

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>

DERIVES N-DIETHYLMERMANIES DU 3-AMINO 2-THIOPHOATE DE METHYLE

Monique Rivière-Baudet^a; Alain Morère^a

^a Laboratoire de chimie des Organominéraux, Toulouse-cedex, France

To cite this Article Rivière-Baudet, Monique and Morère, Alain(1991) 'DERIVES N-DIETHYLMERMANIES DU 3-AMINO 2-THIOPHOATE DE METHYLE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 62: 1, 211 – 217

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509108034478

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509108034478>

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-DIETHYLGEMANIES DU 3-AMINO 2-THIOPHOATE DE METHYLE

MONIQUE RIVIÈRE-BAUDET et ALAIN MORÈRE

*Laboratoire de chimie des Organominéraux, U.R.A. 477 du CNRS Université
Paul Sabatier, 31062 Toulouse-cedex, France*

(Received February 14, 1991; in final form March 25, 1991)

3-diethylchlorogermylamino 2-methylthiophoate was synthesized by intermolecular dehydrochlorination between diethylchlorogermylamine and 3-amino 2-methylthiophoate (TPNH_2) in the presence of triethylamine. It was observed that the (TPNH_2) group enhance the reactivity of the germanium-halogen bond and allows an easy synthesis of gem-diamine $\text{Et}_2\text{Ge}(\text{NHTP})_2$ and germazane ($\text{Et}_2\text{GeNTP})_2$. With two equivalents of methanol the germazane ($\text{Et}_2\text{GeNTP})_2$ presents consecutive selective cleavage reactions which can be interpreted in terms of steric decompression and enhancement of the electrophilic character of the germanium center in the intermediary compound $\text{Et}_2(\text{OMe})\text{Ge}-\text{NTP}-\text{GeEt}_2-\text{NHTP}$.

Le 3-diéthylchlorogermylamino 2-thiophoate de méthyle a été synthétisé par réaction de déchlorhydratation intermoléculaire entre le diéthyl dichlorogermylamine et le 3-amino 2-thiophoate de méthyle (TPNH_2) en présence de triéthylamine. Nous avons observé que le groupement (TPNH_2) présente un effet activant sur la liaison germanium-halogène, permettant d'atteindre assez facilement les gem-diamine $\text{Et}_2\text{Ge}(\text{NHTP})_2$ et germazane ($\text{Et}_2\text{GeNTP})_2$ correspondants. Le germazane ($\text{Et}_2\text{GeNTP})_2$ présente une orientation sélective de ses réactions successives de clavage par deux équivalents de méthanol pouvant s'interpréter en termes de décompression stérique et d'accroissement de l'électrophilie du centre germanié dans le dérivé $\text{Et}_2(\text{OMe})\text{Ge}-\text{NTP}-\text{GeEt}_2-\text{NHTP}$ intermédiairement formé.

Key words: N-diethylgermyl compounds of 3-amino 2-methylthiophoate; 3-diethylchlorogermylamino 2-methylthiophoate; Diethylgermyl bis(aminothiophoate); bis(3-amino 2-methylthiophoate) tetraethylcyclodigermazane; 3-diethylmethoxygermylamino 2-methylthiophoate

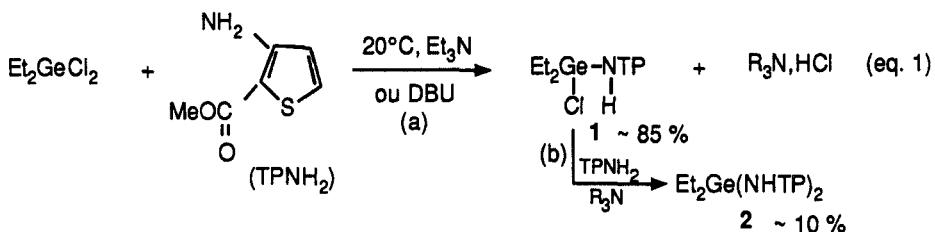
INTRODUCTION

Nous nous sommes récemment intéressés à un groupement organique le 2-thiophoate de méthyle pouvant permettre à la fois une stabilisation par conjugaison des amines secondaires du germanium comme les gem-diamines $\text{R}_2\text{Ge}(\text{NHR}')_2$, et d'autre part une activation des chlorogermylamines $\text{R}_2\text{ClGeNHR}'$ par assistance nucléophile du carbone de la fonction ester sur le centre germanié.¹

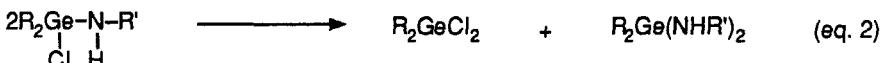
Nous présentons dans ce travail la synthèse et l'étude du 3-diéthylchlorogermylamino 2-thiophoate de méthyle comme précurseur de gem-diamine et de cyclodigermazane.²

DISCUSSION

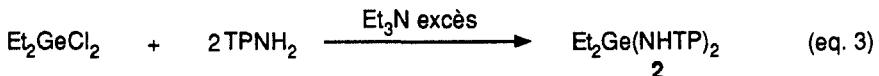
Le 3-diéthylchlorogermylamino 2-thiophoate de méthyle est préparé par réaction de déchlorhydratation intermoléculaire^{3,4} entre le diéthyl dichlorogermylamine et le 3-amino-2-thiophoate de méthyle (TPNH_2) (Équation 1).



Le composé **1** est thermiquement stable à température ambiante. La réaction de redistribution (Équation 2) observée pour les composés de cette famille⁵ n'a pu être mise en évidence pour **1**, même après 8 jours en solution à 20°C .



Cependant il est difficile d'obtenir cette chlorogermylamine **1** exempte de la gem-diamine **2** correspondante. Cette gem-diamine **2** est d'ailleurs aisément formée par réaction de déchlorhydratation intermoléculaire en présence de quantités stoechiométriques de diéthyl dichlorogermane et de TPNH_2 (Équation 3).



Tout se passe comme si au cours de la réaction 1, la substitution du premier chlore de Et_2GeCl_2 par TPNH_2 provoquait une exaltation de la réactivité de la liaison $\text{Ge}-\text{Cl}$ dans **1**, dont l'aminolyse facile conduit alors partiellement à **2** (Équation 1b). La gem-diamine **2** est d'ailleurs facilement préparée à partir de **1** par aminolyse directe de la liaison $\text{Ge}-\text{Cl}$ en présence de Et_3N ou DBU (Rdt 60%).

Il faut remarquer ici l'extrême facilité d'obtention de cette gem-diamine **2**. La formation des dérivés de ce type nécessite habituellement le passage par les amidures⁵; ils ne peuvent être synthétisés par aminolyse directe des liaisons $\text{Ge}-\text{Cl}$ comme dans les Équations 1 ou 3.

La très grande facilité de substitution du chlore dans le dérivé **1** peut s'expliquer par une assistance nucléophile du carbonyle sur le germanium (Schéma 1) comme cela a pu être mis en évidence en série mésitylée.¹

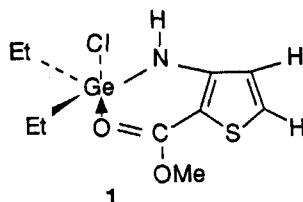


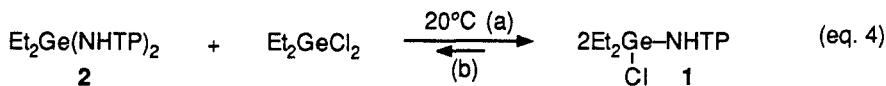
Schéma 1

Cependant, le dérivé **1** présente un centre germanié comparativement moins électrophile que celui de $\text{Mes}_2\text{Ge}(\text{Cl})-\text{NHTP}$ ¹ et l'étude dynamique ¹H RMN basée sur l'évolution du système AB du thiophoate en fonction de la température montre que l'interaction carbonyle-métal-14 ne semble pas donner un chélate stable à température ambiante contrairement à ce qui a été observé en série mésitylgermanié.¹

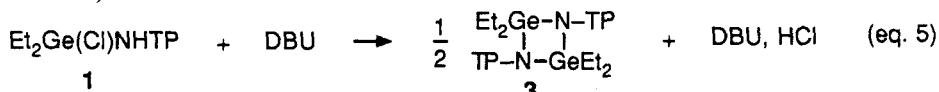
TABLEAU I
Préparation de **1** par échange GeCl/GeN

Rapport molaire Et ₂ GeCl ₂ /2	Après \times h à 20°C x =	Analyse du mélange % relatifs après \times h à 20°C			Rdt en 1 %
		Et ₂ GeCl ₂	2	1	
1/1	2	26	26	47	47
	60	12.5	12.5	75	75
1/3	2	8	59	33	~70
3/1	2	58	9	33	~70

Il est également possible d'obtenir la chlorogermylamine **1** (Rdt 75%) par réaction d'échange Ge-Cl/Ge-N à partir de la gem-diamine **2** (Équation 4). La stabilité de **1** à 20°C favorise le déplacement de la réaction dans le sens (a) et une action de masse sur l'un des deux réactifs (cf. Tableau I) rend 4 (a) largement majoritaire.



La chlorogermylamine **1** conduit par déchlorhydratation au cyclodigermazane **3** (Rdt 30%):

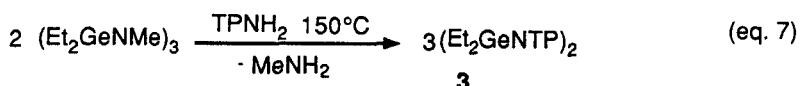


La même réaction de déchlorhydratation effectuée en présence de tert-butyl-lithium conduit au cyclodigermazane **3** avec un rendement du même ordre (29%) (Équation 6); il est nécessaire de travailler à basse température pour éviter la formation de dérivés secondaires résultant de l'action du tert-butyllithium sur le groupement ester du thiophosphate.



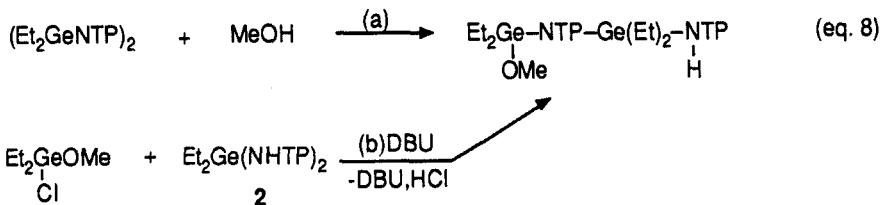
Le cyclodigermazane **3** peut également être obtenu (Rdt ~37%) par double déchlorhydratation directe à partir de Et₂GeCl₂ et TPNH₂ sans isoler la chlorogermylamine intermédiaire **1**.

La réaction de transamination par action de TPNH₂ sur l'hexaméthyl(tris-méthylamino) cyclotrigermazane conduit également au germazane **3** mais avec un faible rendement (~5%).

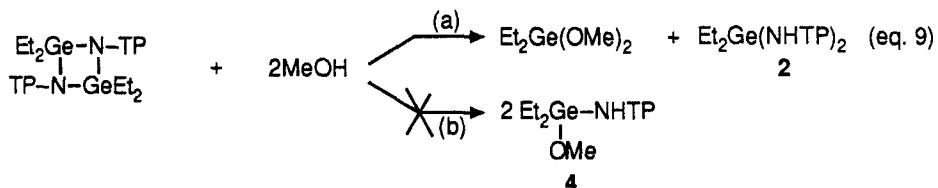


Le cyclodigermazane **3** est également obtenu (~18%) par la méthode générale de synthèse de ces dérivés²: action de Et₂GeCl₂ sur le diaminolithien de **2**.

La méthanolysé ménagée du cyclodigermazane conduit à la réaction d'ouverture du cycle et à la formation d'un germazane méthoxylé linéaire (Équation 8, voie a). Ce composé a également été caractérisé dans la réaction de déchlorhydratation entre **2** et le methoxydiéthylchlorogermane (Équation 8, voie b).

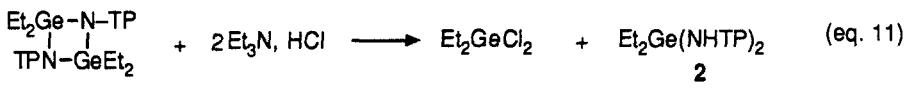


Avec deux équivalents de méthanol, il se forme un mélange de diamine **2** et de diméthoxydiéthylgermane (Équation 9 voie a). Le dérivé mixte qui résulterait d'une ouverture symétrique du cyclodigermazane (Équation 9 voie b) ne se forme pas. **4** a été obtenu selon l'Équation 10.



Cette orientation sélective de la méthanolysé (Équation 9) peut s'interpréter par la décompression stérique au niveau du centre germanié méthoxylé rendu d'autre part plus électrophile par l'effet -I du groupement méthoxy.

Une réaction d'hydrochloration peut également être réalisée sur **3**, par le chlorhydrate de triéthylamine, et conduit à la gem-diamine **2** (Équation 11).⁷



En conclusion, nous avons observé, dans le cas du 3-chlorodiéthyl germylamino 2-thiophoate de méthyle que le groupement TPNH—présente un effet activant permettant d'atteindre assez facilement les gem-diamine $\text{Et}_2\text{Ge}(\text{NHTP})_2$ et germaiane $(\text{Et}_2\text{GeNTP})_2$ stables.

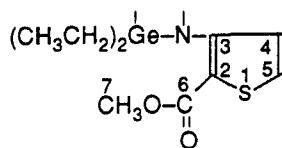
Le germaiane $(\text{Et}_2\text{GeNTP})_2$ présente une orientation sélective des réactions de clivage pouvant s'interpréter en terme de décompression stérique et d'accroissement de l'électrophilie du centre germanié monoazoté.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les liaisons germanium-hétéroélément étant sensibles à l'hydrolyse, tous les dérivés germaniés utilisés ont été manipulés sous rampe à vide en atmosphère inerte (argon ou azote). Tous les solvants utilisés sont rigoureusement anhydres.

Les composés décrits dans ce mémoire ont été caractérisés à l'aide des techniques et analyses usuelles: CPV, H.P.5890 série II (colonne SE 30, référence interne Bu_4Ge), RMN: varian EM 360 A à 60 MHz, Brüker AC 80 et 200 MHz, IR-FT Perkin-Elmer série 1600. Les spectres de masse ont été enregistrés sur spectromètre Rybermag R 10-10H en impact électronique (Ei) et parfois ionisation chimique et désorption (Dci CH_4). Les points de fusion ont été mesurés à l'aide d'un microscope à platine chauffante Reichert. Les analyses élémentaires ont été réalisées par l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse.

Pour le groupement —NTP, la numérotation adoptée est la suivante:



3-diethylchlorogermylamino 2-thiophoate de méthyle Et₂ClGeNHTP 1: a) déchlorhydratation (Équation 1): Dans un tube de schlenk, à Et₂GeCl₂ (0.339 g; 1.68 mmole) dans 2 ml de C₆H₆ à 0°C, est ajouté le mélange d'amine: TPNH₂ (0.264 g; 1.68 mmole) et Et₃N (0.187 g; 1.85 mmole) dissous dans 3 ml de C₆H₆. Après 4 h à 20°C sous agitation, la filtration du chlorhydrate de triéthylamine conduit à 0.460 g d'un résidu orange visqueux identifié à Et₂ClGeNHTP. Rdt. 85%. Distillation: environ 140–145°C/O, 1 mm Hg avec décomposition.

¹H RMN (C₆D₆) δ ppm: C₂H₅: 0.92 à 1.38 (m); OCH₃: 3.42 (s); NH: 7.06 (s); H₅: 6.80 (d); H₄: 6.58 (d); J 4/5: 5.5 Hz.
 (CDCl₃) δ ppm: C₂H₅: 1.08 à 1.40 (m); OCH₃: 3.77 (s); NH: 6.79 (s); H₅: 7.26 (d); H₄: 6.70 (d); J 4/5: 5.5 Hz.
¹³C RMN (CDCl₃) δ ppm: CH₃: 7.70; CH₂: 13.71; C₂: 102.63; C₃: 156.26; C₄: 131.81; C₅: 120.13; C₆: 165.68; C₇: 51.31.

IR: (C₆D₆) ν NH: 3313 cm⁻¹; ν C=O: 1670 cm⁻¹; ν C—O—C: 1223 cm⁻¹

Masse (Ei): M⁺: 323; M⁺-HCl: 287

L'analyse ¹H RMN montre la présence de 2 (10 à 15% suivant les préparations).

b) échange Ge—Cl/Ge—N (Équation 5): Les réactions sont suivies en ¹H RMN (dans CDCl₃) sur l'évolution des signaux δ H₄ et δ H₅ (cf. Tableau I).

Diéthylgermyl bis(aminothiophoate) Et₂Ge(NHTP)₂ 2: a) par déchlorhydratation directe: Au mélange Et₂GeCl₂ (0.501 g; 2.48 mmol) et TPNH₂ (0.779 g; 4.96 mmol) en solution dans 2 ml de C₆H₆ et placé à 0°C dans un tube de Carius, est ajouté Et₃N (1.002 g; 9.92 mmol). Le tube est scellé et chauffé 18 h à 60°C. Après filtration de Et₃N, HCl, le résidu visqueux orange 0.836 g est identifié à Et₂Ge(NHTP)₂ 2. Rdt: 76%.

Distillation: 150–170°C/5.10⁻² mm Hg avec décomposition.

¹H RMN (C₆D₆): δ ppm: C₂H₅: 0.91 (sl); OCH₃: 3.47 (s); NH: 7.24 (s); H₄ = H₅: 6.72 (s, l)
 (CDCl₃): δ ppm: C₂H₅: 1.05 à 1.33 (m); OCH₃: 3.79 (s); NH: 6.82 (s); H₅: 7.17 (d); H₄: 6.73 (d); J 4/5: 5.5 Hz
¹³C RMN (CDCl₃): δ ppm: CH₃: 7.76; CH₂: 8.37; C₂: 101.92; C₃: 157.39; C₄: 131.64; C₅: 119.83; C₆: 165.74; C₇: 51.10

IR (C₆D₆): ν NH: 3319 cm⁻¹; ν CO: 1668 cm⁻¹; ν C—O—C: 1220 cm⁻¹

Masse: (Dci CH₄) (2) (M⁺ + 1): 445

b) A partir de 1: Dans un tube de Schlenk, au mélange de 1 (0.977 g; 3.03 mmol) et TPNH₂ (0.476 g; 3.03 mmol) placé dans 8 ml de C₆H₆ est ajouté Et₃N (0.725 g; 7.18 mmol). Après 18 h à 20°C sous agitation, la filtration de chlorhydrate de triéthylamine conduit à 0.805 g d'un liquide visqueux orange identifié à 2. Rdt: 60%.

1,3-tétraéthyl 2,4-amino (3-méthylthiophoate)cyclodigermazane (Et₂GeNTP)₂ 3: a) A partir de 1 (par tBuLi): Dans un tube de Schlenk à 1 (0.601 g; 1.86 mmol) dans 3 ml de C₆H₆ et placé à 0°C, on ajoute, 1.17 ml de t-BuLi à 1.6 M dans le pentane (1.87 mmol). Après 20 h à 20°C sous agitation, on rajoute 5 ml de benzène. La solution est réchauffée aux environs de 50°C et filtrée. Le filtrat concentré au 2/3 de son volume et refroidi laisse précipiter 0.156 g de 3 isolé par filtration. Rdt: 29%.

F: 85–87°C

¹H RMN (C₆D₆): δ ppm: CH₃CH₂: 1.12 à 1.48 (m); OCH₃: 3.37 (s); H₅: 6.80 (d); H₄: 6.26 (d); J 4/5: 5.5 Hz
 (CDCl₃): δ ppm: CH₃CH₂: 1.09 à 1.33 (m); OCH₃: 3.73 (s); H₅: 7.19 (d); H₄: 6.25 (d); J 4/5: 5.5 Hz
 Dérivé secondaire <8%: OMe: 3.51 ppm (s); tBu avec Et.
¹³C RMN (CDCl₃): δ ppm: CH₃: 8.40; CH₂: 16.27; C₂: 97.11; C₃: 157.41; C₄: 130.92; C₅: 123.19; C₆: 162.06; C₇: 51.01

IR (C₆D₆): ν C=O: 1649 cm⁻¹; ν C—O—C: 1220 cm⁻¹; ν Ge—N—Ge: 844 cm⁻¹

Masse (Ei): M⁺: 572; (M⁺—C₂H₅): 543

Analyse: Calc. C 42.01, H 5.29, N 4.90; Tr. C 41.99, H 5.28, N 4.64

- b) Par déchlorhydratation directe: Au mélange Et_2GeCl_2 (1.001 g; 4.96 mmol) et TPNH_2 (0.779 g; 4.96 mmol) en solution dans 10 ml de C_6H_6 et placé à -30°C dans un tube de Carius est ajouté DBU (1.509 g; 9.91 mmol). Le tube est scellé puis chauffé à 115°C pendant 18 h, puis à 90°C pendant 48 h. Après filtration du DBU, HCl, la recristallisation dans le minimum de benzène conduit à 0.525 g de **3**. Rdt. 37%.
- c) A partir de **1** (par DBU): Un mélange de **1** (0.465 g; 1.44 mmole) dans 0.5 ml de C_6D_6 et de DBU (0.21 g; 1.44 mmole) est chauffé à 100°C pendant 20 h. L'analyse ^1H RMN montre la formation de 30% de **3**.
- d) A partir de $(\text{Et}_2\text{GeNMe})_3$: Un mélange de $(\text{Et}_2\text{GeNMe})_3$ (1.00 g; 2.09 mmol) et de TPNH_2 (0.983 g; 6.26 mmol) est chauffé à 150°C pendant environ 30 mn sous courant d'argon sec. La distillation du mélange réactionnel conduit à 0.47 g d'un mélange (Eb. 185–195°C/0.15 mm Hg) contenant 25% de **3** (Rdt 5%) et 75% de TPNH_2 (identification ^1H RMN).
- e) A partir du diaminolithien de **2**: Dans un tube de Schlenk, à **2** (0.992 g; 2.24 mmole) en solution dans 4 ml de C_6H_6 et 3 ml d'éther, et refroidi à -30°C, est ajouté tBuLi à 1.6 M dans le pentane (4.45 mmole). Après 30 minutes à 20°C, l'addition de Et_2GeCl_2 (0.449 g; 2.23 mmole) est faite à 0°C. Après 5 h à 20°C sous agitation, puis évaporation des solvants sous pression réduite, le résidu est repris au benzène. La solution benzénique réchauffée à 40–50°C est filtrée puis refroidie et conduit à 0.229 g de **3**. Rdt 18%.

*Ouverture du cyclodigermazane **3**: méthanolysé:*

Rapport molaire 1/1: La réaction est suivie en ^1H RMN dans CDCl_3 . A $(\text{Et}_2\text{GeNTP})_2$ **3** (0.020 g; 0.035 mmole) dissous dans 0.5 ml de CDCl_3 est ajouté goutte à goutte MeOH (0.001 g; 0.034 mmole) dans CDCl_3 . Il apparaît une nouvelle série de signaux attribuables à $\text{Et}_2\text{Ge}(\text{OMe})-\text{NTP}-\text{Ge}(\text{Et}_2)\text{NHTP}$. ^1H RMN (CDCl_3) δ ppm: Et: 1.04 à 1.45 (m); COOCH_3 : 3.80 (s); GeOCH_3 : 3.51 (s); NH: 6.79 (s); H_4 : 6.78 (d) et 6.77 (d); H_5 : 7.26 (d), J 4/5: 5.5 Hz. ^{13}C RMN (CDCl_3) δ ppm: CH_3 : 7.53; CH_2 : 7.58, 12.29; GeOCH_3 : 52.07; C_7 : 51.11; C_2 : 101.36; 101.57; C_3 : 157.64; C_4 : 131.66 et 131.75; C_5 : 119.84 et 120.21; C_6 : 165.79, 165.77.

IR: (CDCl_3) cm^{-1} ν NH: 3330; ν C=O: 1664; ν C—O—C: 1222.

Le même produit: $\text{Et}_2\text{Ge}(\text{OMe})-\text{NTP}-\text{GeEt}_2-\text{NHTP}$ est obtenu à partir de $\text{Et}_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{OMe}^6$ (0.242 g; 1.23 mmole) dans 2 ml de benzène, traité par un mélange de **2** (0.544 g; 1.23 mmole) et DBU (0.187 g; 1.23 mmole) dans 3 ml de benzène, et laissé 24 h, à 20°C sous agitation. La filtration de DBU, HCl (quantitative) conduit à 0.159 g de $\text{Et}_2\text{Ge}(\text{OMe})-\text{NTP}-\text{GeEt}_2-\text{NHTP}$. Rdt. 21%.

Masse: (Dci, CH_4) ($\text{M}^+ + 1$): 605.

Rapport molaire 1/2: Dans un tube de Schlenk, à **3** (0.085 g; 0.149 mmole) dissous dans 1.5 ml de C_6H_6 , est ajouté MeOH (0.009 g; 0.28 mmole). Après 17 heures à 20°C, l'évaporation des solvants puis l'analyse du résidu par ^1H RMN et CPV met en évidence la formation de $\text{Et}_2\text{Ge}(\text{OMe})_2(8\text{OMe})$ 3.58 ppm (s) (CDCl_3) et du dérivé **2**. Il n'y a pas de formation de $\text{Et}_2\text{Ge}(\text{OMe})\text{NHTP}$ **4** (comparaison avec un échantillon de référence).

Préparation de $\text{Et}_2\text{Ge}(\text{OMe})\text{NHTP}$ **4** à partir de $\text{Et}_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{OMe}$: $\text{Et}_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{OMe}^6$ est préparé par action de Et_3N (0.550 g; 5.45 mmole) sur une solution de Et_2GeCl_2 (1.001 g; 4.96 mmole) et de MeOH (0.159 g; 4.96 mmole) dans 6 ml de C_6H_6 puis isolé après filtration du chlorhydrate par concentration des solvants sous pression réduite. ^1H RMN: (CDCl_3) δ OMe: 3.56 ppm (s) (conforme à⁶). 0.881 g. Rdt. 90%.

A $\text{Et}_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{OMe}$ (0.401 g; 2.03 mmole) en solution dans 3 ml de C_6H_6 on ajoute TPNH_2 (0.319 g; 2.03 mmole) puis Et_3N (0.225 g; 2.23 mmole). Après 24 h à 20°C sous agitation, la filtration de Et_3N , HCl formé et l'évaporation des solvants sous pression réduite conduit à $\text{Et}_2\text{Ge}(\text{OMe})\text{NHTP}$ **4**, 0.488 g. Rdt. 76%.

IR (C_6D_6) cm^{-1} : ν NH: 3323; ν C=O: 1669; ν C—O—C: 1218. (CDCl_3) cm^{-1} : ν NH: 3331; ν C=O: 1668; ν C—O—C: 1222.

^1H RMN (C_6D_6) δ ppm: C_2H_5 : 0.91 à 1.17 (m); GeOCH_3 : 3.44 (s); COOCH_3 : 3.47 (s); NH: 7.16 (s); H_4 : 6.81 (d); H_5 : 6.82 (d), J 4/5: 5.5 Hz. (CDCl_3) δ ppm: C_2H_5 : 0.90 à 1.19 (m); GeOCH_3 : 3.44 (s); COOCH_3 : 3.73 (s); NH: 6.75 (s); H_4 : 6.72 (d); H_5 : 7.19 (d), J 4/5: 5.5 Hz.

^{13}C RMN (CDCl_3) δ ppm: CH_3 : 7.45; CH_2 : 7.52; C_2 : 101.93; C_3 : 157.34; C_4 : 131.74; C_5 : 120.10; C_6 : 165.61; C_7 : 51.00; GeOCH_3 : 51.95.

REFERENCES

1. M. Rivière-Baudet, P. Rivière, A. Castel, A. Morère et C. Abdennhader, *J. Organometal. Chem.*, (1991), accepté pour publication (J.O.M. 21581).

2. M. Rivière-Baudet, A. Khallaayoun et A. Morère, *Synth. React. Inorg. Metalorg. Chem.*, **20**, 1317–1330 (1990).
3. P. Rivière, M. Rivière-Baudet et J. Satgé, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 2, Chap. 10, Pergamon Press (1982).
4. M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sauger, et R. C. Srivastava, "Metal and metalloid amids," Wiley, New-York (1980).
5. M. Rivière-Baudet, A. Khallaayoun, J. Satgé et M. Ahra, *Synth. React. Inorg. Metalorg. Chem.*, (1991) (publication en cours).
6. G. Dousse, Thèse de Doctorat, Toulouse, n°786, **139** (1977).
7. A. Khallaayoun, A. Morère et M. Rivière-Baudet, *Main Group Metal Chemistry*, **14** (1991) publication en cours.