

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-DIETHYLGERMANIES 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-DIETHYLGERMANIES 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-DIETHYLGERMANIES 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-methylthiophosphate was synthesized by intermolecular dehydrochlorination between diethyldichlorogermane and 3-amino 2-methylthiophosphate (TPNH₂) in the presence of triethylamine. It was observed that the (TPNH—) group enhance the reactivity of the germanium-halogen bond and allows an easy synthesis of gem-diamine Et₂Ge(NHTP)₂ and germazane (Et₂GeNTP)₂. With two equivalents of methanol the germazane (Et₂GeNTP)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 Et₂(OMe)Ge—NTP—GeEt₂—NHTP.

Le 3-diéthylchlorogermylamino 2-thiophosphate de méthyle a été synthétisé par réaction de déchlorhydratation intermoléculaire entre le diéthyl dichlorogermane et le 3-amino 2-thiophosphate de méthyle (TPNH₂) en présence de triéthylamine. Nous avons observé que le groupement (TPNH—) présente un effet activant sur la liaison germanium-halogène, permettant d'atteindre assez facilement les gem-diamine Et₂Ge(NHTP)₂ et germazane (Et₂GeNTP)₂ correspondants. Le germazane (Et₂GeNTP)₂ présente une orientation sélective de ses réactions successives de clivage 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 Et₂(OMe)Ge—NTP—GeEt₂—NHTP intermédiairement formé.

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

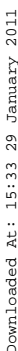
INTRODUCTION

Nous nous sommes récemment intéressés à un groupement organique le 2-thiophosphate de méthyle pouvant permettre à la fois une stabilisation par conjugaison des amines secondaires du germanium comme les gem-diamines R₂Ge(NHR')₂, et d'autre part une activation des chlorogermylamines R₂ClGeNHR' par assistance nucléophile du carbonyle de la fonction ester sur le centre germanié.¹

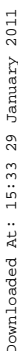
Nous présentons dans ce travail la synthèse et l'étude du 3-diéthylchlorogermylamino 2-thiophosphate de méthyle comme précurseur de gem-diamine et de cyclodigermazane.²

DISCUSSION

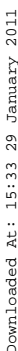
Le 3-diéthylchlorogermylamino 2-thiophosphate de méthyle est préparé par réaction de déchlorhydratation intermoléculaire^{3,4} entre le diéthyl dichloro germane et le 3-amino-2-thiophosphate de méthyle (TPNH₂) (Équation 1).



Downloaded At: 15:33 29 January 2011



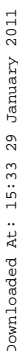
Downloaded At: 15:33 29 January 2011



Downloaded At: 15:33 29 January 2011

Downloaded At: 15:33 29 January 2011

Downloaded At: 15:33 29 January 2011



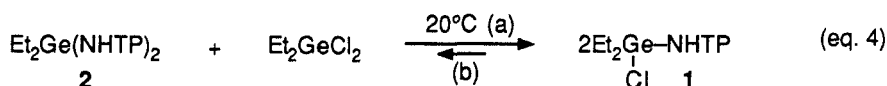
Downloaded At: 15:33 29 January 2011

Downloaded At: 15:33 29 January 2011

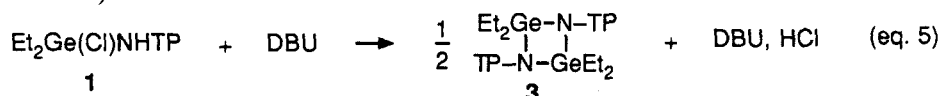
TABLEAU I
Préparation de 1 par échange GeCl/GeN

Rapport molaire Et ₂ GeCl ₂ /2	Après × h à 20°C x =	Analyse du mélange % relatifs après × 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 chlorogermamine 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 chlorogermamine 1 conduit par déchlorhydratation au cyclodigermazane 3 (Rdt 30%) :

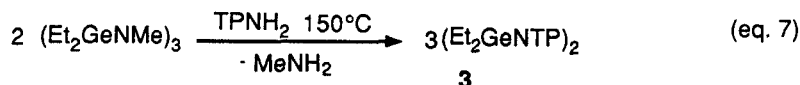


La même réaction de déchlorhydratation effectuée en présence de tert-butyl-lithium conduit au cyclodigermazane 3 avec un rendement du même ordre (29%) (Équation 6); il est nécessaire de travailler à basse température pour éviter la formation de dérivés secondaires résultant de l'action du tert-butyllithium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



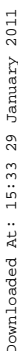
Le cyclodigermazane 3 peut également être obtenu (Rdt ~37%) par double déchlorhydratation directe à partir de Et₂GeCl₂ et TPNH₂ sans isoler la chlorogermamine intermédiaire 1.

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%).

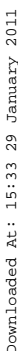
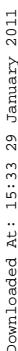


Le cyclodigermazane 3 est également obtenu (~18%) par la méthode générale de synthèse de ces dérivés²: action de Et₂GeCl₂ sur le diaminolithien de 2.

La méthanolyse 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 méthoxydiéthylchlorogermine (Équation 8, voie b).

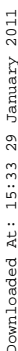


Downloaded At: 15:33 29 January 2011



Downloaded At: 15:33 29 January 2011

Downloaded At: 15:33 29 January 2011



Downloaded At: 15:33 29 January 2011

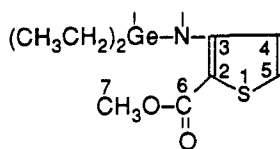
Downloaded At: 15:33 29 January 2011

Downloaded At: 15:33 29 January 2011

Downloaded At: 15:33 29 January 2011

Downloaded At: 15:33 29 January 2011

Downloaded At: 15:33 29 January 2011



3-diéthylchlorogermylamino 2-thiophosphate de méthyle $Et_2ClGeNHTP$ 1: a) déchlorhydratation (Équation 1): Dans un tube de schlenk, à Et_2GeCl_2 (0.339 g; 1.68 mmole) dans 2 ml de C_6H_6 à $0^\circ C$, est ajouté le mélange d'amine: $TPNH_2$ (0.264 g; 1.68 mmole) et Et_3N (0.187 g; 1.85 mmole) dissous dans 3 ml de C_6H_6 . Après 4h à $20^\circ C$ sous agitation, la filtration du chlorhydrate de triéthylamine conduit à 0.460 g d'un résidu orange visqueux identifié à $Et_2ClGeNHTP$. Rdt. 85%.

Distillation: environ $140-145^\circ C/O$, 1 mm Hg avec décomposition.

1H RMN (C_6D_6) δ ppm: C_2H_5 : 0.92 à 1.38 (m); OCH_3 : 3.42 (s); NH: 7.06 (s); H_5 : 6.80 (d); H_4 : 6.58 (d); J 4/5: 5.5 Hz.

($CDCl_3$) δ ppm: C_2H_5 : 1.08 à 1.40 (m); OCH_3 : 3.77 (s); NH: 6.79 (s); H_5 : 7.26 (d); H_4 : 6.70 (d); J 4/5: 5.5 Hz.

^{13}C RMN ($CDCl_3$) δ ppm: CH_3 : 7.70; CH_2 : 13.71; C_2 : 102.63; C_3 : 156.26; C_4 : 131.81; C_5 : 120.13; C_6 : 165.68; C_7 : 51.31.

IR: (C_6D_6) 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 $CDCl_3$) sur l'évolution des signaux δH_4 et δH_5 (cf. Tableau I).

Diéthylgermyl bis(aminothiophosphate) $Et_2Ge(NHTP)_2$ 2: a) par déchlorhydratation directe: Au mélange Et_2GeCl_2 (0.501 g; 2.48 mmol) et $TPNH_2$ (0.779 g; 4.96 mmol) en solution dans 2 ml de C_6H_6 et placé à $0^\circ C$ dans un tube de Carius, est ajouté Et_3N (1.002 g; 9.92 mmol). Le tube est scellé et chauffé 18 h à $60^\circ C$. Après filtration de Et_3N , HCl, le résidu visqueux orange 0.836 g est identifié à $Et_2Ge(NHTP)_2$ **2**. Rdt: 76%.

Distillation: $150-170^\circ C/5.10^{-2}$ mm Hg avec décomposition.

1H RMN (C_6D_6): δ ppm: C_2H_5 : 0.91 (sl); OCH_3 : 3.47 (s); NH: 7.24 (s); $H_4 = H_5$: 6.72 (s, l)

($CDCl_3$) δ ppm: C_2H_5 : 1.05 à 1.33 (m); OCH_3 : 3.79 (s); NH: 6.82 (s); H_5 : 7.17 (d); H_4 : 6.73 (d); J 4/5: 5.5 Hz

^{13}C RMN ($CDCl_3$): δ ppm: CH_3 : 7.76; CH_2 : 8.37; C_2 : 101.92; C_3 : 157.39; C_4 : 131.64; C_5 : 119.83; C_6 : 165.74; C_7 : 51.10

IR (C_6D_6): ν NH: 3319 cm^{-1} ; ν CO: 1668 cm^{-1} ; ν C—O—C: 1220 cm^{-1}

Masse: (Dci CH_4) (**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 $TPNH_2$ (0.476 g; 3.03 mmol) placé dans 8 ml de C_6H_6 est ajouté Et_3N (0.725 g; 7.18 mmol). Après 18 h à $20^\circ C$ 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-tetraéthyl 2,4-amino (3-méthylthiophosphate)cyclodigermazane (Et_2GeNTP) 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 C_6H_6 et placé à $0^\circ C$, on ajoute, 1.17 ml de $tBuLi$ à 1.6 M dans le pentane (1.87 mmol). Après 20 h à $20^\circ C$ sous agitation, on rajoute 5 ml de benzène. La solution est réchauffée aux environs de $50^\circ C$ 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: $85-87^\circ C$

1H RMN (C_6D_6) δ ppm: CH_3CH_2 : 1.12 à 1.48 (m); OCH_3 : 3.37 (s); H_5 : 6.80 (d); H_4 : 6.26 (d); J 4/5: 5.5 Hz

($CDCl_3$) δ ppm: CH_3CH_2 : 1.09 à 1.33 (m); OCH_3 : 3.73 (s); H_5 : 7.19 (d); H_4 : 6.25 (d); J 4/5: 5.5 Hz

Dérivé secondaire <8%: OMe: 3.51 ppm (s); tBu avec Et.

^{13}C RMN ($CDCl_3$) δ ppm: CH_3 : 8.40; CH_2 : 16.27; C_2 : 97.11; C_3 : 157.41; C_4 : 130.92; C_5 : 123.19; C_6 : 162.06; C_7 : 51.01

IR (C_6D_6): ν C=O: 1649 cm^{-1} ; ν C—O—C: 1220 cm^{-1} ; ν Ge—N—Ge: 844 cm^{-1}

Masse (Ei): M^+ : 572; ($M^+ - C_2H_5$): 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. $185\text{--}195^\circ\text{C}/0.15\text{ mm Hg}$) 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 $40\text{--}50^\circ\text{C}$ est filtrée puis refroidie et conduit à 0.229 g de **3**. Rdt 18%.

Ouverture du cyclodigermazane **3**: méthanolyse:

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 $\text{Et}_2\text{Ge}(\text{OMe})\text{---NTP---Ge}(\text{Et}_2)\text{NHTP}$. ^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: $\text{Et}_2\text{Ge}(\text{OMe})\text{---NTP---GeEt}_2\text{---NHTP}$ 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 $\text{Et}_2\text{Ge}(\text{OMe})\text{---NTP---GeEt}_2\text{---NHTP}$. Rdt. 21%.

Masse: (Dci , CH_4) ($M^+ + 1$): 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 $\text{Et}_2\text{Ge}(\text{OMe})_2(\delta\text{OMe})$: 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 metalloïd 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.