. Cette bande d'absorption disparaît dans le produit final Mes<sub>3</sub>Ge—O—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—CH<sub>3</sub>.

en <sup>1</sup>H RMN: A une solution de Mes<sub>3</sub>GeNH<sub>2</sub> (0,47 g; 1,053 mmole) dans 3 ml de benzène est ajouté le paracrésol (0,11 g; 1,053 mmole). Après 15 mn d'agitation à 20°C, le benzène est évaporé sous pression réduite et le spectre <sup>1</sup>H RMN est enregistré dans C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

<sup>1</sup>H RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ ppm/TMS): CH<sub>ar</sub>: 6,65 (s, 10 H); oCH<sub>3</sub>: 2,25 (s, 18 H); pCH<sub>3</sub>: 2,08 (s, 12 H); NH<sub>3</sub>: 3,47 (s, 3 H).

b) Préparation de Mes<sub>3</sub>Ge—O—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—CH<sub>3</sub>

à partir de Mes<sub>3</sub>GeNH<sub>2</sub> en solution. Un mélange identique à celui préparé ci-dessus pour la caractérisation du sel d'ammonium en <sup>1</sup>H RMN est chauffé en tube scellé. La décomposition du sel d'ammonium est suivie en <sup>1</sup>H RMN par la disparition du signal NH<sub>3</sub>.

Il faut plus de 8 h de chauffage pour décomposer le sel d'ammonium. Les résultats sont reportés Tableau II.

L'évaporation du solvant sous pression réduite conduit à 0,47 g de résidu blanc identifié à Mes<sub>3</sub>Ge—O—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—CH<sub>3</sub>

F: 185–187°C.

analyse C<sub>34</sub>H<sub>40</sub>OGe: % calc. C: 76,00; H: 7,50;

% tr. C: 75,90; H: 7,64.

IR: νGe—O—C: 1026 cm<sup>-1</sup>

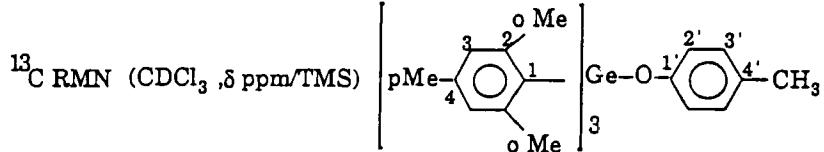
—à partir de Mes<sub>3</sub>GeNH<sub>2</sub> sans solvant

En tube de Schlenk, à Mes<sub>3</sub>GeNH<sub>2</sub> (0,21 g; 0,47 mmole) est ajouté le paracrésol (0,05 g; 0,46 mmole). Le mélange est chauffé entre 166 et 195°C jusqu'à la disparition complète du phénol liquide (environ une heure).

Le résidu (0,24 g) est identifié à Mes<sub>3</sub>Ge—O—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—CH<sub>3</sub>,

F: 183–185°C.

<sup>1</sup>H RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ ppm/TMS): CH<sub>ar</sub>: 6,65 (10 H); oMe: 2,34 (s, 18 H), pMe: 2,07 (s, 12 H).



Mes: C<sub>1</sub>: 137,31; C<sub>2</sub>: 143,20; C<sub>3</sub>: 129,52; C<sub>4</sub>: 139,06; oMe: 23,91; pMe: 21,11 —O—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—CH<sub>3</sub>; C<sub>1'</sub>: 153,72; C<sub>2'</sub>: 115,24; C<sub>3'</sub>: 130,02; C<sub>4'</sub>: 129,52; pMe: 20,54 Masse (Ei): M<sup>+</sup> ·: 538; (M<sup>+</sup> ··Me): 523; (M<sup>+</sup> ··OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>): 431; (M<sup>+</sup> ··OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>—MesH): 311.

Par le dérivé lithié. Dans un tube de Schlenk à une solution de paracrésol (0,165 g; 1,53 mmole) dans 1 ml de THF, l'addition de nBuLi (1,53 mmole; 1,02 ml à 1,5 M dans l'hexane) est exothermique. Après 1 h à 20°C sous agitation, on ajoute Mes<sub>3</sub>GeCl (0,71 g; 1,53 mmole) dissous dans 1 ml de THF. La réaction est suivie en CPV. Après 24 h d'agitation à température ambiante, et évaporation des

solvants sous pression réduite, l'analyse  $^1\text{H}$  RMN du résidu montre moins de 20% de transformation de Mes<sub>3</sub>GeCl.

Un essai semblable, après 20 h de reflux dans le THF n'améliore pas le rendement en Mes<sub>3</sub>GeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>. Les tentatives de recristallisation de Mes<sub>3</sub>GeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> dans le système benzène/pentane ou dans un minimum d'éther ont échoué. Les quelques cristaux formés dans chaque tentative ont été identifiés à Mes<sub>3</sub>GeOH (F: 194°C).<sup>13</sup> Le Mes<sub>3</sub>Ge—O—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—CH<sub>3</sub> reste en solution.

*Avec tBu—CO—Cl.* Procédure standard d'une expérience type: à Mes<sub>3</sub>GeNH<sub>2</sub> dissous dans C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (ou C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> pour les réactions suivies en  $^1\text{H}$  RMN) on ajoute Et<sub>3</sub>N ou de la pyridine (en proportion équimoléculaire plus 10% d'excès) et tBuCOCl (en proportion équimoléculaire). Le mélange est placé en tube scellé. Les rendements en produits formés sont déterminés par  $^1\text{H}$  RMN par comparaison à des échantillons de produits purs et rapportés dans le Tableau III. Mes<sub>3</sub>GeNH—COtBu a été préparé par la réaction de Mes<sub>3</sub>GeCl sur tBuCONHLi. F: 179–180°C.<sup>14</sup>

#### Réactions d'addition

##### Réactions avec CO<sub>2</sub> et CS<sub>2</sub>

###### a) action de CO<sub>2</sub>

Le dioxyde de carbone gazeux préalablement séché par passage sur CaCl<sub>2</sub> bulle dans un tube RMN contenant Mes<sub>3</sub>GeNH<sub>2</sub> (0,05 g; 0,11 mmole) dissous dans 1 ml de benzène. A 20°C, aucun changement n'est observé. La solution saturée en CO<sub>2</sub> est alors chauffée en tube scellé 24 h à 66°C. L'analyse CPV, IR et RMN montre la formation de Mes<sub>3</sub>GeOH (~44%); Mes<sub>3</sub>GeNCO (~35%) identifiés par comparaison à des échantillons de produits purs (cf. ci après). IR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>):  $\nu$ OH: 3675 cm<sup>-1</sup>;  $\nu$ NCO: 2279 cm<sup>-1</sup>

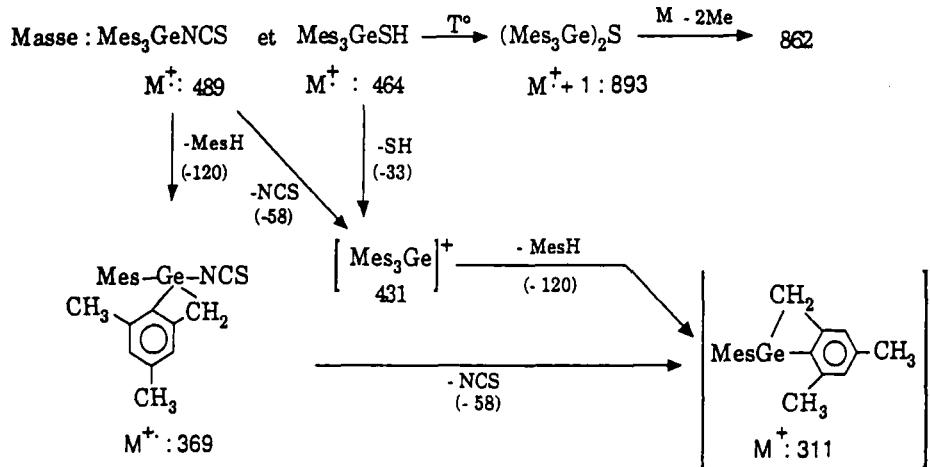
###### b) action de CS<sub>2</sub>

Dans un tube de Schlenk, le sulfure de carbone CS<sub>2</sub> (1,89 g; 24,8 mmole) est ajouté comme solvant et comme réactif sur Mes<sub>3</sub>GeNH<sub>2</sub> (0,11 g; 0,248 mmole). Il n'y a aucune réaction apparente. Après 48 h à 20°C sous agitation, l'évaporation de CS<sub>2</sub> sous pression réduite laisse Mes<sub>3</sub>GeNH<sub>2</sub> inchangé. Mes<sub>3</sub>GeNH<sub>2</sub> ainsi récupéré est repris par CS<sub>2</sub> (1,5 ml; 24,8 mmole) et placé en tube scellé 48 h à 66°C. L'analyse CPV, IR,  $^1\text{H}$  RMN et masse montre la présence de Mes<sub>3</sub>GeNCS (49%) et Mes<sub>3</sub>GeSH (48%) et (Mes<sub>3</sub>Ge)<sub>2</sub>S (traces) provenant de la dégradation thermique partielle de Mes<sub>3</sub>GeSH.

IR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>):  $\nu$ NCS: 2080 cm<sup>-1</sup>;  $\nu$ SH: 2880 cm<sup>-1</sup>;  $\nu$ GeSGe: 510 cm<sup>-1</sup>

$^1\text{H}$  RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>,  $\delta$ ppm/TMS): Mes<sub>3</sub>GeNCS: oCH<sub>3</sub>: 2,28 (s), pCH<sub>3</sub>: 2,03 (s) CH<sub>ar</sub>: 6,72 (s).

Mes<sub>3</sub>GeSH: oCH<sub>3</sub>: 2,38 (s); pCH<sub>3</sub>: 2,07 (s); CH<sub>ar</sub>: 6,65 (s); SH: 1,33 (s).



Des réarrangements de ce type impliquant une cyclisation par perte d'un hydrogène d'un CH<sub>3</sub> du mesityle ont déjà été observés.<sup>15</sup>

###### c) Préparation de Mes<sub>3</sub>Ge—N=C=X (X=O,S)

Ces composés ont été obtenus par ailleurs<sup>16</sup> dans l'action de NaN=C=X (X=O,S) sur une solution de Mes<sub>3</sub>GeCl dans le THF.

*Mes<sub>3</sub>GeN=C=O:* A AgNCO (0,161 g; 1,07 mmole) très peu soluble, en suspension dans 2 ml de THF, est ajouté Mes<sub>3</sub>GeCl (0,500 g; 1,07 mmole) dissous dans 6 ml de THF. Après 40 h sous agitation à 20°C, AgCl est éliminé par décantation. La phase surnageante après évaporation du THF conduit à 0,394 g de Mes<sub>3</sub>GeNCO (Rdt = 83%) recristallisé dans l'éther à – 20°C. F: 161–164°C.

TABLEAU III  
Réaction de tBuCOCl avec Mes<sub>3</sub>GeNH<sub>2</sub>

Temperature °C	Temps h	Solvant	"Base"	Mes <sub>3</sub> GeNH <sub>2</sub> consommée %	Mes <sub>3</sub> GeNHCOtBu (a) formé %	Mes <sub>3</sub> GeCl + tBuCONH <sub>2</sub> (a,b) formé %
20	6	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	Et <sub>3</sub> N	0	0	0
20	24	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Et <sub>3</sub> N	47	30	70
20	0,5	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	sans	67	75	25
20	24	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N	64	36	64
140	4	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Et <sub>3</sub> N	100	20	80

a - calculé à partir du Mes<sub>3</sub>GeNH<sub>2</sub> consommé

b - nous avons vérifié que tBuCONH<sub>2</sub> (0,51 g, 1,09 mmole) en présence de Et<sub>3</sub>N (0,12 g ; 1,18 mmole) ne réagit pas sur Mes<sub>3</sub>GeCl (0,11g ; 1,09 mmole) même après 4 h à 120°C en tube scellé.

TABLEAU IV  
Evolution de la réaction de H<sub>2</sub>CO sur Mes<sub>3</sub>GeNH<sub>2</sub>

Composés Conditions opératoires	Mes <sub>3</sub> GeNH <sub>2</sub> résiduel	Mes <sub>3</sub> GeNH·CH <sub>2</sub> OH + Mes <sub>3</sub> GeOCH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> *	Mes <sub>3</sub> GeOH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N <sub>4</sub> urotropine **
après 3' d'add.	20 %	80 %		
après 7 "	8 %	92 %		
5 j à 20°C	-	66 %	33%	33 %
12 j à 20°C	-	21 %	79 %	79 %

\* δ oMe : 2,33 (s); δ pMe: 2,11 (s); δ CHar : 6,75 (s); δ OCH<sub>2</sub>N : 4,80(m) et 4,65 (m); δ H mobiles: 1,30 (s).  
\*\* δ CH<sub>2</sub>: 4,38 (s)

IR (CDCl<sub>3</sub>): νNCO: 2268 cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, δppm/TMS): pCH<sub>3</sub>: 2,27 (s); oCH<sub>3</sub>: 2,21 (s); CH<sub>ar</sub>: 6,83 (s)

(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δppm/TMS): oCH<sub>3</sub>: 2,30 (s); pCH<sub>3</sub>: 2,05 (s); CH<sub>ar</sub>: 6,68 (s)

<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>, δppm/TMS): pCH<sub>3</sub>: 21,07; oCH<sub>3</sub>: 23,78; C<sub>1</sub>: 134,96; C<sub>2</sub>: 143,19; C<sub>3</sub>: 129,77; C<sub>4</sub>: 139,58; N=C=O: 124,30.

Masse (Ei): (M<sup>+</sup> - 1): 472; (M<sup>+</sup> - NCO): 431; (M<sup>+</sup> - Mes): 353.

*Mes<sub>3</sub>GeN=C=S*: Selon la méthode précédente Mes<sub>3</sub>GeCl (0,498 g, 1,07 mmole) et AgNCS (0,177 g; 1,07 mmole) conduisent à 0,492 g de Mes<sub>3</sub>GeNCS (Rdt: 94%) recristallisé dans le THF à - 20°C. F: 278-279°C.

IR (CDCl<sub>3</sub>): νNCS: 2085 cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δppm/TMS): oCH<sub>3</sub>: 2,28 (s); pCH<sub>3</sub>: 2,03 (s); CH<sub>ar</sub>: 6,65 (s)

(CDCl<sub>3</sub>, δppm/TMS): oCH<sub>3</sub>: 2,21 (s); pCH<sub>3</sub>: 2,27 (s); CH<sub>ar</sub>: 6,84 (s)

<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>, δppm/TMS): pCH<sub>3</sub>: 21,37; oCH<sub>3</sub>: 23,99; C<sub>1</sub>: 133,77; C<sub>2</sub>: 130,17; C<sub>3</sub>: 140,32; C<sub>4</sub>: 143,54; N=C=S: 130,62.

Masse (Ei): M<sup>+</sup>: 489; (M<sup>+</sup> - Mes): 369; (M<sup>+</sup> - MesH - NCS): 311.

*Action des aldehydes**a) action du formol sur Mes<sub>3</sub>GeNH<sub>2</sub>*

Dans un tube RMN, H<sub>2</sub>CO gazeux bulle dans une solution de Mes<sub>3</sub>GeNH<sub>2</sub> (0,05 g; 0,112 mmole) dissous dans 0,5 ml de C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. Le formaldéhyde est obtenu par dépolymérisation (à la flamme jaune) du trioxane. La solution est ensuite abandonnée à 20°C et l'évolution de la réaction suivie par <sup>1</sup>H RMN. Les résultats sont reportés Tableau IV.

*b) action du benzaldéhyde sur Mes<sub>3</sub>GeNH<sub>2</sub>*

-en présence de CaO. A Mes<sub>3</sub>GeNH<sub>2</sub> (0,061 g; 0,137 mmole) dissous dans 1 ml de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> est ajouté PhCHO (0,016 g; 0,150 mmole). Le mélange est ensuite chauffé à 80°C pendant 24h en ampoule scellée contenant de la chaux (CaO) (~0,30 g).

Après évaporation des solvants, l'analyse <sup>1</sup>H RMN dans CDCl<sub>3</sub>, conduit aux résultats suivants:

Mes<sub>3</sub>GeNH<sub>2</sub> résiduel (60%)

(Mes<sub>3</sub>GeOH + PhCH=NH) (26%) δCH=N: 8,59 ppm (d) J = 1,1 Hz

Mes<sub>3</sub>Ge—N=CHPh (14%), δCH=N: 8,72 ppm (s).

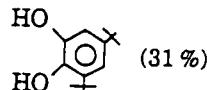
-en présence de CaSO<sub>4</sub> anhydre. Selon le même procédé, Mes<sub>3</sub>GeNH<sub>2</sub> (0,061 g; 0,137 mmole) et PhCHO (0,016 g; 0,150 mmole) en présence de CaSO<sub>4</sub> anhydre (~0,25 g) conduisent à:

(Mes<sub>3</sub>GeOH + PhCH=NH) (90%)

Mes<sub>3</sub>Ge—N=CHPh (10%), δCH=N: 8,72 ppm (s).

*Réaction avec la 3,5-di-tert-butylorthoquinone.* A Mes<sub>3</sub>GeNH<sub>2</sub> (0,050 g; 0,112 mmole) dissous dans 0,7 ml de C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> est ajouté la 3,5-di-tert-butylorthoquinone (0,022 g; 0,099 mmole). Le mélange réactionnel est chauffé 48 h à 100°C en ampoule scellée. La solution vire du vert au bleu au cours du temps. L'analyse <sup>1</sup>H RMN montre:

Mes<sub>3</sub>GeNH<sub>2</sub> (57%) (83%)†  
Mes<sub>3</sub>GeOH(13) (11%) (17%)†



*Tentatives d'obtention de Mes<sub>2</sub>Ge=N—GeMes<sub>3</sub>: Essais de synthèses de Mes<sub>2</sub>Ge(Cl)NHGeMes<sub>3</sub> par l'aminolithien*

*a) Essais de synthèse de Mes<sub>3</sub>GeNHLi.* A Mes<sub>3</sub>GeNH<sub>2</sub> en solution dans C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, Et<sub>2</sub>O ou THF est ajouté équimolairement tBuLi, nBuLi ou MeLi. La solution est traitée par Me<sub>3</sub>SiCl, MeI ou ClCH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>. Après l'évaporation des produits volatils, il y a récupération de Mes<sub>3</sub>GeNH<sub>2</sub>. Dans le cas de l'éther chlorométhylelique, l'étude <sup>1</sup>H RMN du produit récupéré montre en outre des signaux (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>: δCH<sub>2</sub>: 4,41 ppm, δCH<sub>3</sub>: 2,86 ppm) (<10%) attribuables à Mes<sub>3</sub>GeNH—CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>. Mais le faible pourcentage obtenu ne peut être considéré comme caractéristique de la formation de Mes<sub>3</sub>GeNHLi, il peut s'agir de la réaction directe (RNH<sub>2</sub> + RCl).

*b) Synthèse de Mes<sub>3</sub>GeNHMe.* A MeNH<sub>2</sub> en excès (3 ml) dans 4 ml de THF est ajouté goutte à goutte à - 30°C 0,57 ml de tBuLi à 1,7 M (0,966 mmole). Après 1 heure sous agitation à 20°C, MeNHLi est ajouté à température ambiante sur Mes<sub>3</sub>GeCl (0,450 g; 0,966 mmole) dissous dans 6 ml de THF. Après 16 h sous agitation à 20°C, le THF est évaporé. Le résidu est repris par 5 ml de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> puis filtré sur fritté afin d'éliminer LiCl formé. Le filtrat évaporé conduit à 0,432 g d'un résidu blanc de Mes<sub>3</sub>GeNHMe (Rdt: 97%) qui recristallise dans C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> à 20°C. F: 145–148°C.

IR (CDCl<sub>3</sub>): νNH: 3417 cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, δppm/TMS): oCH<sub>3</sub> + pCH<sub>3</sub>: 2,30 (s); CH<sub>ar</sub>: 6,83 (s); NCH<sub>3</sub>: 2,47 (d); NH: 0,46 (q); JNCH<sub>3</sub>/NH: 6,6 Hz.

<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>, δppm/TMS) : pCH<sub>3</sub>: 21,05; oCH<sub>3</sub>: 24,02; C<sub>1</sub>: 138,32; C<sub>2</sub>: 143,64; C<sub>3</sub>: 129,36; C<sub>4</sub>: 138,03; NCH<sub>3</sub>: 31,29.

Masse (DCI/CH<sub>4</sub>): (M<sup>+</sup> + 1-Me): 447.

*c) Synthèse de Mes<sub>2</sub>GeNMe<sub>2</sub>.* A Me<sub>2</sub>NH (3 ml) en excès dans 4 ml de THF est ajouté à - 20°C 0,57 ml de tBuLi à 1,7 M (0,966 mmole). Après 1 h sous agitation à 20°C, Me<sub>2</sub>NLi est ajouté sur Mes<sub>3</sub>GeCl (0,450 g; 0,966 mmole) dissous dans 6 ml de THF. Après 16 h, sous agitation à température ambiante, le THF est évaporé. Le résidu est repris par 5 ml de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> puis filtré pour éliminer LiCl formé. Le filtrat évaporé conduit à 0,444 g d'un résidu blanc.

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, δppm/TMS):

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

$\text{Mes}_3\text{GeNMe}_2$ : (47%); oCH<sub>3</sub> + pCH<sub>3</sub>: 2,27 (s); CH<sub>ar</sub>: 6,89 (s); N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 2,47 (s); Mes<sub>3</sub>GeH: (53%).<sup>17</sup>  
IR (CDCl<sub>3</sub>):  $\nu$ GeH = 2048 cm<sup>-1</sup>

*Essai de synthèse de Mes<sub>2</sub>Ge(Cl)-NHGeMes<sub>3</sub> par dehydrohalogénéation intermoléculaire*

*Par DBU.* A Mes<sub>3</sub>GeNH<sub>2</sub> (0,225 g; 0,5 mmole) est ajouté Mes<sub>2</sub>GeCl<sub>2</sub> (0,193 g; 0,5 mmole) dissous dans 6 ml de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, puis DBU (0,077 g; 0,5 mmole). Le mélange est chauffé 72 h à 70°C en ampoule scellée. Il n'y a pas formation de DBU, HCl. L'évaporation du solvant conduit à la récupération des produits de départ.

*Par Et<sub>3</sub>N.* A Mes<sub>3</sub>GeNH<sub>2</sub> (0,516 g; 1,16 mmole) et Mes<sub>2</sub>GeCl<sub>2</sub> (0,442 g; 1,16 mmole) dissous dans 7 ml de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> est ajouté Et<sub>3</sub>N (0,234 g; 2,32 mmole). Le mélange est chauffé 4 jours à 70°C en ampoule scellée. La formation de gros cristaux transparents est observée ainsi qu'une poudre blanche en dépôt au fond du tube identifiée par <sup>1</sup>H RMN dans CDCl<sub>3</sub> à Et<sub>3</sub>N, HCl; (0,170 g, Rdt: 98%).

Les gros cristaux transparents (0,044 g) récupérés sur le fritté sont identifiés à (Mes<sub>2</sub>GeNH)<sub>2</sub>. F: 131–135°C.

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, δppm/TMS): oCH<sub>3</sub>: 2,38 (s); pCH<sub>3</sub>: 2,23 (s); CH<sub>ar</sub>: 6,72 (s); NH: 1,57 (s)  
<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>, δppm/TMS): pCH<sub>3</sub>: 21,20; oCH<sub>3</sub>: 22,46; C<sub>1</sub>: 135,09; C<sub>2</sub>: 142,63; C<sub>3</sub>: 128,63; C<sub>4</sub>: 139,66

IR (CDCl<sub>3</sub>):  $\nu$ NH: 3416 cm<sup>-1</sup>;  $\nu$ Ge—N—Ge: 812 cm<sup>-1</sup>

Masse (Ei): M<sup>+</sup>: 652; (M<sup>+</sup> - NH<sub>2</sub>): 636; (M<sup>+</sup> - NH<sub>2</sub>-Mes): 517; (M<sup>+</sup> - Mes<sub>2</sub>GeNH): 327. (M<sup>+</sup> + 2): 654; (M<sup>+</sup> + 2-Mes): 535; (M<sup>+</sup> + 2 - Mes - MesH): 415  
(M<sup>+</sup> + 2-Mes-2MesH): 295.

Le filtrat évaporé conduit à 0,700 g d'un résidu blanc légèrement jaune analysé par RMN et CPV.  
<sup>1</sup>H RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δppm/TMS):

Mes<sub>3</sub>GeCl (51%): oCH<sub>3</sub>: 2,43 (s); pCH<sub>3</sub>: 2,07 (s); CH<sub>ar</sub>: 6,71 (s)  
(Mes<sub>2</sub>Ge—NH)<sub>2</sub> (39%): oCH<sub>3</sub>: 2,53 (s); pCH<sub>3</sub>: 2,07 (s); CH<sub>ar</sub>: 6,64 (s); NH: 1,36 (s). Mes<sub>3</sub>GeNH<sub>2</sub> résiduel (10%).

## RÉFÉRENCES

1. C. A. Kraus et H. S. Nutting, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 1622 (1932).
2. H. J. Götze, *Chem. Ber.*, **108**, 988 (1975).
3. H. J. Götze et W. Z. Garbe, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **454**, 99 (1979).
4. M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger et R. C. Srivastava, "Metal and Metalloid amides," Wiley (1980).
5. P. Rivière, M. Rivière-Baudet et J. Satgé: "Germanium" dans "Comprehensive Organometallic Chemistry." G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel Eds; Pergamon Press; Oxford, vol. 2, chap. 10 (1982).
6. M. Rivière-Baudet, A. Morère, J. F. Britten et M. Onyszchuk, *J. Organometal. Chem.*, **423**, C5 (1992).
7. M. Rivière-Baudet, P. Rivière, A. Khallaayoun, J. Satgé et K. Rauzy, *J. Organometal. Chem.*, **358**, 77 (1988).
8. A. Morère, Thèse Toulouse, (1992).
9. M. Rivière-Baudet et J. Satgé, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 1356 et Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **89**, 1281 (1970).
10. M. Rivière-Baudet, A. Morère et A. Khallaayoun, *J. Organomet. Chem.*, sous presse (1992).
11. M. Rivière-Baudet, P. Rivière, A. Castel, A. Morère et C. Abdennhader, *J. Organometal. Chem.*, **409**, 131 (1991).
12. M. Rivière-Baudet et A. Morère, *J. Organometal. Chem.*, sous presse, (1992).
13. I. I. Lapkin, V. A. Dumler et E. S. Ponosova, *Zh. Obshch. Khim.*, **39**, (1969), 1455. Engl. Ed. **39**, 1426 (1969).
14. A. Morère, M. Rivière-Baudet, J. F. Britten et M. Onyszchuk, *Main Group. Metal. Chem.*, Publication en cours (1992).
15. P. Rivière, M. Rivière-Baudet, A. Castel, D. Desor et C. Abdennhader, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **61**, 189 (1991).
16. M. Onyszchuk, G. Hihara, M. Rivière-Baudet et A. Morère, publication en cours.
17. P. Rivière, M. Rivière-Baudet et J. Satgé, *Organometallic Synth.* Ed. R. B. King, J. J. Eisch, Elsevier, N.Y., vol. 4, 545 (1988).