

This article was downloaded by:

On: 28 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>

DERIVES N-GERMANIES DE LA 2,4,6-TRIFLUOROANILINE: GERMYLAMINES, GERMA-IMINE, CYCLODIGERMAZANE

Monique Riviere-baudet^a; Fatima El Baz^b; Jaques Satge^a; Abdelhay Khallaayoun^b; Mohamed Ahra^b

^a Laboratoire d'Hétérochimie Fondamentale et Appliquée, URA 477 du CNRS, Université Paul Sabatier, Toulouse-cedex, France ^b Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique, Faculté des Sciences, Université Ibnou Zohr, Agadir, Maroc

To cite this Article Riviere-baudet, Monique , Baz, Fatima El , Satge, Jaques , Khallaayoun, Abdelhay and Ahra, Mohamed(1996) 'DERIVES N-GERMANIES DE LA 2,4,6-TRIFLUOROANILINE: GERMYLAMINES, GERMA-IMINE, CYCLODIGERMAZANE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 112: 1, 203 — 217

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509608046364

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509608046364>

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.

DERIVES N-GERMANIES DE LA 2,4,6-TRIFLUOROANILINE: GERMYLAMINES, GERMA-IMINE, CYCLODIGERMAZANE

MONIQUE RIVIERE-BAUDET,^{†*} FATIMA EL BAZ,[‡] JAIQUES SATGE,[†]
ABDELHAY KHALLAAYOUN[‡] et MOHAMED AHRA[‡]

[†]*Laboratoire d'Hétérochimie Fondamentale et Appliquée, URA 477 du CNRS,
Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse-cedex, France;*

[‡]*Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique, Université Ibnou Zohr,
Faculté des Sciences, B.P 28/S, Agadir, Maroc*

(Received October 26, 1995)

Germyl derivatives of N-2,4,6-trifluoroaniline were synthesized either by dehydrohalogenation between halogermanes and 2,4,6-trifluoroaniline over DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène) or by elimination between halogermanes and 2,4,6-trifluoroanilino-lithium. Dimesitylfluorogermyl N-2,4,6-trifluoroanilino-lithium stabilized by THF slowly eliminated lithium fluoride leading to 2,4(2,4,6-trifluorophenyl)-1,3-tetramesitylcyclodigermazane, mainly through intermolecular elimination while in the presence of MgBr₂ or tBuMgBr the corresponding germa-imine was formed. Dimesitylchlorogermyl-2,4,6-trifluoroanilino lithium also led to cyclodigermazane while the corresponding bromogermyl lithium or magnesium compound gave mainly the stable 2,4,6-trifluorophenyl dimesitylgerma-imine by intramolecular elimination. The same stable germa-imine was also obtained by exchange reaction between dichlorodimesitylgermane and N-bis(triethylgermyl)2,4,6-trifluoroaniline. Reactivities of monomeric germa-imine and its dimer cyclodigermazane are compared. The dimer is almost inert towards water and methanol and does not react with chloroform and N-*tert*-butylphenyl nitrene while the germa-imine leads to the corresponding adducts. The adduct with chloroform through α -elimination of dichlorocarbene gave N-dimesitylchlorogermyl trifluoroaniline. The electron withdrawing effects of the trifluorophenyl group on nitrogen stabilize the germa-imine, preventing its dimerization, but also induce a decrease in reactivity of germanium nitrogen compounds within the series.

Key words: Halogermynes, germynes, stable germa-imine, cyclodigermazane, N-germyl derivatives of 2,4,6-trifluoroaniline.

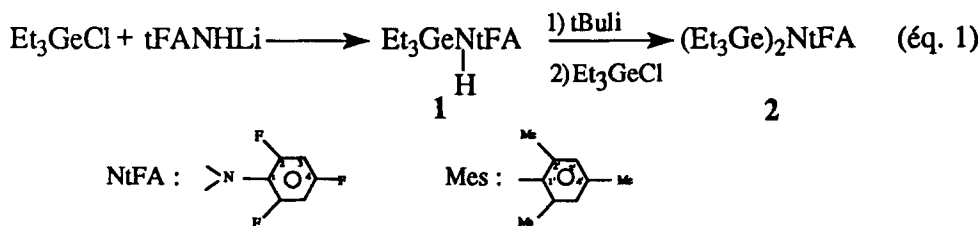
INTRODUCTION

Les quelques germa-imines stables actuellement connues ont été stabilisées pour la plupart par encombrement stérique et/ou complexation de l'atome de germanium.¹⁻⁴ Ayant récemment isolé des germa-imines très stables en utilisant à la fois des effets attracteurs sur l'azote et la complexation du métal,⁵ nous avons voulu savoir si des effets attracteurs seuls, par délocalisation du doublet de l'azote, pourraient stabiliser une germa-imine; cette hypothèse étant par ailleurs confortée par les travaux de Ang et Lee sur la stabilisation de germa-imines par des effets inductifs attracteurs.⁶ Nous nous sommes intéressés au groupement trifluorophényle comme substituant de l'azote⁷ et nous présentons dans ce mémoire les résultats obtenus sur les dérivés N-germanés de la 2,4,6-trifluoroaniline.

RESULTATS ET DISCUSSION

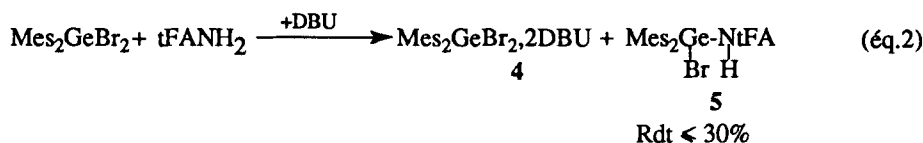
La première étape pour la synthèse d'une germa-imine par réaction d'élimination, est la préparation des amines secondaires halogéngermaniées correspondantes, habituellement obtenues par déshydrohalogénéation entre l'amine primaire et le dichlorogermane, ou bien par la réaction du dérivé germanié gem-dihalogéné sur l'aminolithien correspondant.

Afin d'optimiser les conditions d'obtention des lithiens de la trifluoroaniline, nous avons dans un premier temps synthétisé les amines triéthylgermaniées selon l'Équation 1. Les meilleurs rendements en aminolithien tFAN(H)Li sont obtenus par action du *tert*-buthyllithium sur la trifluoroaniline, à basse température, dans le pentane (cf. Partie Expérimentale).



La dimésitylchlorogermamine $\text{Mes}_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{NHtFA}$ **3** est obtenue par deshydrochloration selon le Schéma 1, voie (a) en présence de DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]un dec-7-ène), ou par synthèse par l'aminolithien (Schéma 1, voie (b)).

Des réactions analogues ne permettent pas l'obtention de l'amine bromogermaniée correspondante **5**. La déshydrohalogénéation (analogue au Schéma 1, voie (a)) ne se fait pas par la triéthylamine et, en présence de DBU, il se forme un complexe (Équation 2) entre cette amine et le dibromogermane, défavorisant la réaction d'élimination attendue, qui ne se fait alors qu'avec un faible rendement en **5**, difficilement séparable de **4** (Équation 2).



D'une façon générale, la synthèse par l'aminolithien (Schéma 1, voie (b)) conduit à l'amine **3** relativement pure à condition d'ajouter lentement l'aminolithien tFANHLi sur le chlorure afin d'éviter la réaction secondaire de formation de la diamine **6** selon le Schéma 2, voie (a). **6** peut être obtenue en une seule étape selon la voie (b), Schéma 2.

La dimésitylfluorogermamine **7** est obtenue par action de l'aminolithien tFANHLi sur le difluorogermane correspondant (Équation 3), alors que la même réaction

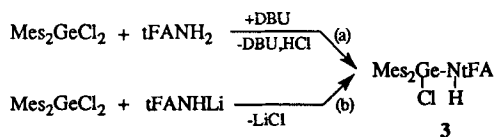


Schéma 1

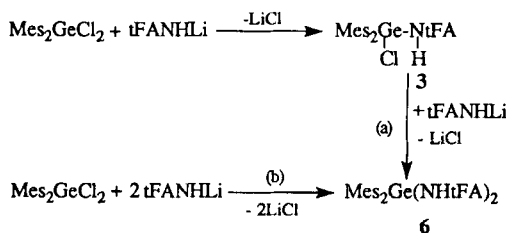
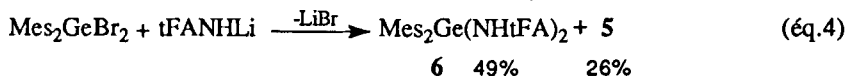
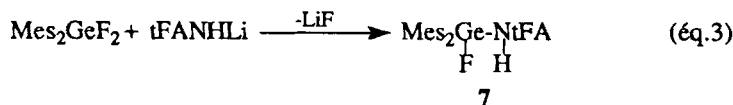


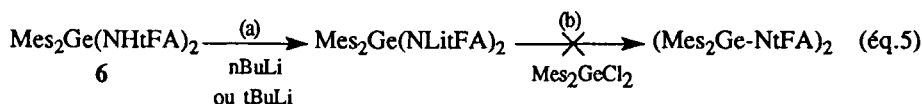
Schéma 2

ne permet pas la synthèse du dérivé bromé **5**, et conduit alors majoritairement à la diamine **6**, en laissant du dibromodimésitylgermane n'ayant pas réagi (Équation 4).



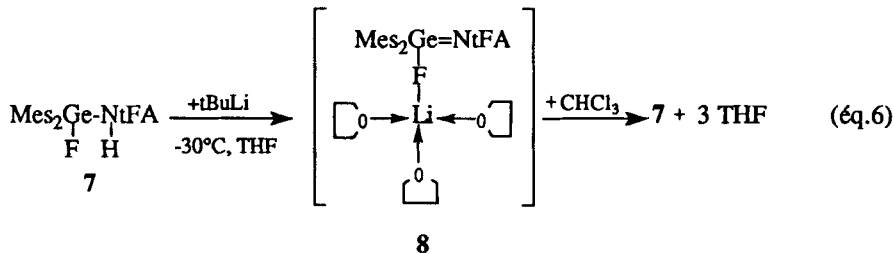
La fluorogermamine **7** facilement accessible et parfaitement stable en solution semble donc être un précurseur potentiel de choix pour la synthèse d'une germa-imine, comme les analogues fluorés précédemment utilisés pour l'obtention de dimésitylgerma-imines dérivées de l'aniline.⁵

Il faut signaler ici que le cyclodigermazane dimère de cette éventuelle germa-imine ne peut être obtenu par la méthode générale de synthèse de ces hétérocycles encombrés selon l'Équation 5. Le cyclodigermazane attendu ne se forme pas, vraisemblablement en raison des forts encombrements stériques dans le diaminolithien. Le butyllithium est consommé par l'Équation 5a, mais le dichlorodimésitylgermane est récupéré inchangé en fin de réaction.

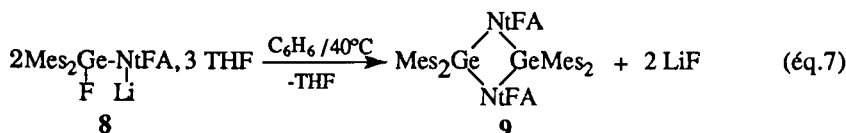


A partir du précurseur fluoré **7**, nous avons tenté la réaction de déshydrohalogénéation à basse température en présence de *tert*-butyllithium, utilisée avec succès pour la préparation de dimésitylgerma-inimes stables.^{5,9}

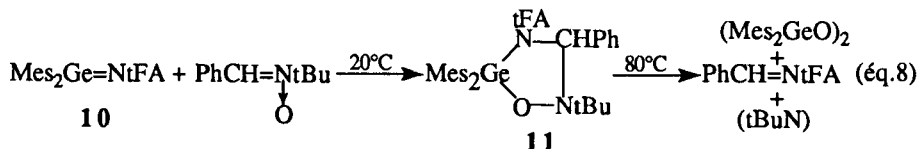
L'aminolithien **8** obtenu selon l'Équation 6 est particulièrement stable, et séparé du solvant sous forme de poudre, il est associé à 3 moles de THF. Par addition de chloroforme, il redonne le fluorure de départ **7** en libérant le THF. Le tétrahydrofurane stabilisant la forme iminolithiée des dérivés homologues siliciés,¹⁰⁻¹² il est probable que le lithien **8** ait une structure analogue (Équation 6), ce qui expliquerait que le THF au lieu de favoriser le départ de l'halogène par assistance nucléophile sur le métal, stabilise au contraire ce lithien.



A partir du lithien **8**, l'élimination du fluorure de lithium ne devient quantitative qu'en l'absence de tétrahydrofurane, et seulement après plusieurs heures de chauffage à 40°C dans le benzène. Le produit alors obtenu a été identifié au cyclodigermazane **9** (Équation 7) qui se fait vraisemblablement par élimination intermoléculaire de LiF à partir de l'aminolithien **8**, bien que l'hypothèse de la dimérisation d'une éventuelle germa-imine ne puisse être écartée. Cependant, le passage par la germa-imine semble peu probable, en effet, l'addition de *N-tert*-butyl phénylnitrone sur le lithien **8** ne conduit à aucune réaction. Seule la formation du cyclodigermazane **9**, sans action sur la nitrone, est observée au cours du temps selon l'Équation 7.

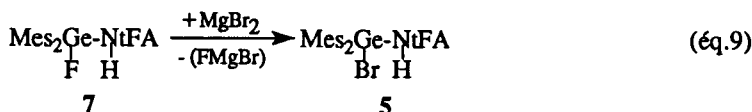


Par contre, si à une solution de **8**, on ajoute un équivalent de dibromure de magnésium, alors il est possible de caractériser l'adduit **11** (stable à 20°C) attendu entre la germa-imine **10** et la nitrone (Équation 8), ou les produits de décomposition thermique de **11**.²



La formation de la germa-imine **10** dans la réaction en présence de MgBr₂ peut s'expliquer par une réaction d'élimination plus facile à partir d'un dérivé bromé ou d'un aminomagnésien comme dans le Schéma 3.

En fait, nous avons pu montrer que le dibromure de magnésium conduit à un échange d'halogène (Équation 9), mais que cet échange est encore plus rapide en présence d'un organomagnésien mixte comme *t*BuMgBr qui permet l'obtention quantitative du dérivé bromé **5** (Équation 10) difficile à obtenir par une autre voie (cf: Équations 2 et 4).



La bromogermylamine **5** étant aisément obtenue par échange sur les magnésiens

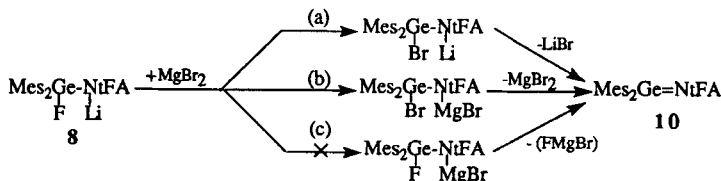


Schéma 3

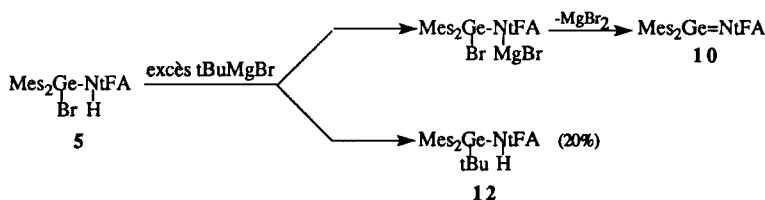


Schéma 4

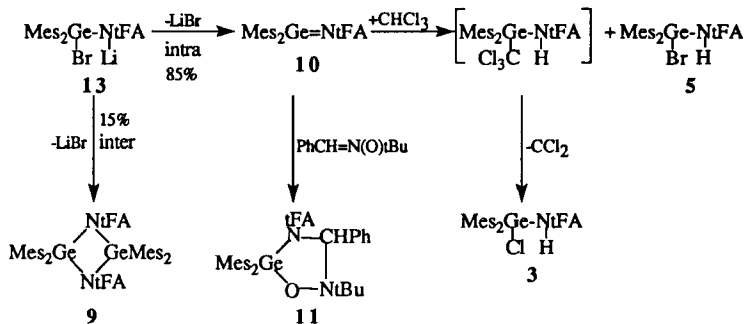


Schéma 5

bromés; il semble que la voie (c) du Schéma 3 soit à écarter. Par contre, les voies (a) et (b) restent possibles.

L'addition d'un excès de tBuMgBr sur Mes₂Ge(Br)NHtFa **5** ne conduit pas au cyclodigermazane (Mes₂Ge—NtFA)₂ **9**. La réaction est lente et difficile, vraisemblablement en raison des effets stériques, mais permet de mettre en évidence la formation d'un faible pourcentage du dérivé d'alkylation **12** (Schéma 4) parallèlement à la germa-imine **10**, démontrant ainsi le passage au moins partiel par la voie (b) du Schéma 3.

La germa-imine **10** est isolée par recristallisation fractionnée sous forme d'une poudre beige-rosé, malheureusement inséparable du dérivé de départ **5**. Elle est thermiquement stable et a été parfaitement caractérisée en ¹⁹F RMN ainsi que par sa réaction d'addition quantitative sur la nitroène (Équation 8).

L'absence de cyclodigermazane dans cette réaction (Schéma 4) montre bien que la germa-imine une fois formée est stable et ne se dimérise pas. Le germazane **9** issu de l'Équation 7 vient donc vraisemblablement d'une élimination intermoléculaire de LiF à partir de **8**. Cette germa-imine **10** n'étant pas spécialement stabilisée par encombrement stérique (le dimère **9** existe), il semble que la stabilisation de **10** soit ici obtenue par les seuls effets électroniques attracteurs du groupement trifluorophényle porté par l'azote. L'hypothèse d'une coordination intramoléculaire dans un cycle à 5 chaînons entre l'un des fluors en ortho sur le cycle et le germanium est à écarter, les deux fluors ortho étant rigoureusement équivalents sur le spectre ¹⁹F RMN de **10**.

Pour savoir si la germa-imine **10** pouvait également se faire par la voie (a) du Schéma 3, nous avons synthétisé l'aminolithien **13** issu de la bromogermamine **5**. A partir de **13** (Schéma 5), l'élimination de LiBr est lente mais permet de caractériser en RMN la germa-imine **10**. Celle-ci réagit au fur et à mesure de sa formation sur la nitroène pour conduire de façon quantitative à l'adduit **11** (Équation 8).

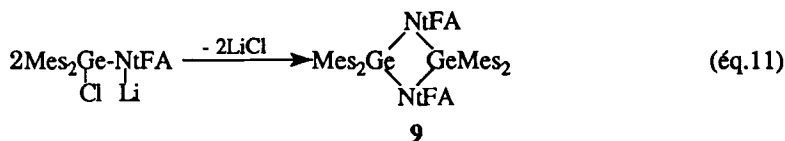
La nitroène ne réagit sur aucun des halogénures germaniés de départ et jamais sur les aminolithiens tels que Ph_2NLi , tFANHLi ou **8**, ni sur le cyclodigermazane **9**. La réaction est donc une évaluation quantitative de la formation de **10**.

Une autre réaction caractéristique des germa-imines est leur addition sur le chloroforme.⁵ L'addition est ici aussi relativement lente, mais le chloroforme détruit l'aminolithien résiduel selon le Schéma 5 empêchant une réaction totale de formation de **10**.

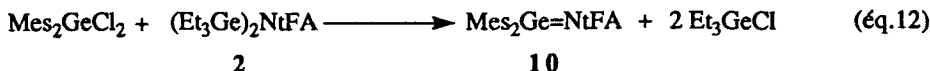
L'adduit du chloroforme sur la germa-imine est ici moins stable que ceux que nous avons précédemment observés sur d'autres germa-imines,⁵ et conduit à la réaction d' α -élimination de dichlorocarbène précédemment mise en évidence pour des composés de ce type,¹³ en conduisant ici à la chlorogermamine **3** (Schéma 5).

Parallèlement à l'élimination intramoléculaire conduisant à la germa-imine, **13** conduit également à de faibles pourcentages ($\leq 15\%$) du cyclodigermazane **9** formé vraisemblablement par élimination intermoléculaire, ici moins facile qu'à partir de **8** (Équation 7) mais plus aisée qu'à partir de l'aminomagnésien correspondant (Schéma 4).

L'aminolithien issu de la chlorogermamine **3** élimine rapidement le chlorure de lithium, mais la réaction d'élimination intermoléculaire est prépondérante et la réaction conduit au cyclodigermazane **9** (Équation 11).



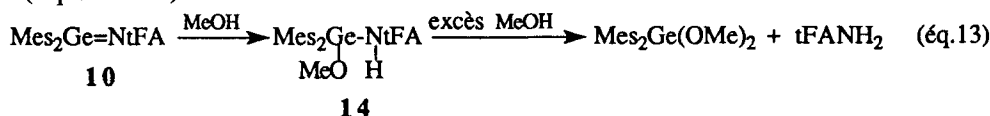
Il est également possible d'obtenir la germa-imine **10** par réaction d'échange (Équation 12) entre la bis (triéthylgermyl) trifluoroaniline **2** et le dichlorodiméthylgermane dans le chloroforme. Cependant, la réaction est lente, la germa-imine formée ne se dimérise pas mais s'additionne sur le chloroforme selon le Schéma 5.

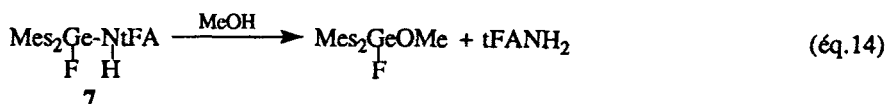


Ayant réussi à isoler à la fois le monomère **10** stable et le cyclodigermazane **9** dimère de **10**, nous avons comparé la réactivité de ces deux composés dans des réactions classiques des liaisons germanium-azote.² Ce type de comparaison n'avait pu être réalisé jusqu'ici que sur des germa-imines transitoires caractérisées in situ dans le milieu réactionnel et sur leur cyclopolymères à 4 ou 6 chaînons.²

Nous trouvons ici la même différence de comportement,^{1,2,14,15} mais la présence d'un groupement attracteur sur l'azote, en diminuant la disponibilité de la paire libre, diminue la réactivité de tous les composés de cette série.

Par exemple, dans les réactions avec des réactifs protoniques comme l'eau ou le méthanol, les dérivés **7** ou **9** sont particulièrement stables (Tableau I). Alors que la germa-imine **10** conduit à 20°C à l'adduit **14** en quelques minutes (Équation 13), il faut 6 à 8 jours pour couper la liaison Ge—N de **7** dans les mêmes conditions (Équation 14).





Quant au cyclodigermazane **9** après 10 jours à 120°C en présence de méthanol, il y a seulement 25% de clivage conduisant ici à la destruction totale de l'hétérocycle. En effet, les germylamines qui auraient dû se former intermédiairement,¹⁶ sont ici, dans les conditions opératoires, moins stables que le cycle initial (Schéma 6).

Il en est de même pour la réaction d'hydrolyse du cyclodigermazane **9**. Elle est

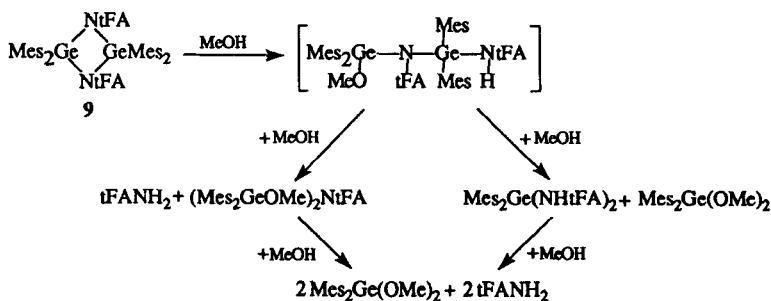


Schéma 6

TABLEAU I

Réactions de clivage par l'eau et le méthanol des dérivés **7** et **9**

Conditions Opératoires Composé Germanié	proportions molaires relatives Ge-N / AH	T°C	temps	% composé germanié 7 ou 9 résiduel
$\begin{array}{c} \text{Mes}_2\text{Ge} - \text{NtFA} \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{H} \\ \mathbf{7} \end{array}$	1/1,1 H ₂ O	20°C 20°C	24h 3 sem.	100% 0%
	1/1 MeOH	20°C 20°C 20°C	16h 40h 6 jours	50% 30% 2%
$\begin{array}{c} \text{Mes}_2\text{Ge} - \text{NtFA} \\ \quad \\ \text{tFAN} - \text{GeMes}_2 \\ \mathbf{9} \end{array}$	1/50 H ₂ O	20°C 80°C 120°C	3 sem. 3 jours 24h	100% 90% 57%
	1/1 MeOH	20°C 120°C 120°C	3 jours 24h 10 jours	100% 95% 75%

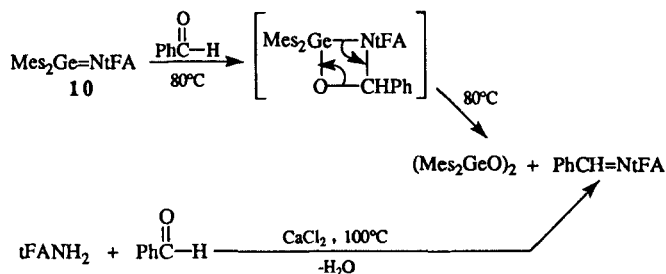
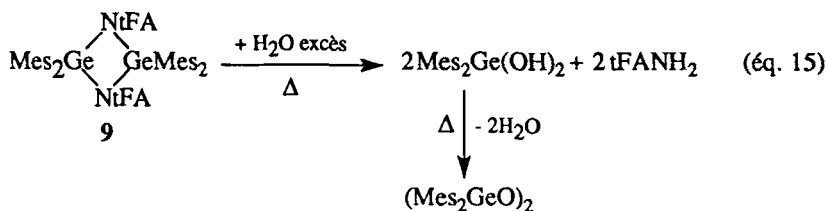


schéma 7

très difficile, ne se fait qu'à chaud (Tableau I) et conduit, vraisemblablement selon un schéma analogue à celui du Schéma 6, à l'hydroxyde $\text{Mes}_2\text{Ge}(\text{OH})_2$. Ce dernier se déshydrate partiellement par chauffage en conduisant à l'oxyde correspondant qui est toujours caractérisé en même temps (Equation 15).



Le cyclodigermazane **9** est aussi sans réaction sur le benzaldéhyde même à haute température (150°C).

La même réaction faite avec la germa-imine **10** permet d'isoler, après 24 h à 80°C , le germoxane $(\text{Mes}_2\text{GeO})_2$ et l'imine $\text{PhCH}=\text{NtFA}$ provenant de la décomposition thermique attendue de l'adduit $[2 + 2]^2$ (cf. Schéma 7). Cette imine a été identifiée par comparaison à un échantillon de produit pur préparé directement à partir du benzaldéhyde et de la trifluoroaniline (cf. Schéma 7).

CONCLUSION

L'ensemble du travail présenté dans ce mémoire montre bien l'importance des effets attracteurs inductifs et mésomères sur l'azote qui diminuent nettement la réactivité chimique de la liaison $\text{Ge}-\text{N}$ des germylamines ou du cyclodigermazane. Ces mêmes effets attracteurs permettent de stabiliser la dimésitylgerma-imine correspondante; la délocalisation de la paire libre de l'azote sur le cycle trifluoroaniline empêchant la dimérisation.

Les réactions d'élimination à partir des aminolithiens ou des aminomagnésiens montrent la dépendance de ces réactions vis-à-vis de la taille des différents groupements portés par le germanium ou l'azote. Il est difficile de prévoir la frontière entre les éliminations intermoléculaires conduisant au cyclodigermazane ou intramoléculaires donnant accès à la germa-imine. Cependant, ces réactions restent des moyens de synthèse intéressants des composés à double liaison germanium-azote.

La réaction d'échange entre les liaisons germanium chlore et germanium azote,

même lente, demeure une voie d'accès à ces composés insaturés, qui peuvent être caractérisés par réaction d'addition.

La N-2,4,6-trifluorophényl dimesitylgerma-imine stable, mais peu encombrée, reste très réactive comme le montre sa réaction d'addition sur le méthanol ou la nitronne. Avec la N-*tert*-butyl phénylnitronne, l'adduit formé est également stable à température ambiante, vraisemblablement en raison des effets attracteurs du groupement trifluorophényle.

Le travail présenté ici montre l'importance des effets attracteurs sur l'azote pour la stabilisation des germa-imines. Nous pensons poursuivre nos recherches dans cette voie par l'utilisation d'autres groupements à effet électron-attracteur encore plus puissant sur l'azote.

PARTIE EXPERIMENTALE

Tous les produits décrits dans ce mémoire ont été manipulés sous atmosphère inerte à l'aide d'une double rampe à vide et à azote ou argon.

Tous les solvants utilisés sont rigoureusement anhydres. La caractérisation des produits a été faite à l'aide des techniques d'analyses usuelles: ^1H , ^{19}F et ^{13}C RMN: AC80 ou AC200 Bruker, IR Perkin-Elmer 1600 séries FT IR; CPV: HP 5890 série II (colonne SE 30, référence interne Et_4Ge).

Les spectres de masse ont été enregistrés sur spectromètre Rybermag R10-10H et HP5989A, en impact électronique ou désorption (DCI/CH_4). Les points de fusion ont été mesurés à l'aide d'un microscope à platine chauffante Reichert.

Les déplacements chimiques en RMN sont donnés en ppm par référence au TMS (^1H et ^{13}C) et à CF_3COOH (^{19}F).

N-triéthylgermyl N-2,4,6-trifluoroaniline: $\text{Et}_3\text{GeNHtFA}$ 1

A 1.47 g (10.00 mmol) de tFANH₂ en solution dans le pentane, sont ajoutés goutte à goutte et à 0°C 6.25 mL (10.00 mmol) de tBuLi à 1.6 M dans l'hexane. Après 10 min sous agitation à 20°C, le chlorotriéthylgermane (1.95 g; 10.00 mmol) est ajouté à cette solution. La réaction est suivie par CPV jusqu'à disparition du signal de Et_3GeCl .

L'élimination de LiCl par centrifugation (quantitative) et la distillation conduisent à 2.75 g de $\text{Et}_3\text{GeNHtFA}$ 1. Rdt = 90%. Eb = 150°C/32 mm Hg.

IR (film liquide): ν_{NH} = 3407 cm^{-1} .

^1H RMN (CDCl_3): δ = 1.04 (m, 15H; Et_3Ge), 2.90 (s, 1H; NH), 6.56 (t, d, $^3J(\text{HF})$ = 8.9 Hz, $^5J(\text{HF})$ = 1.1 Hz, 2H; $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3$). ^{13}C RMN (CDCl_3): δ = 7.02 (CH_2), 8.07 (CH_3), 126.00 (m; C_1), 152.30 (d, d, d, $^1J(\text{CF})$ = 236.5 Hz, $^3J(\text{CF})$ = 14.3 Hz, $^3J(\text{CF})$ = 3.1 Hz; C_2), 99.55 (t, d, $^2J(\text{CF})$ = 28.8 Hz, $^4J(\text{CF})$ = 2.4 Hz; C_3), 152.43 (d, t, $^1J(\text{CF})$ = 238.5 Hz, $^3J(\text{CF})$ = 14.3 Hz; C_4). ^{19}F RMN (CDCl_3): δ = -53.23 (d, $^3J(\text{HF})$ = 7.4 Hz, 2F; oF), -52.10 (t, $^3J(\text{HF})$ = 8.3 Hz, 1F; pF).

Masse 1 (Ei): M^+ = 307 (60%); M^+ -Et = 278 (100%); M^+ -3Et = 220 (40%).

N-Bis(triéthylgermyl)N-2,4,6-trifluoroaniline: $(\text{Et}_3\text{Ge})_2\text{NtFA}$ 2

A 2.50 g (8.20 mmol) de 1, en solution pentanique, sont ajoutés goutte à goutte et à 0°C 4.8 mL (8.20 mmol) de tBuLi à 1.7 M dans le pentane. Après 7 h sous agitation à 20°C, le chlorotriéthylgermane (1.60 g; 8.20 mmol) est ajouté goutte à goutte sur ce mélange. Après 24 h à 20°C et 10 h sous reflux du pentane, l'élimination du LiCl (quantitative) et la distillation de la solution conduisent à 2.75 g de $(\text{Et}_3\text{Ge})_2\text{NtFA}$ 2.

Rdt = 72%. Eb = 128°C/0.8 mm Hg.

^1H RMN (CDCl_3): δ = 1.01 (m, 30H; Et_3Ge), 6.54 (d, d, $^3J(\text{HF})$ = 8.7 Hz, $^3J(\text{HF})$ = 8.4 Hz, 2H; $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3$). ^{13}C RMN (CDCl_3): δ = 7.55 (CH_2), 8.35 (CH_3), 120.40 (m; C_1), 161.56 (d, d, d, $^1J(\text{CF})$ = 242.5 Hz, $^3J(\text{CF})$ = 15.0 Hz, $^3J(\text{CF})$ = 7.7 Hz; C_2), 99.30 (d, d, $^2J(\text{CF})$ = 31.4 Hz, $^2J(\text{CF})$ = 25.4 Hz; C_3), 156.66 (d, d, $^1J(\text{CF})$ = 245.0 Hz, $^3J(\text{CF})$ = 14.3 Hz; C_4). ^{19}F RMN (CDCl_3): δ = -40.00 (s, 2F; oF), -42.27 (t, $^3J(\text{HF})$ = 7.7 Hz, 1F; pF).

Masse 2: (Ei) M^+ = 465 (13%); M^+ -Et = 436 (100%).

Dimesitylchlorogermyl N-2,4,6-trifluoroaniline: $\text{Mes}_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{—NHtFA}$ 3

Par DBU: Un mélange de $\text{Mes}_2\text{GeCl}_2$ (0.38 g; 1.00 mmol), tFANH₂ (0.15 g; 1.00 mmol) et DBU (0.15

g; 1.00 mmol), en solution dans 6 mL de THF, est chauffé en tube scellé pendant 15 h à 80°C. La filtration de DBU.HCl et la concentration sous vide du filtrat conduisent à 0.51 g d'un résidu pâteux, constitué de 17% de **6**, 18% de $\text{Mes}_2\text{GeCl}_2$ et 65% de **3**. Rdt = 68%. **3** n'a pu être séparé de **6**.

Par le lithien tFANHLi: Le tFANHLi préparé comme pour le produit **1** [tFANH₂ (0.38 g; 2.60 mmol) et tBuLi à 1.7 M dans le pentane (1.54 mL; 2.60 mmol)] est ajouté goutte à goutte sur $\text{Mes}_2\text{GeCl}_2$ (1.00 g; 2.60 mmol) en solution dans le THF. Après 18 h à 20°C et filtration de LiCl (Rdt quantitatif), la concentration sous vide du filtrat permet d'isoler 1.26 g de $\text{Mes}_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{---NHtFA}$ **3** sous forme d'un résidu visqueux qui n'a pu être recristallisé.

Rdt = 98%.

IR (CDCl_3): $\nu_{\text{NH}} = 3394 \text{ cm}^{-1}$.

^1H RMN (CDCl_3): $\delta = 2.28$ (s, 6H, pMe), 2.48 (s, 12H; oMe), 6.88 (s, 4H; C_6H_2), 4.00 (s, 1H; NH), 6.56 (t, $^3J(\text{HF}) = 8.5 \text{ Hz}$, 2H; $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3$). ^{13}C RMN (CDCl_3): $\delta = 21.11$ (pMe), 23.47 (oMe), 133.32 (C_1'), 143.27 (C_2'), 130.09 (C_3'), 140.55 (C_4'), 121.00 (m; C_1), 154.01 (d, t $^1J(\text{CF}) = 240.6 \text{ Hz}$, $^3J(\text{CF}) = 12.7 \text{ Hz}$; C_2), 100.03 (d, d, $^2J(\text{CF}) = 28.4 \text{ Hz}$, $^2J(\text{CF}) = 26.5 \text{ Hz}$; C_3), 153.15 (d, d, d, $^1J(\text{CF}) = 242.0 \text{ Hz}$, $^3J(\text{CF}) = 14.4 \text{ Hz}$, $^3J(\text{CF}) = 9.7 \text{ Hz}$; C_4). ^{19}F RMN (CDCl_3): $\delta = -49.07$ (d, $^2J(\text{HF}) = 8.3 \text{ Hz}$, 2F; oF), -47.43 (t, $^3J(\text{HF}) = 8.3 \text{ Hz}$, 1F; pF).

Masse (**3** (Ei)): $\text{M}^+ = 493$ (40%); $\text{M}^+ - \text{Cl} = 458$ (35%); $\text{M}^+ - \text{NHtFA} = 347$ (100%).

Dibromo dimésitylgermane, 2DBU **4**

Préparation $\text{Mes}_2\text{GeBr}_2$

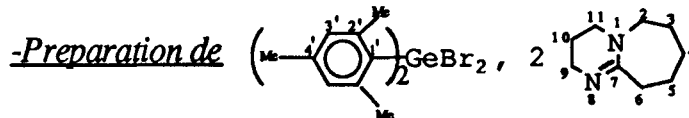
A $\text{Mes}_2\text{GeCl}_2$ (2.20 g; 5.80 mmol) en solution dans le THF à 0°C, sont ajoutés goutte à goutte 10 mL de NH_4OH 5N. Après 30 min sous agitation à 20°C, la phase organique est séparée de la phase aqueuse. Cette dernière est extraite avec 2 fois 5 mL de benzène. Après séchage sur Na_2SO_4 , l'acide bromohydrique concentré à 11 N (18 mL) est ajouté lentement sur cette solution à 5°C. Après 2 h sous agitation à 20°C, la phase organique est récupérée et séchée sur Na_2SO_4 . L'évaporation à sec des solvants et la recristallisation dans le pentane permettent d'isoler 2.20 g de $\text{Mes}_2\text{GeBr}_2$.

Rdt = 80%. F = 134°C (conforme à 17).

^1H RMN (CDCl_3): $\delta = 2.29$ (s, 3H; pMe), 2.53 (s, 6H; oMe), 6.86 (s, 2H; C_6H_2).

^{13}C RMN (CDCl_3): $\delta = 21.11$ (pMe), 23.79 (oMe), 135.56 (C_1), 141.37 (C_2), 130.39 (C_3), 140.86 (C_4).

Masse (Ei): $\text{M}^+ = 470$ (1%); $\text{M}^+ - \text{Me} = 455$ (19%); $\text{M}^+ - \text{Br} = 391$ (50%); $\text{M}^+ - \text{MesH} = 350$ (100%).



A $\text{Mes}_2\text{GeBr}_2$ (0.20 g; 0.40 mmol) en solution dans le benzène est ajouté goutte à goutte 0.12 mL (0.80 mmol) de DBU. Il y a formation instantanée d'un précipité blanc. L'évaporation du solvant et la recristallisation dans le chloroforme conduisent à 0.29 g de cristaux blancs de $\text{Mes}_2\text{GeBr}_2 \cdot 2\text{DBU}$ **4**.

Rdt = 94%. F = 40°C.

^1H RMN (CDCl_3): $\delta = 2.19$ (s, 6H; pMe), 2.32 (s, 12H; oMe), 6.67 (s, 4H; C_6H_2), 3.49 (m, 12H; $\text{CH}_{(2)} + \text{CH}_{(9)} + \text{CH}_{(11)}$), 1.74 (sl, 12H; $\text{CH}_{(3)} + \text{CH}_{(4)} + \text{CH}_{(5)}$), 2.93 (m, 4H; $\text{CH}_{(6)}$), 2.01 (m, 4H; $\text{CH}_{(10)}$). ^{13}C RMN (CDCl_3): $\delta = 54.43$ (C_2), 26.80 (C_3), 28.89 (C_4), 24.04 (C_5), 32.58 (C_6), 165.64 (C_7), 38.16 (C_9), 22.70 (C_{10}), 48.76 (C_{11}), 20.96 (oMe), 19.59 (pMe), 134.38 (C_1'), 142.76 (C_2'), 128.88 (C_3'), 139.21 (C_4').

Masse (**4** (Ei)): $\text{M}^+ - \text{Mes} = 655$ (14%); $\text{M}^+ - \text{DBU} = 622$ (10%); $\text{M}^+ - 2\text{Mes} = 535$ (50%).

Dimésityl bromogermyl N-2,4,6-trifluoroaniline $\text{Mes}_2\text{Ge}(\text{Br})\text{---N}(\text{H})\text{tFA}$ **5**

En présence de DBU: Le DBU (0.26 g; 1.70 mmol) est ajouté goutte à goutte sur un mélange de $\text{Mes}_2\text{GeBr}_2$ (0.25 g; 1.70 mmol) en solution dans le THF. Il se forme spontanément un précipité blanc abondant. Après 24 h à 20°C et 3 jours à 80°C, l'analyse de la solution surnageante montre qu'elle est constituée de 30% de **5** et 70% de tFANH₂ résiduel. Même avec 100% d'excès de DBU, la réaction ne dépasse pas 30% (formation du complexe $\text{Mes}_2\text{GeBr}_2 \cdot 2\text{DBU}$). (constantes physico-chimiques de **5**: cf. préparation à partir de **7**)

Bis N-2,4,6-trifluoroanilino-dimesitylgermylamine $\text{Mes}_2\text{Ge}(\text{NHtFA})_2$ **6**

Par l'aminolithien tFANHLi sur $\text{Mes}_2\text{GeCl}_2$: A 20°C le lithien tFANHLi (3.47 mmol) dans le pentane est ajouté progressivement à 0.66 g (1.73 mmol) de $\text{Mes}_2\text{GeCl}_2$ en solution dans 25 mL de THF. Après 2 h à 40°C puis 15 h à 20°C le LiCl est éliminé par centrifugation; la solution surnageante concentrée sous pression réduite conduit à 0.80 g d'un résidu visqueux marron de diamine **6**. Rdt = 80%. Ce résidu traité au pentane permet d'isoler la diamine **6** sous forme d'une poudre amorphe beige. F = 80°C.

IR (CDCl₃): $\nu_{\text{NH}} = 3403 \text{ cm}^{-1}$.

¹H RMN (CDCl₃): $\delta = 2.22$ (s, 6H; pMe), 2.38 (s, 12H; oMe), 3.90 (sl, 2H; NH), 6.43 (t, ³J(HF) = 8.7 Hz, 4H; C₆H₂F₃), 6.76 (s, 4H; C₆H₂). ¹³C RMN (CDCl₃): $\delta = 21.02$ (pMe), 22.74 (oMe), 122.30 (t, d, ²J(CF) = 16.0 Hz, ⁴J(CF) = 4.2 Hz; C₁), 152.75 (d, d, d, ¹J(CF) = 240.2 Hz, ³J(CF) = 14.4 Hz, ³J(CF) = 10.1 Hz; C₂), 99.65 (t, d, ²J(CF) = 29.3 Hz, ⁴J(CF) = 2.9 Hz; C₃), 153.12 (d, t, ¹J(CF) = 238.9 Hz, ³J(CF) = 15.2 Hz; C₄), 131.45 (C₅), 143.65 (C₆), 129.64 (C₇), 139.59 (C₈). ¹⁹F RMN (CDCl₃): $\delta = -50.73$ (d, ³J(HF) = 7.2 Hz, 4F; oF), -49.44 (t, ³J(HF) = 8.8 Hz, 2F; pF).

Masse **6** (Ei): M⁺ = 604 (5%); M⁺-NHtFA = 458 (100%).

Par l'aminolithien tFANHLi sur Mes₂GeBr₂: L'aminolithien tFANHLi préparé comme précédemment pour **1** [tFANH₂ (0.22 g; 1.50 mmol) et tBuLi à 1.7 M dans le pentane (0.9 mL; 1.50 mmol) est ajouté goutte à goutte sur 0.72 g (1.50 mmol) de Mes₂GeBr₂ en solution dans 8 mL de THF. Après 24 h à 20°C, LiBr est éliminé par centrifugation. La solution obtenue concentrée sous vide conduit à 0.85 g d'un résidu visqueux constitué de 26% de **5**, 25% de Mes₂GeBr₂ résiduel et 49% de **6**. Rdt = 49%.

N-dimésitylfluoro *N*-2,4,6-trifluoroaniline Mes₂Ge(F)NHtFA **7**

Le lithien tFANHLi (50.00 mmol) dans le pentane est ajouté goutte à goutte à 1.75 g (50.00 mmol) de Mes₂GeF₂ en solution dans 25 mL de THF sec. Après 4 h à 20°C, la solution est concentrée à moitié. Le LiF est éliminé par centrifugation. Le résidu marron obtenu par évaporation à sec des solvants est recristallisé dans le pentane à -30°C. On obtient 0.80 g de cristaux blancs identifiés à Mes₂Ge(F)N(H)tFA **7** pur. Rdt = 80%. F = 93–94°C.

IR (CDCl₃): $\nu_{\text{NH}} = 3397 \text{ cm}^{-1}$.

¹H RMN (CDCl₃): $\delta = 2.29$ (s, 6H; pMe), 2.42 (d, ³J(HF) = 1.6 Hz, 12H; oMe), 3.95 (s, 1H; NH), 6.58 (t, ³J(HF) = 8.5 Hz, 2H; C₆H₂F₃), 6.87 (s, 4H; C₆H₂). ¹³C RMN (CDCl₃): $\delta = 21.18$ (pMe), 22.81 (oMe), 121.50 (m; C₁), 153.00 (d, m, ¹J(CF) = 243 Hz; C₂), 100.01 (m; C₃), 153.37 (d, m, ¹J(CF) = 243 Hz; C₄), 131.21 (C₅), 143.50 (C₆), 129.60 (C₇), 140.80 (C₈). ¹⁹F RMN (CDCl₃): $\delta = -80.06$ (sl, 1F; GeF), -50.29 (m, 2F; oF), -48.52 (t, ³J(HF) = 8.5 Hz, 1F; pF).

Masse **7** (Ei): M⁺ = 477 (9%); M⁺-NHtFA = 331 (34%).

N-dimésitylfluorogermyl *N*-2,4,6-trifluoroanilolithien Mes₂Ge(F)N(Li)tFA, 3THF **8**

Dans un tube de schlenk, 2.4 mL de tBuLi à 1.7 M (4.10 mmol) sont ajoutés à -80°C et goutte à goutte à 1.95 g (4.10 mmol) de Mes₂Ge(F)—N(H)tFA **7** dissout dans 15 mL de THF. Après 3 h à température ambiante, la solution est concentrée sous pression réduite. Le liquide visqueux marron obtenu traité au pentane permet d'isoler 2.25 g de Mes₂Ge(F)—N(Li)tFA, 3THF **8** sous forme d'une poudre beige. Rdt = 99%.

¹H RMN (C₆D₆): $\delta = 2.07$ (s, 6H; pMe), 2.65 (s, 12H; oMe), 6.72 (s, 4H; C₆H₂); THF: 1.44 (m, 12H, CH₂—C), 3.56 (m, 12H; CH₂—O).

¹⁹F RMN (C₆D₆): $\delta = -56.04$ (s, 2F; oF), -62.73 (s, 1F; pF), -80.21 (s, 1F; Ge—F).

Un échantillon de **8** traité par du chloroforme et analysé par ¹H RMN montre la formation de **7** et 3 moles de THF.

2,4-N,N-trifluorophényl, *1-3* tétramésitylcyclodigermazane (Mes₂Ge—NtFA)₂ **9**

L'aminolithien **8** (4.10 mmol) dans 10 mL de benzène sec est chauffé 3 h à 40°C puis laissé sous agitation 1 h à 20°C. LiF est éliminé par centrifugation. La solution obtenue est concentrée sous pression réduite. Le résidu obtenu traité au pentane conduit à 1.25 g de poudre blanche identifiée au cyclodigermazane **9** pur. Rdt = 67%. F = 283°C.

IR (CDCl₃): $\nu_{\text{Ge—N—Ge}} = 861 \text{ cm}^{-1}$.

¹H RMN (CDCl₃): $\delta = 2.11$ (s, 12H; pMe), 2.39 (s, 24H; oMe), 6.18 (t, ³J(HF) = 8.8 Hz, 4H; C₆H₂F₃), 6.55 (s, 8H; C₆H₂). ¹³C RMN (CDCl₃): $\delta = 20.93$ (pMe), 22.76 (oMe), 99.41 (t, d, ²J(CF) = 28 Hz, ⁴J(CF) = 3.5 Hz; C₃), 121.66 (m; C₁), 157.93 (d, t, ¹J(CF) = 244 Hz, ³J(CF) = 15 Hz; C₄), 161.57 (d, d, d, ¹J(CF) = 240 Hz, ³J(CF) = 24 Hz, ³J(CF) = 18 Hz; C₂), 128.23 (C₅), 136.79 (C₆), 138.37 (C₇), 141.65 (C₈). ¹⁹F RMN (CDCl₃): $\delta = -39.45$ (m, 2F; pF), -33.48 (sl, 4F; oF).

Masse **9** (Ei): M⁺ = 912 (2%); M⁺-NHtFA = 766 (83%).

Masse **9** (DCI/CH₄): (M + 1)⁺ = 913 (39%); M⁺-Mes = 793 (96%); M⁺-NHtFA = 766 (100%).

N-2,4,6-trifluorophényl *N*-dimésitylgerma-imine Mes₂Ge=NtFA **10**

A partir de 8 en présence de MgBr₂: MgBr₂ (0.24 g; 1.30 mmol) dans le THF, est cannulé à -80°C sur **8** (1.30 mmol) préparé comme précédemment. Après 30 à 20°C, la *N*-tert-butyl phénylnitron (0.23 g, 1.30 mmol), en solution dans 4 mL de C₆H₆ est ajoutée à cette solution. La réaction est suivie par ¹⁹F RMN. Après 24 h à 20°C et 4 jours à 80°C, la centrifugation et la concentration de la solution

surnageante conduisent à un résidu visqueux constitué de **9** (10%), PhCH=NtFA (45%) et (Mes₂GeO)₂ (45%) [provenant de la décomposition thermique de **11**] (cf. ci-après)

Préparation de Mes₂Ge(Br)—NHtFA **5**

Par action de MgBr₂ sur **7:** MgBr₂ (0.72 g; 3.90 mmol) est ajouté à **7** (1.51 g; 3.20 mmol), en solution dans le THF. Après 36 h à 20°C, l'élimination des sels de magnésium par centrifugation et l'évaporation des solvants conduisent à un résidu visqueux. Ce dernier traité au pentane permet d'isoler 1.17 g de Mes₂Ge(Br)—NHtFA **5**. Rdt = 56%.

Par action de tBuMgBr sur **7:** Dans un tube de schlenk, 0.24 g (1.80 mmol) de tBuMgBr est ajouté goutte à goutte à une suspension de 0.90 g (3.60 mmol) de magnésium (100% d'excès) dans 0.5 mL de THF sec. La réaction est exothermique. Après 30 min à 20°C, le tBuMgBr ainsi formé est cannulé sur une solution de 0.84 g (1.8 mmol) de Mes₂Ge(F)—N(H)tFA **7** à -78°C dans 8 mL de THF sec. La solution est ramenée en 1 h à température ambiante. Le THF est remplacé par C₆H₆ et les sels de magnésium sont éliminés par centrifugation. L'évaporation sous pression réduite des solvants donne 0.97 g d'un résidu visqueux identifié à Mes₂Ge(Br)—N(H)tFA **5** pur. Rdt = 99%. Ce dernier traité au pentane permet d'isoler **5** sous forme d'une poudre beige-rosée. F = 58–60°C.

IR (CDCl₃): ν_{NH} = 3392 cm⁻¹. IR (C₆D₆): ν_{NH} = 3387 cm⁻¹.

¹H RMN (CDCl₃): δ = 2.26 (s, 6H; pMe), 2.46 (s, 12H; oMe), 4.00 (s, 1H; NH), 6.52 (t, ³J(HF) = 8.8 Hz, 2H; C₆H₂F₃), 6.83 (s, 4H; C₆H₂). ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 21.07 (pMe), 23.59 (oMe), 153.15 (m; C₂), 99.96 (m; C₃), 153.92 (m; C₄), 140.45 (C₁'), 143.05 (C₂'), 130.07 (C₃'), 133.42 (C₄'). ¹⁹F RMN (CDCl₃): δ = -46.99 (t, ³J(HF) = 8.5 Hz, 1F; pF), -48.60 (d, ³J(HF) = 8.8 Hz, 2F; oF).

Masse **5** (Ei): M⁺ = 537 (20%); M⁺-Br = 458 (15%); M⁺-NHtFA = 391 (100%).

Par action de MgBr₂ sur **8:** MgBr₂ (0.24 g; 1.30 mmol) préparé dans le THF est cannulé à -80°C sur **8** (1.3 mmol). Après 10 min à -70°C, le mélange est traité par du chloroforme. Le filtrat évaporé à sec conduit à 0.68 g de Mes₂Ge(Br)—NHtFA **5** (provenant du traitement par CHCl₃ de l'organomagnésien et de l'organolithien correspondant). Rdt = 98%.

Préparation de **10** à partir de **5** en présence d'un excès de tBuMgBr

Dans un tube de schlenk, 0.15 g (0.93 mmol) de tBuMgBr en solution dans 1 mL de THF sec est ajouté lentement et à -40°C sur 0.50 g (0.93 mmol) de Mes₂Ge(Br)NHTFA **5** en solution dans 6 mL de THF sec. Il se forme un précipité blanc abondant. La solution marron-orange est laissée une nuit à -30°C et 2 h à 20°C. Le résidu visqueux obtenu après centrifugation et évaporation des solvants est recristallisé dans un mélange THF/pentane à -30°C. Le précipité obtenu lavé 3 fois au pentane conduit à 0.20 g d'une poudre beige. Les analyses ¹H et ¹⁹F RMN dans le chloroforme montrent qu'elle est constituée de 70% de **5** (reformé par traitement au chloroforme de l'aminomagnésien intermédiaire) et de 30% de **10** (Rdt = 14%).

Mes₂Ge=NtFA **10**: ¹⁹F RMN (CDCl₃): δ = -43.71 (d, ³J(HF) = 7.5 Hz, 2F; oF), -44.30 (t, ³J(HF) = 7.5 Hz, 1F; pF).

Masse **10** (Ei): M⁺ = 457 (2%). Masse (DCI/CH₄): (M + 1)⁺ = 458.

10 est caractérisé par réaction sur la N-*tert*-butyl phénylnitrone conduisant à **11** (cf. ci-après); **5** étant sans action sur la nitrone dans les mêmes conditions.

L'analyse du résidu de la solution mère de recristallisation, après évaporation des solvants (0.27 g), montre qu'il est constitué de 65% de Mes₂Ge(Br)NHTFA **5** (reformé par traitement au chloroforme de l'aminomagnésien) et de 35% de Mes₂Ge(tBu)NHTFA **12** (Rdt = 20%). Un excès de tBuMgBr ne permet pas d'augmenter le rendement en **10** ni en produit de substitution **12**.

Mes₂Ge(tBu)—NHtFA **12**: ¹⁹F RMN (CDCl₃): δ = -46.55 (d, ³J(HF) = 7.15 Hz, 2F; oF), -41.65 (t, ³J(HF) = 8.6 Hz, 1F; pF).

Masse **12** (Ei): M⁺ = 515 (17%); M⁺-F = 496 (13%); M⁺-F-tBu = 458 (15%).

Préparation de **10** à partir de Mes₂Ge(Br)—N(Li)tFA **13**

Dans un tube de schlenk, 1.1 mL de tBuLi à 1.7 M dans le pentane sont ajoutés goutte à goutte et à -78°C à une solution de 0.96 g de Mes₂Ge(Br)—NHtFA **5** dans 6 mL de THF sec. Le mélange est ramené en 1 h de -78°C à +14°C. L'analyse ¹⁹F RMN du mélange réactionnel montre qu'il est constitué de 25% de Mes₂Ge=NtFA **10**, 15% de cyclodigermazane **9** et 60% de Mes₂Ge(Br)N(Li)tFA **13**. La germa-imine a été également caractérisée dans le mélange réactionnel par réaction d'addition sur la N-*tert*-butyl phénylnitrone. La même réaction après 17 h à 20°C permet de caractériser la formation de 96% de **10** (cf. préparation de **11**).

13: ¹H RMN (C₆D₆): δ = 2.10 (s, 6H; pMe), 2.75 (s, 12H; oMe), 6.30 (t, ³J(HF) = 8.3 Hz, 2H; C₆H₂F₃), 6.78 (s, 4H; C₆H₂). ¹⁹F RMN (C₆D₆): δ = -57.01 (s, 2F; oF), -61.75 (t, ³J(HF) = 8.3 Hz, 1F; pF).

Addition de la nitrone sur 10: préparation de 11

La germa-imine **10** est préparée comme précédemment à partir de **13**. Après 30 min de -80°C à -30°C , la *N-tert*-butyl phénylnitronne (0.28 g; 1.60 mmol) solubilisée dans 2 mL de THF sec est cannulée sur **13**. Le mélange est alors maintenu 3 h entre -30°C et -10°C . Après 17 h à 20°C ; le THF est remplacé par du benzène sec. LiBr est éliminé par centrifugation. La recrystallisation dans le pentane, à -30°C , du résidu obtenu par évaporation des solvants permet d'isoler 0.97 g de **11**. Rdt = 96%. $F = 120^{\circ}\text{C}$.

^1H RMN (C_6D_6): $\delta = 1.07$ (s, 9H; NtBu), 1.99 (s, 3H; pMe), 2.09 (s, 3H; pMe), 2.46 (s, 6H; oMe), 2.82 (s, 6H; oMe), 5.40 (s, 1H; CH), 6.18 (t, $^3J(\text{HF}) = 8.9$ Hz, 2H; $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3$), 6.60 (s, 2H; C_6H_2), 6.77 (s, 2H; C_6H_2), 7.01 (m, 3H; C_6H_3), 7.51 (m, 2H; C_6H_3).

^{13}C RMN (CDCl_3): $\delta = 21.17$ (pMe), 22.86 (pMe), 23.00 (oMe), 28.42 (oMe), 27.28 (CH_3tBu), 59.26 (C, *tBu*), 120.77 (m; C_1), 161.53 (d, m, $^1J(\text{CF}) = 252$ Hz; C_2), 99.93 (t, d, $^2J(\text{CF}) = 26$ Hz, $^4J(\text{CF}) = 4$ Hz; C_3), 159.23 (d, m, $^1J(\text{CF}) = 252$ Hz; C_4), 133.22 (C_1), 142.67 (C_2), 142.93 (C_2), 128.54 (C_3), 128.78 (C_3), 139.17 (C_4), 139.40 (C_4), 83.43 (CH—Ph), 128.40 (C_7), 127.50 (C_7), 129.18 (C_7), 127.98 (C_7). ^{19}F NMR (C_6D_6): $\delta = -37.78$ (s, 1F; pF), -34.31 (s, 2F; oF). ^{19}F RMN (CDCl_3): $\delta = -38.57$ (m, 1F; pF), -34.62 (s, 2F; oF).

Masse (**11** (Ei)): $\text{M}^+ = 634$ (5%); $\text{M}^+ - \text{Mes-tBu} = 458$ (15%); $\text{M}^+ - \text{Mes-tBu-tFA} = 327$ (10%).

Dans les mêmes conditions, la nitronne est sans action sur Ph_2NtLi , tFANHtLi et **8**.

Décomposition thermique de 11: **11** chauffé 3 jours à 80°C conduit à $\text{PhCH}=\text{NtFA}$ et $(\text{Mes}_2\text{GeO})_2$ par décomposition thermique.

Addition du chloroforme sur 10

Un mélange de **10** (30%) et **5** (70%) laissé 5 h à 20°C dans le chloroforme montre la formation partielle de **3** (Par formation transitoire du produit d'addition $\text{Mes}_2\text{Ge}(\text{CCl}_3)\text{—NHtFA}$. Masse (Ei): $\text{M}^+ - \text{F} = 556$ (19%). Après 18 h à 20°C , **10** disparaît en donnant **3** quantitativement. **5** reste inchangé.

Préparation de 9 à partir de 3

A -80°C , le tBuLi (0.59 mL; 1.00 mmol) est ajouté goutte à goutte à **3** (0.49 g; 1.00 mmol) en solution dans 8 mL de C_6H_6 sec. Après 6 h à 20°C , la centrifugation de LiCl et l'évaporation du solvant conduisent à 0.80 g de **9**. Rdt = 87%.

Préparation de 10 à partir de 2

$\text{Mes}_2\text{GeCl}_2$ (0.16 g; 0.45 mmol) et **2** (0.16 g; 0.34 mmol) sont mis en solution dans 2 mL de CDCl_3 . Après 1 h à 20°C , l'analyse par ^{19}F RMN montre la formation de 2% de **10**. Après 8 jours à 35°C , l'analyse de la solution montre qu'elle est constituée de 25% de **3**, 24% de **2**, 50% de Et_3GeCl et des traces de **10** (1%). Le même essai refait dans le THF ou dans le benzène, même après 5 jours à 80°C , n'a pas permis de mettre en évidence la réaction d'échange.

Réactions de clivage par le méthanol et l'eau de 7 et 9

Les résultats des réactions de clivage sur **7** et **9** sont rassemblés dans le Tableau I. Un mode opératoire type est donné ci-après.

Méthanolyse de 7

Dans un tube RMN contenant 0.10 g (0.20 mmol) de **7** est ajouté 0.2 mL (0.10 mmol) d'une solution de MeOH à 20 g/l dans CCl_4 . La réaction est suivie par ^1H RMN (cf. Tableau I) et conduit à $\text{Mes}_2\text{Ge}(\text{F})\text{OMe}$.

^1H RMN: $\delta = 2.29$ (s, 6H; pMe), 2.47 (d, $^5J(\text{HF}) = 1.5$ Hz, 12H; oMe), 3.63 (d, $^4J(\text{HF}) = 0.4$ Hz, 3H; OMe), 6.59 (t, d, $^3J(\text{HF}) = 8.5$ Hz, $^5J(\text{HF}) = 2.1$ Hz, 2H; $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3$), 6.85 (s, 4H; C_6H_2). ^{13}C RMN (CDCl_3): $\delta = 21.15$ (pMe), 22.95 (d, $^1J(\text{CF}) = 11.9$ Hz, oMe), 51.75 (OMe), 130.19 (C_1), 143.57 (C_2), 129.34 (C_3), 140.58 (C_4). ^{19}F RMN (CDCl_3): $\delta = -80.98$ (s, 1F; Ge—F).

Masse (Ei): $\text{M}^+ = 362$ (6%); $\text{M}^+ - \text{F} = 343$ (5%).

Hydrolyse de 7

Selon le Tableau I, après 3 semaines, il y a hydrolyse totale de **7** et formation de tFANH_2 et des produits germaniés: $\text{Mes}_2\text{Ge}(\text{F})\text{OH}$ (55%): ^{19}F RMN (CDCl_3): $\delta = -64.52$ (s, 1F; Ge—F); $(\text{Mes}_2\text{GeF})_2\text{O}$ (12%): ^{19}F RMN (CDCl_3): $\delta = -65.84$ (s, 2F; Ge—F) et $\text{Mes}_2\text{Ge}(\text{OH})_2$ (33%).

Méthanolyse de 9

$\text{Mes}_2\text{Ge}(\text{OMe})_2$ est identifié par rapport à un échantillon de produit pur.¹⁸

Hydrolyse de 9

L'analyse ^1H RMN (selon le Tableau I) montre la formation de $(\text{Mes}_2\text{GeO})_2$, $\text{Mes}_2\text{Ge}(\text{OH})_2$ et tFANH_2 . Il reste 57% de germazane **9** résiduel.

Méthanolyse de 10

Le méthanol 0.48 mL (0.35 mmol) en solution à 23.7 g/l dans le pentane est ajouté sur un mélange de gema-imine **10** (40%) et de cyclodigermazane **9** (60%) [préparé à partir de **13** (0.35 mmol)]. Les analyses RMN montrent la formation du dérivé $\text{Mes}_2\text{Ge}(\text{OMe})\text{—NHtFA}$ **14** par addition sur la germa-imine. **9** reste inchangé (60%).

^{19}F RMN: $\delta = -49.29$ (1F; pF), -50.06 (2F; oF).

Masse **14** (Ei): $\text{M}^+ = 489$ (6%); $\text{M}^+ \text{—OCH}_3 = 458$ (7%); $\text{M}^+ \text{—NtFA} = 343$ (100%).

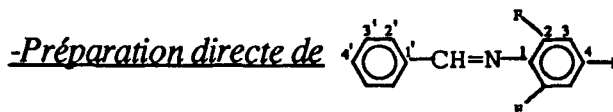
Action du benzaldéhyde sur 9

Un mélange de **9** (0.05 g; 0.05 mmol) et de PhCHO (0.01 g; 0.10 mmol) en solutions dans 1 mL de C_6D_6 est chauffé 24 h à 80°C puis 2 h à 159°C . Les analyses ^1H et ^{19}F RMN montrent les produits de départ inchangés.

Action du benzaldéhyde sur 10

Un mélange de **10** (40%) et **9** (60%) préparé comme précédemment à partir de **13** (0.50 mmol) est chauffé à 80°C pendant 24 h en tube scellé en présence de PhCHO (0.04 g; 0.50 mmol) dans 2 mL de C_6D_6 . L'analyse du mélange réactionnel montre la formation quantitative de $(\text{Mes}_2\text{GeO})_2$ et $\text{PhCH}=\text{NtFA}$ identifié par rapport à un échantillon de produit pur (cf. ci-après), **9** est récupéré inchangé en fin de réaction.

Masse $\text{PhCH}=\text{NtFA}$ (Ei): $\text{M}^+ = 233$ (19%).



A tFANH_2 (0.40 g; 2.70 mmol) en solution dans 4 mL de THF sec est ajouté PhCHO (0.29 g; 2.70 mmol) et 0.10 g de CaCl_2 . Le mélange est chauffé pendant 18 h à 100°C . La filtration de CaCl_2 et la distillation conduisent à 0.62 g de $\text{PhCH}=\text{NtFA}$ pur sous forme d'un liquide marron. Rdt = 98%. Eb = $70^\circ\text{C}/0.15$ mmHg.

IR (CDCl_3): $\nu (\text{C}=\text{N}) = 1695 \text{ cm}^{-1}$.

^1H RMN (CDCl_3): $\delta = 6.74$ (t, $^3J(\text{HF}) = 8.6$ Hz, 2H; $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3$), 7.48 (m, 3H; $\text{H}'_2 + \text{H}'_4$), 7.91 (m, 2H; H'_3), 8.59 (t, $^4J(\text{HH}) = 1.50$ Hz, 1H; $\text{CH}=\text{N}$). ^{13}C RMN (CDCl_3): $\delta = 172.03$ (C_1), 155.32 (d, d, d, $^1J(\text{CF}) = 250.71$ Hz, $^3J(\text{CF}) = 14.80$ Hz, $^3J(\text{CF}) = 7.8$ Hz; C_2), 100.65 (t, $^2J(\text{CF}) = 27.5$ Hz; C_3), 160.02 (d, t, $^1J(\text{CF}) = 146.7$ Hz, $^3J(\text{CF}) = 14.8$ Hz; C_4), 166.93 ($\text{CH}=\text{N}$), 135.85 (C_1), 129.10 (C_2), 128.86 (C_3), 132.23 (C_4). ^{19}F RMN (CDCl_3): $\delta = -38.03$ (d, d, $^3J(\text{HF}) = 13$ Hz, $^3J(\text{HF}) = 6$ Hz, 1F; pF), -46.26 (d, $^3J(\text{HF}) = 7.8$ Hz, 2F; oF).

Masse (GCMC): ($\text{M}^+ + 1$) = 234 (80%).

REFERENCES

1. J. Escudié, C. Couret, H. Ranaivonjatovo et J. Satgé, *Coord. Chem. Rev.*, **130**, 427 (1994).
2. P. Rivière, M. Rivière-Baudet et J. Satgé, "Germanium" dans "Comprehensive Organometallic Chemistry I," Vol. 2, p. 399, 1982 et II, Vol. 2, p. 137, 1995.
3. M. Veith, S. Becker et V. Huch, *Angew. Chem.*, **102**, 186 (1990); *int. Ed.*, **29**, 216 (1990).
4. A. Meller, G. Ossig, W. Maringgele, D. Stalkes, R. Herbst-Imer, S. Freihag et G. M. Scheldrich, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1123 (1991).
5. (a) M. Rivière-Baudet, A. Khallaayoun et J. Satgé, *Organometallics*, **12**, 1003 (1993); (b) M. Rivière-Baudet, A. Khallaayoun et J. Satgé, *J. Organomet. Chem.*, **462**, 89 (1993).
6. (a) H. G. Ang et F. K. Lee, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 310 (1989); (b) H. G. Ang et F. K. Lee, *J. Fluorine Chem.*, **43**, 435 (1989).
7. M. Rivière-Baudet, J. Satgé et F. El Baz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1687 (1995).
8. M. Rivière-Baudet, A. Khallaayoun et A. Morère, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **20**, 1317 (1990).
9. M. Rivière-Baudet et A. Morère, *J. Organomet. Chem.*, **431**, 17 (1992).
10. R. Boesse et U. Klingebiel, *J. Organomet. Chem.*, **315**, C17 (1986).

11. (a) D. Stalke, U. Pieper, S. Volbrecht et U. Klingebiel, *Z. Naturforsch.*, **45b**, 1513 (1990); (b) D. Grosskopf, L. Marcus, U. Klingebiel et M. Noltemeyer, *Phosphorus, Sulfur, Silicon and Rel. El.*, **97**, 113 (1994).
12. N. Wiberg et K. Schunz, *J. Organomet. Chem.*, **341**, 145 (1988); *Chem. Ber.*, **121**, 581 (1988).
13. J. Satgé, M. Massol et P. Rivière, *J. Organomet. Chem.*, **56**, 1 (1973).
14. M. Rivière-Baudet, J. Satgé et A. Morère, *J. Organomet. Chem.*, **386**, C7 (1990).
15. J. Satgé, *J. Organomet. Chem.*, **400**, 121 (1990).
16. A. Khallaayoun, A. Morère et M. Rivière-Baudet, *Main Group Metal. Chemistry*, **14**, 89 (1991).
17. J. Escudié, C. Couret, M. Andrianarison et J. Satgé, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 386 (1987).
18. J. Escudié, C. Couret, J. Satgé, M. Andrianarison et J. D. Andriamizaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3378 (1985).