

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 $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$: SYNTHESSES, STRUCTURE, PROPRIÉTÉS

Monique Rivière-Baudet^a; Alain Morère^a; Mario Onyszchuk^b; Jacques Satgé^a

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

To cite this Article Rivière-Baudet, Monique , Morère, Alain , Onyszchuk, Mario and Satgé, Jacques(1992) 'TRIMESITYLGERMYLAMINE $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$: SYNTHESSES, 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,^a ALAIN MORÈRE,^a
MARIO ONYSZCHUK^b et JACQUES SATGÉ^a

^aLaboratoire de chimie des Organominéraux, U.R.A. 477 du CNRS, Université
Paul Sabatier, 31062 Toulouse cedex, France; ^bDepartment 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 ($\text{Mes}_3\text{GeN}=\text{C}=\text{X}$; $\text{X}=\text{O}$, 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 trimesitylgermylamino group failed to stabilize a N-germylated germa-imine since the precursor $\text{Mes}_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{NH}-\text{GeMes}_3$ is not stable and gave cyclodigermazane (Mes_2GeNH)₂ 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 et le disulfure de carbone, elles ne se font qu'à chaud et seuls sont obtenus les trimésitylgermyl iso- ou isothio-cyanates ($\text{Mes}_3\text{GeN}=\text{C}=\text{X}$; $\text{X}=\text{O}$, 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.

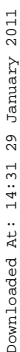
Malgré l'encombrement stérique, le groupement trimésitylgermylamino n'a pas permis d'obtenir une germa-imine stable car le précurseur $\text{Mes}_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{NH}-\text{GeMes}_3$ est lui-même instable et conduit par échange des liaisons Ge-Cl/Ge-N au cyclodigermazane (Mes_2GeNH)₂ avec formation de chlorure de trimésitylgermanium.

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

INTRODUCTION

Les amines primaires du germanium ont reçu peu d'attention jusqu'à ce jour. Seuls deux composés R_3GeNH_2 ont été décrits: pour $\text{R} = \text{Ph}^1$ et $\text{R} = \text{iPr}^{2,3}$ Lorsque

Downloaded At: 14:31 29 January 2011

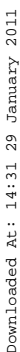
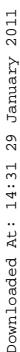


Downloaded At: 14:31 29 January 2011

Downloaded At: 14:31 29 January 2011

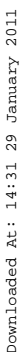
Downloaded At: 14:31 29 January 2011

Downloaded At: 14:31 29 January 2011



Downloaded At: 14:31 29 January 2011

Downloaded At: 14:31 29 January 2011



Downloaded At: 14:31 29 January 2011

Downloaded At: 14:31 29 January 2011

Downloaded At: 14:31 29 January 2011

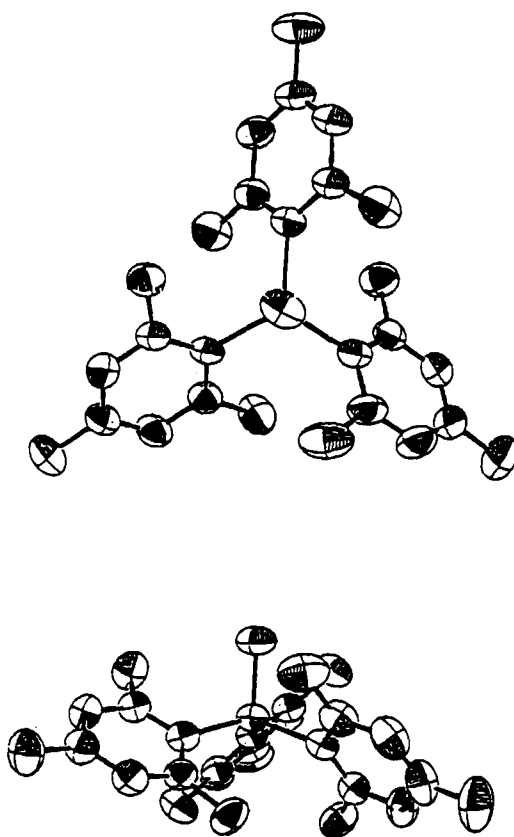


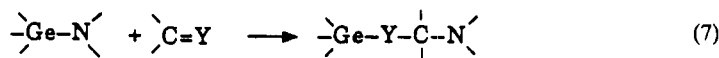
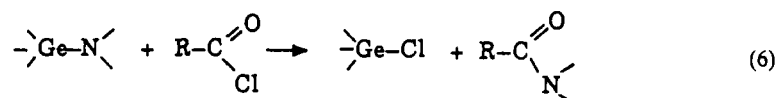
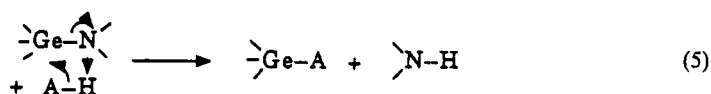
FIGURE 1 Représentation de $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$ vu le long du pseudo axe C_3 et perpendiculairement à celui-ci.

Les coordonnées atomiques, les longueurs de liaison, la valeur des angles et les paramètres thermiques ont été déposés au "Cambridge Crystallographic 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 ₁ 102,8(1)	C1-Ge-C ₁₀ 116,6(1)	Ge-C ₁ 1,973(3)
N-Ge-C ₁₀ 104,1(1)	C ₁ -Ge-C ₁₉ 113,0(1)	Ge-C ₁₀ 1,986(3)
N-Ge-C ₁₉ 107,1(1)	C ₁₀ -Ge-C ₁₉ 112,01(1)	Ge-C ₁₉ 1,976(4)
		Ge-N 1,854(3)

Réactivité de la Trimésitylgermylamine

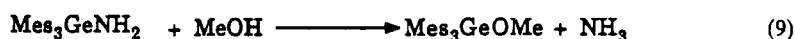
Les composés à liaison germanium-azote sont habituellement très réactifs. Mis à part les réactions de N-métallation ou N-alkylation dans les germylamines secondaires, la réactivité est due principalement à la présence de la liaison Ge-N qui conduit facilement à des réactions de clivage (Equation 5 et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

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.

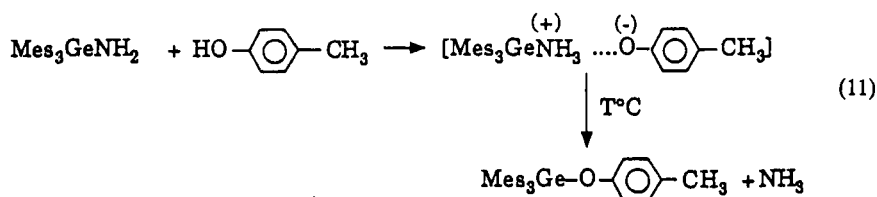


De la même façon l'acide chlorhydrique (12N) réagit lentement sur $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$ dissous dans le benzène ou l'éther à 20°C; par contre HCl gazeux réagit instantanément et de façon exothermique sur $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$ en solution étherée (Equation 10).

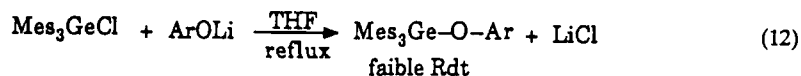


Le chlorhydrate de triéthylamine conduit également mais de façon plus progressive à la même réaction de clivage.

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.⁸

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_3N 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_3GeCl , contrairement à ce qui était attendu. Ceci peut être dû soit à la libération par chauffage du nucléophile Cl^- qui attaque préférentiellement l'atome de ger-

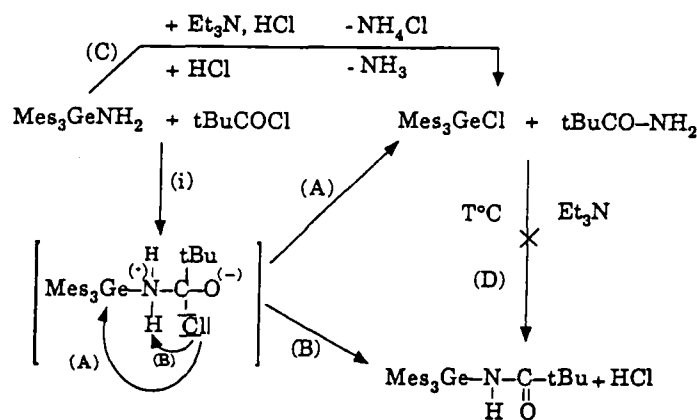
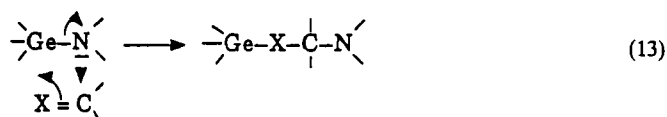


Schéma 1

manium dans l'état de transition (voie A), soit plus vraisemblablement au clivage direct de $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$ par Et_3N , 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 dipoles 1-2 conduisent à des réactions d'addition faciles sur les liaisons germanium-azote (Equation 7). Le mécanisme habituellement postulé pour de telles réactions^{4,5} 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 CO_2 et CS_2 . A 20°C il n'y a pas de réaction observable avec CO_2 ou 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 thermiquement⁹ et leur dégradation conduit aux isocyanates ou isothiocyanates correspondants:

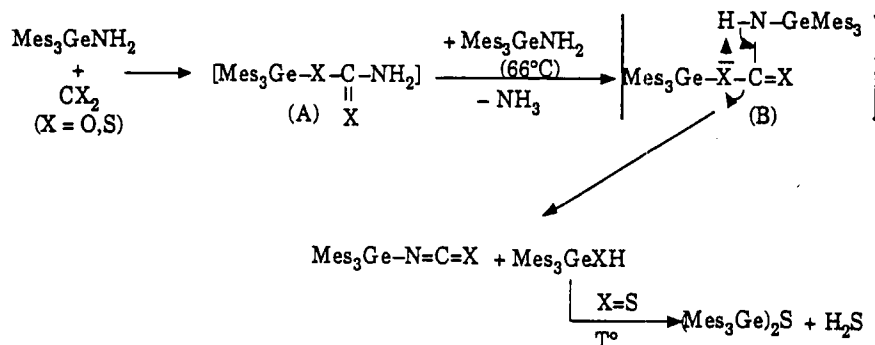


Schéma 2

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 pensions pouvoir mettre en évidence une compétition entre la réaction de la liaison germanium-azote et celle du groupement NH_2 (Schéma 3).

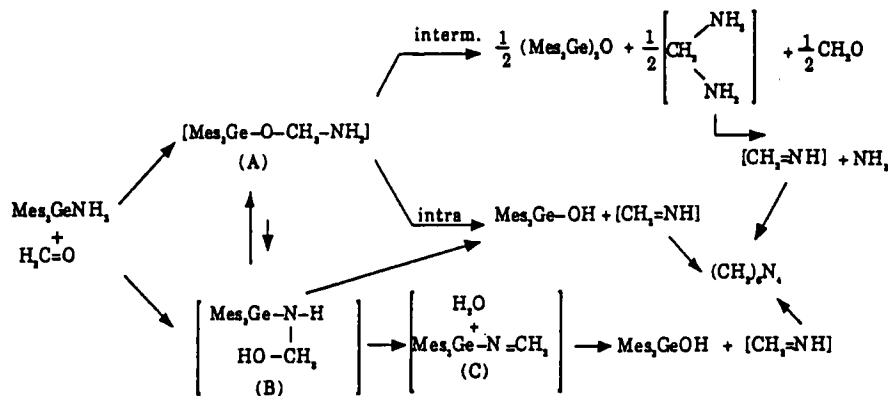


Schéma 3

Il semble bien qu'il y ait compétition entre ces deux réactions: en ^1H 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 Mes_3GeOH 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 germyl-imine (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 PhCH=NH et à l'hydroxyde de trimésitylgermanium. Deux types de décomposition de l'adduit (B) initial sont envisageables (Schéma 4).

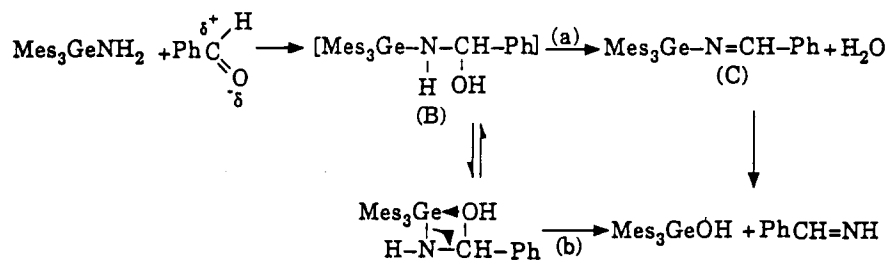


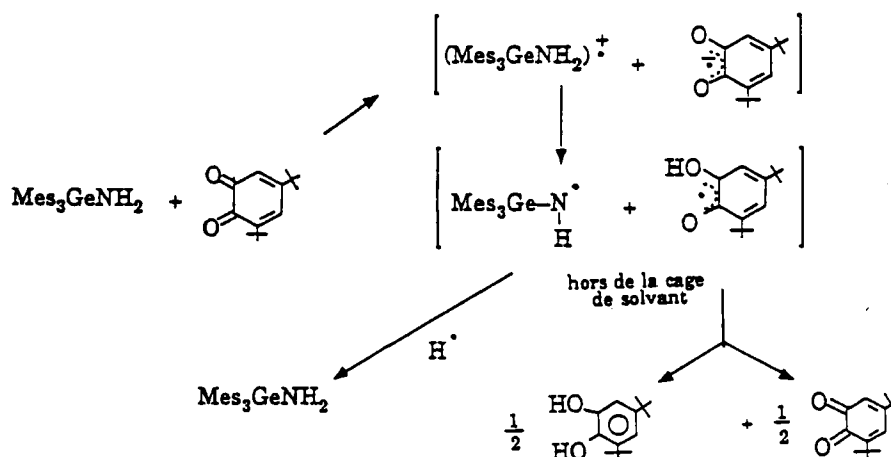
Schéma 4

L'imine germaniée (C) qui se formerait selon la voie (a) Schéma 4, n'a jamais été isolée bien qu'un signal transitoire $\delta\text{CH} = 8,72$ 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 retranspose sans se déshydrater.

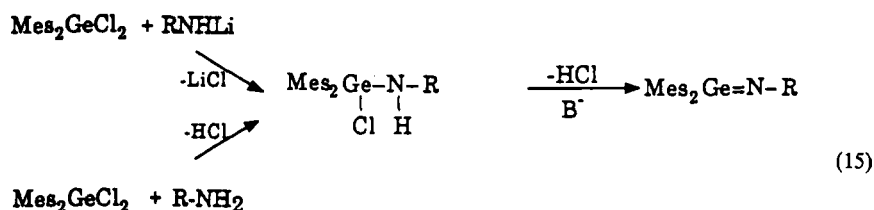
Réaction avec la 3,5-di-tert-butylorthoquinone. Il avait été observé précédemment⁷ que les germyldiméthylamines R_3GeNMe_2 s'additionnaient sur la 3,5-di-tert-butylorthoquinone pour conduire principalement aux adduits 1-2 et 1-4 et à leurs décompositions; ainsi qu'à la formation de germylcatéchol et 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 diphenol 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,¹⁰ dans une étude comparative de la réactivité d'amines germaniées primaire, secondaire et tertiaire avec cette même quinone (Schéma 5).¹⁰



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

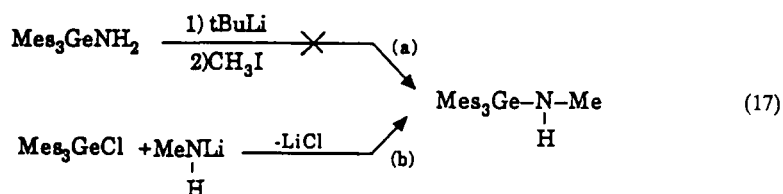
Une première étape de la synthèse d'une germa-imine passe par l'obtention du précurseur halogénogermylamine, selon la réaction de l'Équation 15.^{11,12}



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).



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 trimésitylchlorogermine (Equation 17b).

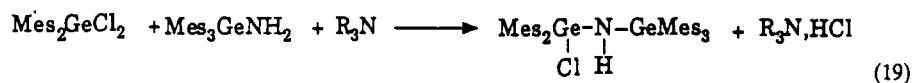


La N,N-diméthyl N-trimésitylgermylamine est également accessible bien que les rendements soient faibles (Equation 18) et qu'il y ait formation compétitive de Mes_3GeH (cf. Equation 4).



Il faut cependant souligner que les hydrogènes fonctionnels de $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$, particulièrement "blindés" en ^1H RMN (δ_{NH} : 0,55 ppm (s) au lieu de 1 à 2 ppm pour RNH_2), sont cependant échangeables avec D_2O . Il semblerait donc que l'amoindrissement 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 dimésityldichlorogermine 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 inter-moléculairement, conduisant à la formation de la dimésitylgerma-imine ($\text{Mes}_2\text{Ge}=\text{NH}$) transitoire qui se dimérise 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 (Mes_2GeNH)₂.

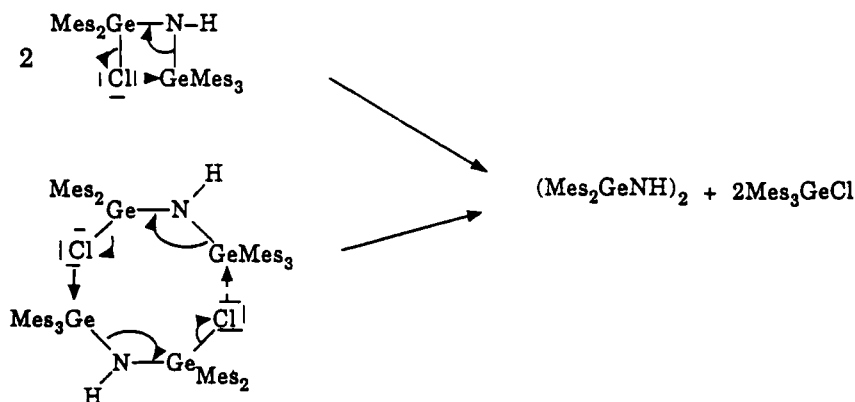


Schéma 6

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 ¹H et ¹³C 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 Et₄Ge ou Bu₄Ge).

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 $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$

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_3GeH .

A l'amidure NaNH_2 ainsi préparé, est ajouté Mes_3GeCl (5,01 g; 10,7 mmole) dissous dans 300 ml d'éther anhydre. Le mélange est refroidi à -80°C . On ajoute de l'ammoniac préalablement séché sur KOH (~200 ml) avant de laisser le mélange revenir lentement à température ambiante (~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°C , Rdt: 87% soluble dans Et_2O , C_6H_6 , pentane, cyclohexane, dioxanne, THF, CCl_4 , CHCl_3 . La recrystallisation dans un minimum d'éther conduit à $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$ pur. F: 166°C

IR (C_6H_6): ν_{NH} : 3420 cm^{-1} ; ν_{NH} : 3340 cm^{-1}

^1H RMN (C_6D_6 , $\delta\text{ppm/TMS}$): C_6H_2 : 6,74 (s, 6H); oCH_3 : 2,32 (s, 18 H) pCH_3 : 2,11 (s, 9H); NH_2 : 0,55 (s, 2H, déplacé par D_2O).

^{13}C RMN (CDCl_3 , $\delta\text{ppm/TMS}$): C_1 : 140,52; C_2 : 144,55; C_3 : 130,83; C_4 : 139,35; oCH_3 : 25,55; pCH_3 : 21,98.

Masse (Ei): M^+ : 447; ($\text{M}^+ - \text{NH}_2$): 430; ($\text{M}^+ - \text{Mes}$): 328

analyse: pour $\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{NGe}$: % 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_2 est préparé par addition de $n\text{BuLi}$ (6,64 mmole dans l'hexane à 1,5 M) à une solution saturée de NH_3 sec dans le THF anhydre à -30°C . La réaction est exothermique. Le mélange est ramené à température ambiante et Mes_3GeCl (3,10 g; 6,64 mmole) dissous dans 20 ml de THF est ajouté sous agitation. Après 48 h à 20°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°C .

Réactivité de la-trimesitylgermylamine

Réactions de clivage

Avec l'eau. La réaction de H_2O (0,05 g; 2,77 mmole) avec $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$ (0,23 g; 0,51 mmole) dans C_6D_6 (3 ml) est suivie par ^1H RMN et conduit aux résultats rassemblés Tableau I.

Avec 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 ^1H RMN dans C_6D_6 (3 ml). Après 20 h à 80°C en tube scellé il reste 28% de $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$. Il s'est formé 72% de Mes_3GeOMe .

Avec HCl

i) *en phase hétérogène:* Réaction suivie en ^1H RMN: à un échantillon de $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$ dissous dans C_6D_6 est ajouté 1 goutte de HCl 12 N. A 20°C la conversion en Mes_3GeCl 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_2 , l'évaporation des solvants sous pression réduite conduit à 2,24 g de Mes_3GeCl . 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 ^1H RMN (DMSO , d_6) montre un signal δNH_4 : 7,5 ppm (t, 1.1.1) JN-H : 50 Hz, confirmant la formation de NH_4Cl . Après évaporation des solvants, le filtrat conduit à 0,53 g de Mes_3GeCl . Rdt: 46%

Avec Et_3N , HCl . A $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$ (0,15 g; 0,336 mmole) dissous dans 2 ml de benzène est ajouté Et_3N , HCl (0,046 g; 0,334 mmole). Après 24 h d'agitation à 20°C , l'analyse ^1H RMN montre la formation de 40% de Mes_3GeCl . 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 $^\circ\text{C}$	% $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$ résiduel	% Mes_3GeOH 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 $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$ avec le paracrésol

Temps en h	Température °C	% $\text{Mes}_3\text{Ge}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ 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 $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$

a) Caractérisation du sel d'ammonium

en IR: L'enregistrement du spectre IR de la solution obtenue en ajoutant $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$ (0,087 g; 0,194 mmole dans 0,13 ml de CCl_4) à du paracrésol (0,022 g; 0,203 mmole) montre la formation d'une large bande d'absorption centrée à 2577 cm^{-1} , caractéristique de la formation d'un sel d'ammonium. Cette bande d'absorption disparaît dans le produit final $\text{Mes}_3\text{Ge}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$.

en $^1\text{H RMN}$: A une solution de $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$ (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 $^1\text{H RMN}$ est enregistré dans C_6D_6 .

$^1\text{H RMN}$ (C_6D_6 , $\delta\text{ppm/TMS}$): CH_2 : 6,65 (s, 10 H); oCH_3 : 2,25 (s, 18 H); pCH_3 : 2,08 (s, 12 H); NH_3 : 3,47 (s, 3 H).

b) Préparation de $\text{Mes}_3\text{Ge}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$

à partir de $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$ en solution. Un mélange identique à celui préparé ci-dessus pour la caractérisation du sel d'ammonium en $^1\text{H RMN}$ est chauffé en tube scellé. La décomposition du sel d'ammonium est suivie en $^1\text{H RMN}$ par la disparition du signal NH_3 .

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 $\text{Mes}_3\text{Ge}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$.

F: $185-187^\circ\text{C}$.

analyse $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{Ge}$: % calc. C: 76,00; H: 7,50;

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

IR: $\nu_{\text{Ge}-\text{O}-\text{C}}$: 1026 cm^{-1}

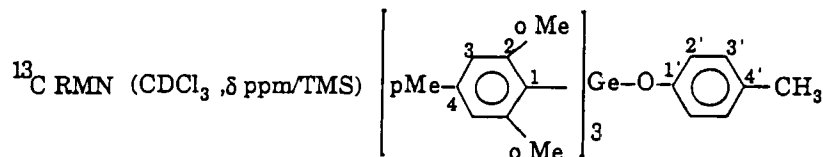
-à partir de $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$ sans solvant

En tube de Schlenk, à $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$ (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 $\text{Mes}_3\text{Ge}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$.

F: $183-185^\circ\text{C}$.

$^1\text{H RMN}$ (C_6D_6 , $\delta\text{ppm/TMS}$): CH_2 : 6,65 (10 H); oMe : 2,34 (s, 18 H), pMe : 2,07 (s, 12 H).



Mes: C_1 : 137,31; C_2 : 143,20; C_3 : 129,52; C_4 : 139,06; oMe : 23,91; pMe : 21,11 — $\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$: C_1' : 153,72; C_2' : 115,24; C_3' : 130,02; C_4' : 129,52; pMe : 20,54 Masse (Ei): M^{+} : 538; ($\text{M}^{+}-\text{Me}$): 523; ($\text{M}^{+}-\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$): 431; ($\text{M}^{+}-\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3-\text{MesH}$): 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 $n\text{BuLi}$ (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_3GeCl (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 ^1H RMN du résidu montre moins de 20% de transformation de Mes_3GeCl .

Un essai semblable, après 20 h de reflux dans le THF n'améliore pas le rendement en $\text{Mes}_3\text{GeOC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$. Les tentatives de recristallisation de $\text{Mes}_3\text{GeOC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ 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_3GeOH (F: 194°C).¹³ Le $\text{Mes}_3\text{Ge}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ reste en solution.

Avec $t\text{Bu}-\text{CO}-\text{Cl}$. Procédure standard d'une expérience type: à $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$ dissous dans C_6H_6 (ou C_6D_6 pour les réactions suivies en ^1H RMN) on ajoute Et_3N ou de la pyridine (en proportion équimoléculaire plus 10% d'excès) et $t\text{BuCOCl}$ (en proportion équimoléculaire). Le mélange est placé en tube scellé. Les rendements en produits formés sont déterminés par ^1H RMN par comparaison à des échantillons de produits purs et rapportés dans le Tableau III. $\text{Mes}_3\text{GeNH}-\text{COtBu}$ a été préparé par la réaction de Mes_3GeCl sur $t\text{BuCONHLi}$. F: $179-180^\circ\text{C}$.¹⁴

Réactions d'addition

Réactions avec CO_2 et CS_2

a) action de CO_2

Le dioxyde de carbone gazeux préalablement séché par passage sur CaCl_2 bulle dans un tube RMN contenant $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$ (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_2 est alors chauffée en tube scellé 24 h à 66°C . L'analyse CPV, IR et RMN montre la formation de Mes_3GeOH (~44%); Mes_3GeNCO (~35%) identifiés par comparaison à des échantillons de produits purs (cf. ci après). IR (C_6H_6): νOH : 3675 cm^{-1} ; νNCO : 2279 cm^{-1}

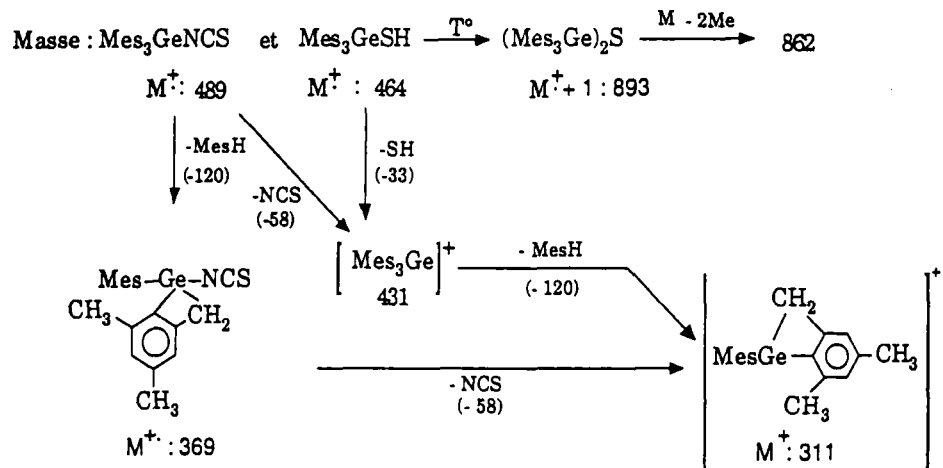
b) action de CS_2

Dans un tube de Schlenk, le sulfure de carbone CS_2 (1,89 g; 24,8 mmole) est ajouté comme solvant et comme réactif sur $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$ (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_2 sous pression réduite laisse $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$ inchangé. $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$ ainsi récupéré est repris par CS_2 (1,5 ml; 24,8 mmole) et placé en tube scellé 48 h à 66°C . L'analyse CPV, IR, ^1H RMN et masse montre la présence de Mes_3GeNCS (49%) et Mes_3GeSH (48%) et $(\text{Mes}_3\text{Ge})_2\text{S}$ (traces) provenant de la dégradation thermique partielle de Mes_3GeSH .

IR (C_6H_6): νNCS : 2080 cm^{-1} ; νSH : 2880 cm^{-1} ; νGeSGe : 510 cm^{-1}

^1H RMN (C_6D_6 , $\delta\text{ppm/TMS}$): Mes_3GeNCS : o CH_3 : 2,28 (s), p CH_3 : 2,03 (s) CH_ar : 6,72 (s).

Mes_3GeSH : o CH_3 : 2,38 (s); p CH_3 : 2,07 (s); CH_ar : 6,65 (s); SH: 1,33 (s).



Des réarrangements de ce type impliquant une cyclisation par perte d'un hydrogène d'un CH_3 du mesityle ont déjà été observés.¹⁵

c) Préparation de $\text{Mes}_3\text{Ge}-\text{N}=\text{C}=\text{X}$ ($\text{X}=\text{O}, \text{S}$)

Ces composés ont été obtenus par ailleurs¹⁶ dans l'action de $\text{NaN}=\text{C}=\text{X}$ ($\text{X}=\text{O}, \text{S}$) sur une solution de Mes_3GeCl dans le THF.

$\text{Mes}_3\text{GeN}=\text{C}=\text{O}$: A AgNCO (0,161 g; 1,07 mmole) très peu soluble, en suspension dans 2 ml de THF, est ajouté Mes_3GeCl (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_3GeNCO (Rdt = 83%) recristallisé dans l'éther à -20°C . F: $161-164^\circ\text{C}$.

TABLEAU III
Réaction de $t\text{BuCOCl}$ avec $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$

Température °C	Temps h	Solvant	"Base"	$\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$ consommée %	$\text{Mes}_3\text{GeNHCotBu}$ (a) formé %	Mes_3GeCl + $t\text{BuCONH}_2$ (a,b) formé %
20	6	C_6D_6	Et_3N	0	0	0
20	24	C_6H_6	Et_3N	47	30	70
20	0,5	C_6D_6	sans	67	75	25
20	24	C_6H_6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$	64	36	64
140	4	C_6H_6	Et_3N	100	20	80

a - calculé à partir du $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$ consommé

b - nous avons vérifié que $t\text{BuCONH}_2$ (0,51 g, 1,09 mmole) en présence de Et_3N (0,12 g ; 1,18 mmole) ne réagit pas sur Mes_3GeCl (0,11 g ; 1,09 mmole) même après 4 h à 120°C en tube scellé.

TABLEAU IV
Evolution de la réaction de H_2CO sur $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$

Composés Conditions opératoires	$\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$ résiduel	$\text{Mes}_3\text{GeNH-CH}_2\text{OH}$ + $\text{Mes}_3\text{GeOCH}_2\text{NH}_2$ •	Mes_3GeOH	$(\text{CH}_2)_3\text{N}_4$ 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 %

- δoMe : 2,33 (sl); δpMe : 2,11 (sl); δCHar : 6,75 (sl); $\delta \text{OCH}_2\text{N}$: 4,80(m) et 4,65 (m); $\delta \text{H mobiles}$: 1,30(sl)
- δCH_2 : 4,38 (s)

IR (CDCl_3): νNCO : 2268 cm^{-1}

^1H RMN (CDCl_3 , $\delta\text{ppm/TMS}$): pCH_3 : 2,27 (s); oCH_3 : 2,21 (s); CH_{ar} : 6,83 (s)

(C_6D_6 , $\delta\text{ppm/TMS}$): oCH_3 : 2,30 (s); pCH_3 : 2,05 (s); CH_{ar} : 6,68 (s)

^{13}C RMN (CDCl_3 , $\delta\text{ppm/TMS}$): pCH_3 : 21,07; oCH_3 : 23,78; C_1 : 134,96; C_2 : 143,19; C_3 : 129,77; C_4 : 139,58; $\text{N}=\text{C}=\text{O}$: 124,30.

Masse (Ei): ($\text{M}^+ - 1$): 472; ($\text{M}^+ - \text{NCO}$): 431; ($\text{M}^+ - \text{Mes}$): 353.

$\text{Mes}_3\text{GeN}=\text{C}=\text{S}$: Selon la méthode précédente Mes_3GeCl (0,498 g, 1,07 mmole) et AgNCS (0,177 g; 1,07 mmole) conduisent à 0,492 g de Mes_3GeNCS (Rdt: 94%) recristallisé dans le THF à - 20°C. F: 278-279°C.

IR (CDCl_3): νNCS : 2085 cm^{-1}

^1H RMN (C_6D_6 , $\delta\text{ppm/TMS}$): oCH_3 : 2,28 (s); pCH_3 : 2,03 (s); CH_{ar} : 6,65 (s)

(CDCl_3 , $\delta\text{ppm/TMS}$): oCH_3 : 2,21 (s); pCH_3 : 2,27 (s); CH_{ar} : 6,84 (s)

^{13}C RMN (CDCl_3 , $\delta\text{ppm/TMS}$): pCH_3 : 21,37; oCH_3 : 23,99; C_1 : 133,77; C_2 : 130,17; C_3 : 140,32; C_4 : 143,54; $\text{N}=\text{C}=\text{S}$: 130,62.

Masse (Ei): M^+ : 489; ($\text{M}^+ - \text{Mes}$): 369; ($\text{M}^+ - \text{MesH} - \text{NCS}$): 311.

*Action des aldehydes**a) action du formol sur $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$*

Dans un tube RMN, H_2CO gazeux bulle dans une solution de $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$ (0,05 g; 0,112 mmole) dissous dans 0,5 ml de C_6D_6 . Le formaldéhyde est obtenu par dépolymérisation (à la flamme jaune) du trioxanne. La solution est ensuite abandonnée à 20°C et l'évolution de la réaction suivie par ^1H RMN. Les résultats sont reportés Tableau IV.

b) action du benzaldéhyde sur $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$

-en présence de CaO . A $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$ (0,061 g; 0,137 mmole) dissous dans 1 ml de C_6H_6 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 ^1H RMN dans CDCl_3 , conduit aux résultats suivants:

$\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$ résiduel (60%)

($\text{Mes}_3\text{GeOH} + \text{PhCH}=\text{NH}$) (26%) $\delta\text{CH}=\text{N}$: 8,59 ppm (d) $J = 1,1$ Hz

$\text{Mes}_3\text{Ge}-\text{N}=\text{CHPh}$ (14%), $\delta\text{CH}=\text{N}$: 8,72 ppm (s).

-en présence de CaSO_4 anhydre. Selon le même procédé, $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$ (0,061 g; 0,137 mmole) et PhCHO (0,016 g; 0,150 mmole) en présence de CaSO_4 anhydre (~0,25 g) conduisent à:

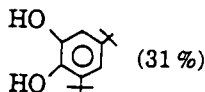
($\text{Mes}_3\text{GeOH} + \text{PhCH}=\text{NH}$) (90%)

$\text{Mes}_3\text{Ge}-\text{N}=\text{CHPh}$ (10%), $\delta\text{CH}=\text{N}$: 8,72 ppm (s).

Réaction avec la 3,5-di-tert-butylorthoquinone. A $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$ (0,050 g; 0,112 mmole) dissous dans 0,7 ml de C_6D_6 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 ^1H RMN montre:

$\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$ (57%) (83%)†

Mes_3GeOH (13) (11%) (17%)†



Tentatives d'obtention de $\text{Mes}_2\text{Ge}=\text{N}-\text{GeMes}_3$: Essais de synthèses de $\text{Mes}_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{NHGeMes}_3$ par l'aminolithien

a) Essais de synthèse de $\text{Mes}_3\text{GeNHLi}$. A $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$ en solution dans C_6H_6 , Et_2O ou THF est ajouté équimolairement tBuLi , nBuLi ou MeLi . La solution est traitée par Me_3SiCl , MeI ou $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$. Après l'évaporation des produits volatils, il y a récupération de $\text{Mes}_3\text{GeNH}_2$. Dans le cas de l'éther chlorométhylé, l'étude ^1H RMN du produit récupéré montre en outre des signaux (C_6D_6 : δCH_2 : 4,41 ppm, δCH_3 : 2,86 ppm) (<10%) attribuables à $\text{Mes}_3\text{GeNH}-\text{CH}_2\text{OCH}_3$. Mais le faible pourcentage obtenu ne peut être considéré comme caractéristique de la formation de $\text{Mes}_3\text{GeNHLi}$, il peut s'agir de la réaction directe ($\text{RNH}_2 + \text{RCl}$).

b) Synthèse de $\text{Mes}_3\text{GeNHMe}$. A MeNH_2 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_3GeCl (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_6H_6 puis filtré sur fritté afin d'éliminer LiCl formé. Le filtrat évaporé conduit à 0,432 g d'un résidu blanc de $\text{Mes}_3\text{GeNHMe}$ (Rdt: 97%) qui recristallise dans C_6H_6 à 20°C. F: 145-148°C.

IR (CDCl_3): νNH : 3417 cm^{-1}

^1H RMN (CDCl_3 , $\delta\text{ppm/TMS}$): oCH_3 + pCH_3 : 2,30 (s); CH_2 : 6,83 (s); NCH_3 : 2,47 (d); NH : 0,46 (q); JNCH_3/NH : 6,6 Hz.

^{13}C RMN (CDCl_3 , $\delta\text{ppm/TMS}$): pCH_3 : 21,05; oCH_3 : 24,02; C_1 : 138,32; C_2 : 143,64; C_3 : 129,36; C_4 : 138,03; NCH_3 : 31,29.

Masse (DCI/CH_4): ($\text{M}^+ + 1\text{-Me}$): 447.

c) Synthèse de $\text{Mes}_3\text{GeNMe}_2$. A Me_2NH (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_2NHLi est ajouté sur Mes_3GeCl (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_6H_6 puis filtré sur fritté pour éliminer LiCl formé. Le filtrat évaporé conduit à 0,444 g d'un résidu blanc.

^1H RMN (CDCl_3 , $\delta\text{ppm/TMS}$):

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

Mes₃GeNMe₂: (47%); oCH₃ + pCH₃: 2,27 (s); CH_{ar}: 6.89 (s); N(CH₃)₂: 2,47 (s);
 Mes₃GeH: (53%).¹⁷
 IR (CDCl₃): ν_{GeH} = 2048 cm⁻¹

Essai de synthèse de Mes₂Ge(Cl)-NHGeMes₃ par dehydrohalogénération intermoléculaire

Par DBU. A Mes₃GeNH₂ (0,225 g; 0,5 mmole) est ajouté Mes₂GeCl₂ (0,193 g; 0,5 mmole) dissous dans 6 ml de C₆H₆, 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 Et₃N. A Mes₃GeNH₂ (0,516 g; 1,16 mmole) et Mes₂GeCl₂ (0,442 g; 1,16 mmole) dissous dans 7 ml de C₆H₆ est ajouté Et₃N (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 ¹H RMN dans CDCl₃ à Et₃N, HCl; (0,170 g, Rdt: 98%).

Les gros cristaux transparents (0,044 g) récupérés sur le fritté sont identifiés à (Mes₂GeNH)₂. F: 131–135°C.

¹H RMN (CDCl₃, δppm/TMS): oCH₃: 2,38 (s); pCH₃: 2,23 (s); CH_{ar}: 6,72 (s); NH: 1,57 (s)

¹³C RMN (CDCl₃, δppm/TMS): pCH₃: 21,20; oCH₃: 22,46; C₁: 135,09; C₂: 142,63; C₃: 128,63; C₄: 139,66

IR (CDCl₃): ν_{NH}: 3416 cm⁻¹; ν_{Ge—N—Ge}: 812 cm⁻¹

Masse (Ei): M⁺: 652; (M⁺ - NH₂): 636; (M⁺ - NH₂-Mes): 517; (M⁺ - Mes₂GeNH): 327. (M⁺ + 2): 654; (M⁺ + 2-Mes): 535; (M⁺ + 2 - Mes-MesH): 415
 (M⁺ + 2-Mes-2MesH): 295.

Le filtrat évaporé conduit à 0,700 g d'un résidu blanc légèrement jaune analysé par RMN et CPV.

¹H RMN (C₆D₆, δppm/TMS):

Mes₃GeCl (51%): oCH₃: 2,43 (s); pCH₃: 2,07 (s); CH_{ar}: 6,71 (s)

(Mes₂Ge—NH)₂ (39%): oCH₃: 2,53 (s); pCH₃: 2,07 (s); CH_{ar}: 6,64 (s); NH: 1,36 (s). Mes₃GeNH₂ résiduel (10%).

RÉFÉRENCES

1. C. A. Kraus et H. S. Nuttig, *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).