

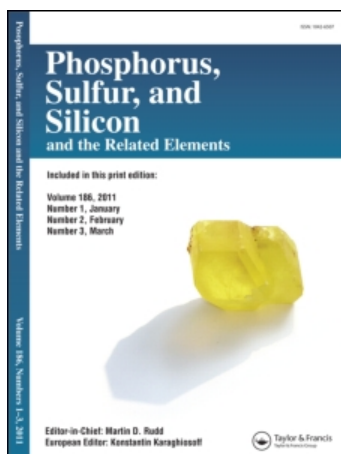
This article was downloaded by:

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>

BIS-ORGANOMETAL-AMINES- α -HALOGENOGERMANIEES

Monique Rivière-baudet^a; Abdelhay Khallaayoun^b; Mohamed Ahra^b

^a Laboratoire de Chimie des Organominéraux, URA 477 du CNRS, Université Paul Sabatier, Toulouse, cedex, France ^b Laboratoire de Chimie Organique, Université Ibnou Zohr, Faculté des Sciences, Agadir, Maroc

To cite this Article Rivière-baudet, Monique , Khallaayoun, Abdelhay and Ahra, Mohamed(1993) 'BIS-ORGANOMETAL-AMINES- α -HALOGENOGERMANIEES', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 81: 1, 95 — 100

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509308034378

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509308034378>

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.

BIS-ORGANOMETAL-AMINES- α - HALOGENOGERMANIEES

MONIQUE RIVIÈRE-BAUDET*

*Laboratoire de Chimie des Organominéraux, URA 477 du CNRS,
Université Paul Sabatier, 31062 Toulouse cedex, France*

et

ABDELHAY KHALLAAYOUN et MOHAMED AHRA

*Laboratoire de Chimie Organique, Université Ibnou Zohr, Faculté des Sciences,
Agadir, Maroc*

(Received March 4, 1993; in final form April 16, 1993)

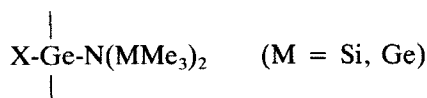
Polychloro[bis(trimethylsilyl)amino]germanes $\text{RCl}_2\text{Ge-N}(\text{SiMe}_3)_2$, where $\text{R} = \text{Cl}$ or $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$, have been synthesized by the reaction of germanium tetrachloride with bis(trimethylsilyl)amine or the corresponding N-lithium derivative. Similarly, diaryldihalogermanes gave in high yield diarylhalogeno[bis(trimethylmetal)amino]germanes $\text{Ar}_2(\text{X})\text{Ge-N}(\text{MMe}_3)_2$, where $\text{X} = \text{Cl}$ or F ; $\text{Ar} = \text{Ph}$ or Mes ; $\text{M} = \text{Si}$, Ge . From these compounds elimination of Me_3GeCl is easier than elimination of Me_3SiCl . However, halogermane or silane eliminations occur only at high temperature ($150\text{--}200^\circ\text{C}$) in competition with redistribution reactions by Ge-Cl/Ge-N exchange. Under these conditions, only the formation of germazanes or silagermazanes, i.e., germa-imine oligomers, could be observed. The polyhalogenated compounds may be used as precursors for ceramics.

Les polychloro[bis(triméthylsilyl)amino]germanes $\text{RCl}_2\text{Ge-N}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{R} = \text{Cl}$, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$) ont été synthétisés par action du tétrachlorure de germanium sur la bis(triméthylsilyl)amine ou le dérivé N-lithié correspondant. Les diaryldihalogénogermanes conduisent par des réactions analogues aux diarylhalogéno[bis(triméthylmétal)amino]germanes: $\text{Ar}_2(\text{X})\text{Ge-N}(\text{MMe}_3)_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$, F ; $\text{Ar} = \text{Ph}$, Mes ; $\text{M} = \text{Si}$, Ge), avec de bons rendements. A partir de ces composés l'élimination de Me_3GeCl est plus facile que celle de Me_3SiCl . Cependant ces réactions d'élimination d'halogénogermanes ou silanes ne sont observées qu'à haute température ($150\text{--}200^\circ\text{C}$), en compétition avec des réactions de symétrisation par échange Ge-Cl/Ge-N . Dans ces conditions, seule la formation de germazanes ou de silagermazanes polymères de germa-imines peut être observée. Les dérivés polyhalogénés pourraient être d'intéressants précurseurs de céramiques.

Key words: Bis(trimethylsilyl)aminodiorganohalogermanes; bis(trimethylgermylamino)diorganochlorogermane; N-polyhalogenogermeryl-N,N-bis(trimethylsilyl)amines, precursors for ceramics.

INTRODUCTION

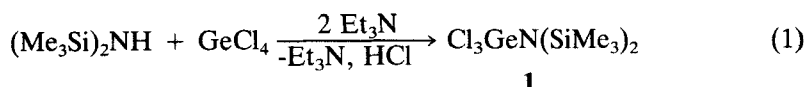
Les premières germa-imines, dérivés insaturés à liaison $\text{Ge}=\text{N}$ ont été caractérisées, et dans de rares cas isolées, au cours de la décomposition de germa-azétidines, dans la réaction de germylènes avec les azotures, dans la photolyse d'azotures germaniés et plus récemment dans des réactions d'élimination à partir d'amidures α -halogénogermaniés.^{1–6} Dans le cadre de la recherche de nouveaux moyens d'accès aux germa-imines, nous nous sommes intéressés à d'autres précurseurs potentiels de ces dérivés insaturés: les halogéno[bis(triméthylmétal)amino]germanes du type



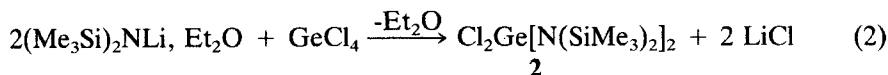
Ces composés étant susceptibles de conduire à des germa-imines par départ de triméthylhalogéno-silane ou-germane, nous nous sommes intéressés à leur synthèse et à leur stabilité thermique

RÉSULTATS ET DISCUSSION

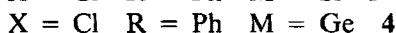
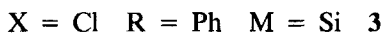
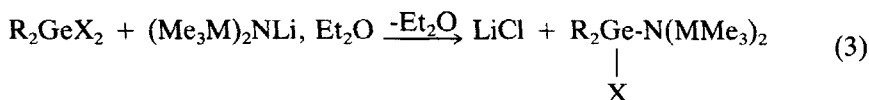
L'action de tétrachlorure de germanium sur la bis(triméthylsilyl)amine (Équation (1)) ou sur l'éthérate de silylaminolithien correspondant conduit au trichloro[bis(triméthylsilyl)amino]germane **1**.



Il n'est pas possible d'obtenir une deuxième déchlorhydratation, selon l'Équation (1), qui conduirait à **2**, même en présence de bis(triméthylsilyl)amine et de triéthylamine en grand excès. Le dérivé dichloré **2** est obtenu par élimination de chlorure de lithium dans la réaction de l'éthérate du bis(triméthylsilyl)aminolithien⁷ sur le tétrachlorure de germanium (Équation (2)).



Nous avons également préparé les diarylhalogéno[bis(triméthylsilyl)amino] ou [bis(triméthylgermyl)amino]germanes par une méthode analogue avec d'excellents rendements.



Les chloro[bis(triméthylsilyl)amino]germanes sont relativement stables thermiquement. Les essais de décomposition thermique ont été suivis par chromatographie en phase vapeur et RMN (Tableau I). Après 30 heures de chauffage à 200°C en tube scellé, une solution de $\text{Ph}_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ **3** dans le benzène ou l'acétonitrile ne montre pratiquement pas de départ de triméthylchlorosilane (traces en CPV), mais seulement la formation de dichlorodiphénylgermanium qui pourrait provenir de la réaction de symétrisation par échange germanium-chlore/germanium-azote (Équation (1), Schéma I). Il reste cependant 72% de produit de départ non transformé (cf. Tableau I).

Après quatre jours à 200°C, il reste encore 38% de produit **3** non transformé, mais il y a formation de 41% de triméthylchlorosilane et de 21% de dichlorodi-

TABLEAU I
Décomposition thermique des halogéno[bis(triméthylmétal)amino]germanes

halogermyle amine de départ	Conditions de décomposition		Analyse par CPV et ^1H RMN (% relatifs)		
	T°C	durée de chauffage en tube scellé (h)	% de produit non décomposé	% Me_3MCl formé	% R_2GeCl_2 formé
$\text{Cl}_3\text{GeN}(\text{SiMe}_3)_2$ 1	150	48	100	0	R=Cl -
	150	60	86	14	-
	200	96	76	24	-
$\text{Ph}_2\text{Ge-N}(\text{SiMe}_3)_2$ Cl 3	200	30	72	traces	R=Ph 28
	200	96	38	41	21
$\text{Ph}_2\text{Ge-N}(\text{GeMe}_3)_2$ Cl 4	150	17	85	15	R=Ph traces
	200	60	18	80	2
$\text{Mes}_2\text{Ge-N}(\text{SiMe}_3)_2$ F 5	150	17	96	4	R=Mes -
	200	60	75	25	-
	200	120	65	35	-

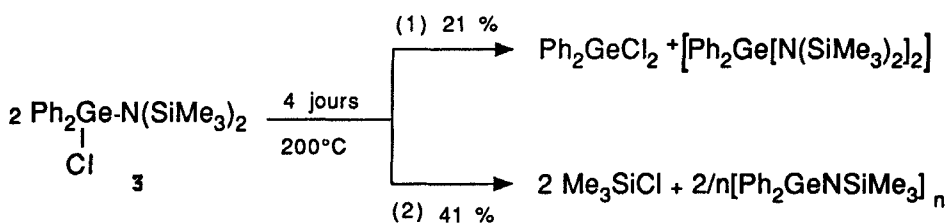
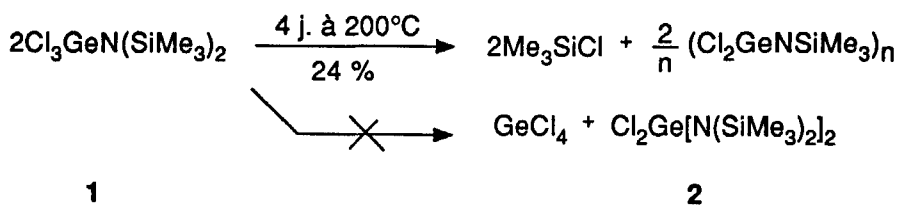


SCHÉMA I

phénylgermanium. Nous n'avons pas pu caractériser la gem-diamine et le cyclo-digermazane qui devraient également se former⁸ selon le Schéma I, à cette température, il se forme surtout des polymères.

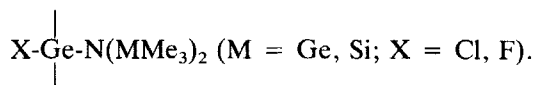
Pour le chlorodiphényl[bis(triméthylgermyl)amino]germane **4**, la décomposition est beaucoup plus rapide et conduit de façon préférentielle à Me_3GeCl (80% après 60 h à 200°). Il y a seulement formation de 2% de Ph_2GeCl_2 dans les mêmes conditions.



Le trichloro[bis(triméthylsilyl)amino]germane **1**, est lui aussi relativement stable. Après 48 heures à 150°C, il n'y a pratiquement pas de décomposition et seulement 14% après 60 heures à 200°C. Après quatre jours à 200°C, il y a 24% de décomposition avec départ de triméthylchlorosilane et formation vraisemblablement du polychlorosilagermazane correspondant, auquel est attribuable un nouveau signal à 0.37 ppm en ^1H RMN. Ce signal ne peut être attribué à $\text{Cl}_2\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ **2** (synthétisé par ailleurs); de plus nous n'avons pas pu mettre en évidence la formation parallèle de GeCl_4 (cf. Schéma II).

L'élimination de triméthylfluorosilane à partir de $\text{Me}_3\text{Ge}(\text{F})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ **5** n'est pas plus facile. Après 5 jours à 200°C, il y a seulement 35% de Me_3SiF formé, il reste 65% de **5** non transformé (cf. Tableau I).

En résumé, dans ce mémoire, nous avons mis au point les méthodes de synthèse d'halogénogermamines tertiaires: les halogéno[bis(triméthylmétal)amino]germanes



Ces composés sont généralement sensibles à l'hydrolyse et doivent être manipulés sous azote ou argon dans des solvants très secs. Leur synthèse est d'autant plus difficile qu'ils sont plus encombrés. Ce sont des composés relativement stables à température modérée. Le triméthylchlorogermane s'élimine plus facilement que le triméthylchlorosilane. Cependant, l'élimination d'halogénure de métal 14 n'étant obtenue qu'à haute température, ces dérivés apparaissent comme de mauvais pré-curseurs de germa-imines, leur tendance étant dans ces conditions de générer principalement des polygermazanes ou des polysilagermazanes oligomères. Par contre, cette même tendance à donner des polymères pourrait faire des dérivés polyhalogénés de bons précurseurs de céramiques.

PARTIE EXPERIMENTALE

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

Les points de fusion ont été mesurés à l'aide d'un microscope à platine chauffante Reichert.

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur appareil Varian T60, EM 360, Perkin Elmer R 32 et Bruker AC 80; les spectres infrarouges sur Perkin Elmer 457 ou FT série 1600.

Les analyses élémentaires ont été réalisées par le service central de microanalyse du CNRS ou l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse.

Synthèses

*Trichloro[bis(triméthylsilyl)amino]germane: $\text{Cl}_3\text{GeN}(\text{SiMe}_3)_2$ **1**.* Un mélange de 5,32 g (0,032 mole) de $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ et de 3,33 g (0,032 mole) de Et_3N , est ajouté goutte à goutte sur 7,08 g (0,032 mole)

de GeCl_4 dans C_6H_6 . Après 24 heures à 20°C sous agitation, le mélange est porté 30 mn à 80°C puis filtré pour éliminer le chlorhydrate de triéthylamine. La distillation conduit à 7,000 g de $\text{Cl}_3\text{GeN}(\text{SiMe}_3)_2$ **1**. Rdt = 62%. Eb = $110^\circ\text{C}/15$ mm Hg.

^1H RMN ($\text{C}_6\text{H}_6/\text{TMS}$): $\delta\text{Me}_3\text{Si}$ = 0,40 ppm (s)

Analyse $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{NGeCl}_3\text{Si}_2$: %Calc. C 21,21 H 5,34 N 4,12 Cl 31,37

Tr: 20,82 5,28 3,91 31,14

Dichlorodi[bis(triméthylsilyl)amino]germane: $\text{Cl}_2\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ **2**. L'éthérate de bis(triméthylsilyl)-aminolithien⁷ (4,49 g; $6 \cdot 10^{-3}$ mole) en solution benzénique, est ajouté à GeCl_4 (2,01 g; $9,3 \cdot 10^{-3}$ mole). L'addition est exothermique. Après 6 heures à 20°C , le benzène est remplacé par du THF anhydre. Après 30 mn à 70 – 80°C et filtration du LiCl, la distillation conduit à 0,78 g de $\text{Cl}_2\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ **2**. Rdt = 17%.

Eb = $136^\circ\text{C}/0,7$ mm Hg.

^1H RMN ($\text{C}_6\text{H}_6/\text{TMS}$) δSiMe_3 = 0,38 ppm (s), (CDCl_3/TMS) δSiMe_3 : 0,35 ppm (s).

Masse (EI): $\text{M}^{+\cdot}$ – Cl: 429; $\text{M}^{+\cdot}$ – $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$: 304; (DCI/CH_4): $\text{M}^{+\cdot}$ + 1: 465.

Chlorodiphényl[bis(triméthylsilyl)amino]germane: $\text{Ph}_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ **3**. 5 g (0,02 mole) de l'éthérate de bis(triméthylsilyl)aminolithien⁷ dans 40 mL de C_6H_6 , sont ajoutés à 6,16 g (0,02 mole) de Ph_2GeCl_2 dans 20 mL de C_6H_6 sec. Après 24 heures à 20°C et 1 heure à 80°C , la filtration de LiCl et la distillation du résidu sous pression réduite, conduit à 6,4 g de $\text{Ph}_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ **3** qui se solidifie après la distillation. Rdt = 75%.

Eb_{0,75} = 164°C .

^1H RMN ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{TMS}$): $\delta\text{Me}_3\text{Si}$ = 0,20 ppm (s); $\delta\text{Ph}_2\text{Ge}$ = 7–8 ppm (massif)

Analyse $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{NGeClSi}_2$: %Calc. C 51,12 H 6,68 N 3,31 Cl 8,40

Tr: 50,94 6,65 3,19 8,37

Chlorodiphényl[bis(triméthylgermyl)mino]germane: $\text{Ph}_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{N}(\text{GeMe}_3)_2$ **4**. A 2,06 g (0,007 mole) de Ph_2GeCl_2 en solution benzénique, sont ajoutés par petites fractions, 2,28 g (0,007 mole) de l'éthérate de bis(triméthylgermyl)aminolithien. L'addition est légèrement exothermique. Après 24 heures à 20°C , l'élimination de LiCl et du solvant conduit à 2,94 g de $\text{Ph}_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{N}(\text{GeMe}_3)_2$ **4**. Rdt = 74%. F = 87°C .

Analyse $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{NGe}_3\text{Cl}$: %Calc. C 42,24 H 5,51 Cl 6,93 N 2,73

Tr: 42,89 5,45 6,56 2,73

^1H RMN: ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{TMS}$): δMe = 0,30 ppm (s); δPh = 7–8 ppm (massif).

Fluorodimésityl[bis(triméthylsilyl)amino]germane: $\text{Mes}_2\text{Ge}(\text{F})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ **5**. Un mélange de 0,47 g ($1,9 \cdot 10^{-3}$ mole) de $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$, Et_2O^7 et 0,69 g ($1,9 \cdot 10^{-3}$) de Mes_2GeF_2 dans 8 mL de dioxanne sec, a été chauffé en tube scellé pendant 17 h à 68°C . Après l'évaporation à sec des solvants, le mélange est repris par 12 mL de C_6H_6 sec. Après l'élimination de LiF (quantitatif), l'évaporation des solvants conduit à 0,91 g d'un liquide visqueux $\text{Mes}_2\text{Ge}(\text{F})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ **5**. Rdt = 98%.

^1H RMN: (C_6D_6) δMe : 0,27 ppm (s); δpMe : 2,05 ppm (s); δoMe : 2,49 ppm (s); $\delta\text{C}_6\text{H}_2$: 6,68 ppm (s).

^{19}F RMN: ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CF}_3\text{COOH}$) δGeF : –69,22 ppm.

Masse: (DCI/CH_4): $\text{M}^{+\cdot}$ + 1: 492 (6%), $\text{M}^{+\cdot}$ + 1 – Me: 476 (73%)

Stabilité Thermique

Les décompositions thermiques des composés **1**, **3**, **4**, **5**, ont été faites en tube scellé sur des solutions benzéniques de concentration 0,2 à 0,3 M. Les pourcentages de décomposition ont été calculés par rapport à une référence interne Et_4Ge . L'analyse a été faite à la fois par CPV et ^1H RMN (cf. Tableau I).

Le composé **2**, étudié en CPV/masse ne permet pas la mise en évidence de Me_3SiCl , mais seulement les fragments: $\text{M}^{+\cdot}$ – Cl: 429; $\text{M}^{+\cdot}$ – $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$: 304 (colonne SE30, $^\circ\text{C}$:40 à 300°C à $20^\circ\text{C}/\text{mn}$; injecteur: 220°C).

REFERENCES

1. J. Barrau, J. Escudié et J. Satgé, *Chem. Rev.*, **90**, 283 (1990).
2. M. Rivière-Baudet, J. Satgé et A. Morère, *J. Organometal. Chem.*, **386** C7 (1990).
3. T. Tsumuraya et N. Ando, *Chem. Lett.*, 1043 (1989).
4. A. Meller, G. Ossig, W. Maringele, D. Stalke, R. Herbst-Irmer, G. Freitag et G. M. Sheldrick,

- J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1123 (1991).
5. M. Veith, A. Detemple et V. Huch, *Chem. Ber.*, **124**, 1135 (1991).
 6. M. Rivière-Baudet et A. Morère, *J. Organometal. Chem.*, **431**, 17 (1992).
 7. E. H. Amonoo-Neizer, R. A. Shaw, D. O. Skovlin et B. C. Smith, *Inorg. Synth.*, **8**, 19 (1966).
 8. M. Rivière-Baudet, A. Khallaayoun, J. Satgé et M. Ahra, *Synth. Metal-Org. Chem.*, **22**, 683 (1992).