

Obtention d'organochlorogermylamines stabilisées par un substituant organique chélatant: le 3-amino 2-méthylthiophoate

M. Rivière-Baudet, P. Rivière, A. Castel, A. Morère et C. Abdennhader

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

(Reçu le 2 novembre 1990)

Abstract

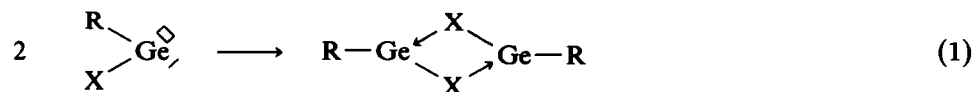
The use of 3-amino 2-methylthiophoate allows the formation of stabilized organohalogermylamines. 3-Organochlorogermylamino 2-methylthiophoates were synthesized either by intermolecular dehydrochlorination between chlorogermanes and the amino-thiophoate in the presence of DBU or by reaction of chlorogermanes with the corresponding thiophoate lithium amide. A probable complexation between the carbonyl group of the ester function with the electrophilic germanium center is supported by spectroscopic data (IR, UV, temperature ^1H NMR) and can explain the enhanced reactivity of the Ge-Cl bond which allows easy synthesis of sterically hindered bis (3-amino-2-methyl thiophoates)-diorganogermanes.

Résumé

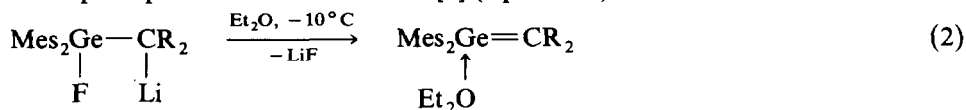
L'utilisation du 3-amino 2-méthylthiophoate permet l'obtention d'organohalogénogermylamines secondaires stabilisées. Les 3-organochlorogermylamino 2-méthyl thiophoates ont été synthétisés soit par déchlorhydratation intermoléculaire entre le chlorogermane correspondant et l'aminothiophoate en présence de DBU, soit par action du chlorogermane sur l'amidure de lithium correspondant. L'étude par IR, UV, et ^1H RMN en température variable semble en faveur d'une complexation interne du carbonyle de la fonction ester avec le centre germanié électrophile. Celle-ci permet d'expliquer la grande réactivité de leurs liaison germanium-chlore et la synthèse facile des bis(3-amino 2-méthylthiophoates) diorganogermanes stériquement très encombrés.

Introduction

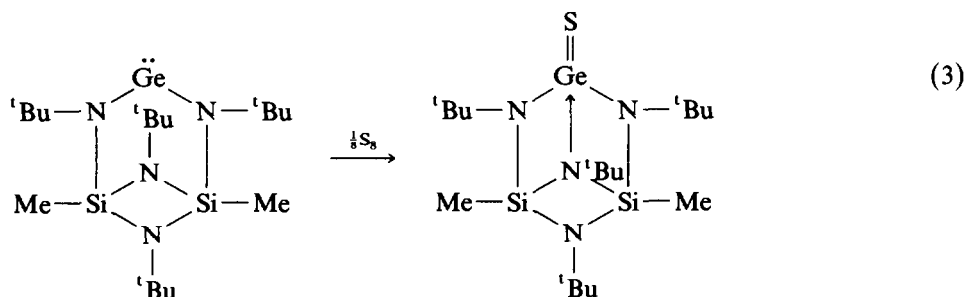
De nombreux exemples de stabilisation par complexation de dérivés organométalliques du groupe 14 ont été cités dans la littérature. Ainsi, les germylènes présentant un substituant nucléophile s'autostabilisent par liaisons datives [1,2].



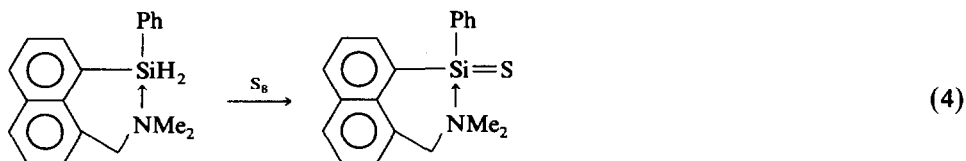
Plus récemment quelques dérivés du germanium doublement liés ont pu être isolés sous forme compléxée par un solvant nucléophile [3,4] ou par un centre nucléophile présent dans la molécule [5] (éqs. 2 et 3):



(R = fluorényl)



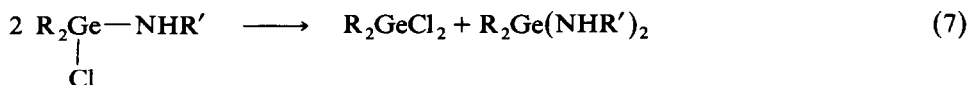
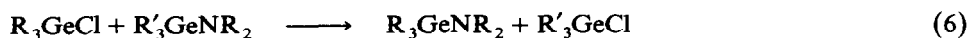
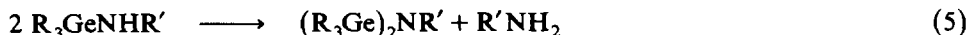
En série des composés organométalliques du Groupe 14, la pentacoordination par chélation interne du centre métallé entraîne une exaltation de la réactivité de ce dernier [6]. Par contre, en série des composés du métal 14 insaturé, le même type de chélation entraîne une stabilisation des espèces à métal doublement lié (exemple éq. 4 [7]):



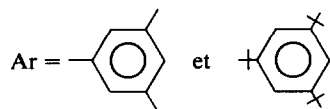
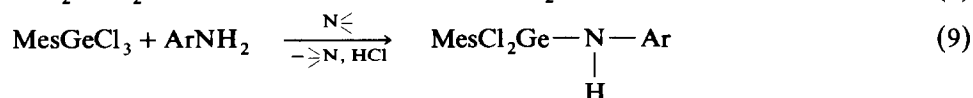
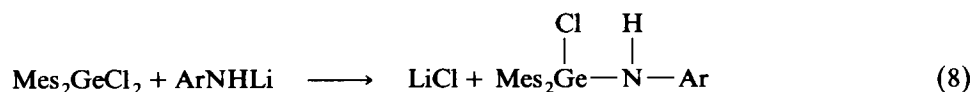
Il nous a donc paru intéressant d'obtenir des molécules germaniées qui, possédant un centre fortement nucléophile pourraient s'autostabiliser par chélation interne tout en présentant un centre métallé plus réactif, et pourraient devenir des sources de composés stables à germanium doublement lié.

Résultats et discussion

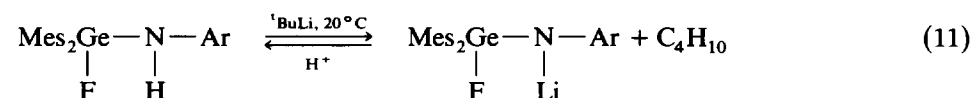
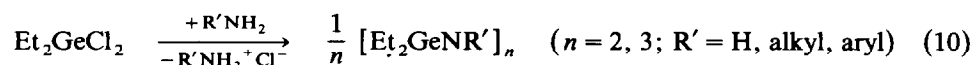
For peu d'amines secondaires chlorogermaniées ont été décrites dans la littérature [2,8], vraisemblablement pour deux raisons principales. D'une part l'instabilité des amines secondaires germaniées qui conduisent très facilement à des réactions de désamination intermoléculaires [2] (éq. 5); d'autre part la très grande facilité d'échange entre une liaison germanium-chlore et une liaison germanium-azote [2] (éq. 6) pouvant conduire à des réactions de symétrisation [10,11] (éq. 7):



Nous avons pu récemment obtenir des arylchlorogermylamines stabilisées par effet stérique de substituants encombrants tels que mésityles ou tritertio-butylphényles [9,10].



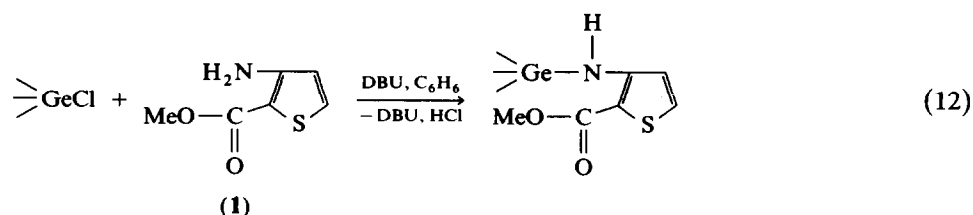
Les plus encombrées de ces dernières se montrent tellement stables qu'il est difficile de les délithochlorer alors que les dérivés semblables mais moins encombrés sont aisément transformés en cyclogermazanes [2,9].



Notre propos était donc de rechercher un substituant du germanium et de l'azote moins encombrant bien que suffisamment stabilisant par le biais d'effets électroniques et la possibilité d'une complexation interne.

Le 3-amino 2-méthylthiophosphate semble répondre à ces exigences.

Les *N*-organo et *N*-organohalogéno 3-amino 2-méthylthiophosphates ont été synthétisés soit par déchlorhydratation intermoléculaire entre le chlorogermane correspondant et l'aminothiophosphate en présence de DBU (1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-7-undécène) (éq. 12),



soit par action du chlorogermane sur l'amidure de lithium correspondant (éq. 13).

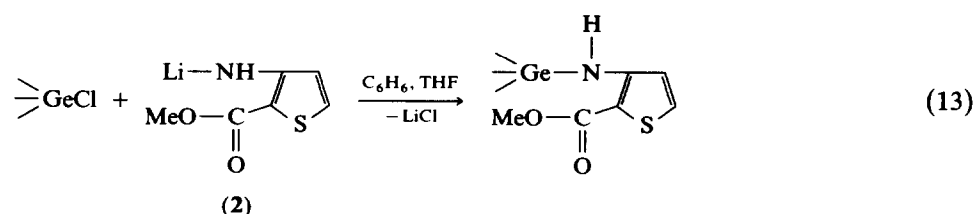
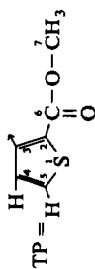


Tableau 1

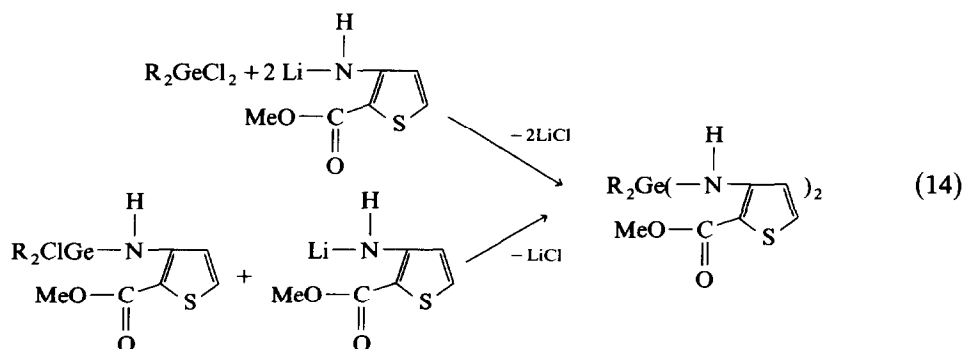
Etude physicochimique des germylaminothiophoates



| Composés | IR (cm ⁻¹) (C ₆ H ₆) | UV | | ¹ H RMN C ₆ D ₆ (ppm)/TMS | Δδ (4-5) | Rdt. (%) |
|--------------------------|--|--------------------------|---|--|----------|----------|
| | | λ _{max} (nm) | ε _{max} (l mol cm ⁻¹) | | | |
| TPNH ₂ (1) | ν(NH ₂) 3382, 3372 | 222 | 6819 | δ(NH ₂) 5.33(s) | 0.76 | |
| | ν(C=O) 1680 | 256 | 8305 | δ(7) 3.53(s) | | |
| | ν(C=C) 1604 Δν 76 | 307 | 8933 | δ(5) 6.73(d) δ(4) 5.97(d) J(4/5) 5.5 Hz | | |
| Et ₃ Ge-NH-TP | ν(NH) 3327 | 258 | 15284 | δ(NH) 5.45(s) | 0.48 | 59 |
| | ν(C=O) 1667 | 320 | 17506 | δ(7) 3.55(s) | | |
| | ν(C=C) 1601 Δν 66 | | | δ(4) 6.40(d) J(4/5) 5.5 Hz | | |
| | | | | δ(C ₂ H ₅) 1.02(m) | | |
| Ph ₃ Ge-NH-TP | ν(NH) 3319 | 258 | 7897 | δ(NH) 8.03 | 0.13 | 82 |
| | ν(C=O) 1668 | 323 | 12518 | δ(7) 3.55(s) | | |
| | ν(C=C) 1600 Δν 68 | | | δ(C ₆ H ₅) 7.27; 7.80(m) J(4/5) 5.5 Hz | | |

| | | | | | | | |
|--|------------------------|-----|-------|--|---|------|-------------------|
| Mes ₃ Ge-NH-TP | $\nu(\text{NH})$ 3323 | 261 | 10486 | $\delta(\text{NH})$ 8.10(s) | $\delta(5)$ 6.57(d) | 0.47 | 36 |
| | $\nu(\text{C=O})$ 1666 | 331 | 14438 | $\delta(7)$ 3.45(s) | $\delta(4)$ 6.10(d) | | |
| | $\nu(\text{C=C})$ 1603 | | | $\delta(\text{C}_6\text{H}_2)$ 6.73(s) | $J(4/5)$ 5.5 Hz | | |
| | $\Delta\nu$ 63 | | | $\delta(o\text{-CH}_3)$ 2.50(s) | $\delta(p\text{-CH}_3)$ 2.13(s) | | |
| Ph ₂ Ge-NH-TP Cl | $\nu(\text{NH})$ 3306 | | | $\delta(\text{NH})$ 8.03(s) | $\delta(5)$ 6.70(d) | 0.06 | Brut: quantitatif |
| | $\nu(\text{C=O})$ 1673 | | | $\delta(7)$ 3.50(s) | $\delta(4)$ 6.64(d) | | |
| | $\nu(\text{C=C})$ 1605 | | | $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.13; 7.67(m) | $J(4/5)$ 5.5 Hz | | |
| | $\Delta\nu$ 68 | | | | | | |
| Mes ₂ Ge-NH-TP Cl | $\nu(\text{NH})$ 3312 | 257 | - | $\delta(\text{NH})$ 8.10(s) | $\delta(5)$ 6.77(d) | 0.10 | Brut: quantitatif |
| | $\nu(\text{C=O})$ 1668 | 316 | - | $\delta(7)$ 3.42(s) | $\delta(4)$ 6.67(d) | | |
| | $\nu(\text{C=C})$ 1602 | | | $\delta(\text{C}_6\text{H}_2)$ 6.66(s) | | | |
| | $\Delta\nu$ 66 | | | $\delta(o\text{-CH}_3)$ 2.51(s) | | | |
| Mes ₂ Ge(NHTP) ₂ | $\nu(\text{NH})$ 3332 | | | $\delta(\text{NH})$ 8.07(s) | $\delta(5)$ 6.80(d) | 0.17 | 82 |
| | $\nu(\text{C=O})$ 1662 | | | $\delta(7)$ 3.52(s) | $\delta(4)$ 6.63(d) | | |
| | $\nu(\text{C=C})$ 1603 | | | $\delta(\text{C}_6\text{H}_2)$ 6.70(s) | $J(4/5)$ 5.5 Hz | | |
| | $\Delta\nu$ 59 | | | $\delta(o\text{-CH}_3)$ 2.67(s) | | | |
| Ph ₂ Ge(NHTP) ₂ | $\nu(\text{NH})$ 3381 | | | $\delta(\text{NH})$ 8.10 | $\delta(5)$ et (C_6H_5) 7.6 à 7.2 | | 63 |
| | $\nu(\text{C=O})$ 1674 | | | $\delta(7)$ 3.33(s) | $\delta(4)$ 6.37 | | |
| | $\nu(\text{C=C})$ 1600 | | | | | | |
| $\Delta\nu$ 74 | | | | | | | |

Les bis(3-amino 2-méthylthiophoates)diorganogermanes ont été préparés par action de l'amidure correspondant soit sur R_2GeCl_2 , soit sur le *N*-organochlorogermyle 3-amino 2-méthylthiophoate (éq. 14).



Les dérivés trialkyl et triarylgermaniés liquides ou cristallisés présentent une bonne stabilité thermique mais apparaissent très hydrolysables. Leurs homologues halogénogermaniés sont parfaitement stables dans une gamme de température demeurant inférieure à 80–100 °C et ne peuvent être distillés sans décomposition.

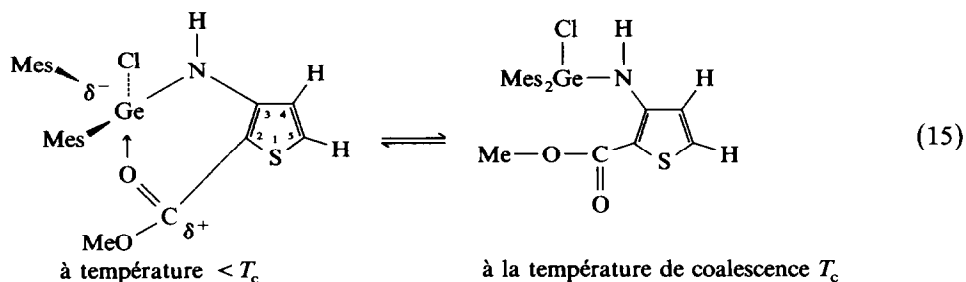
Leur étude physicochimique a permis de dégager quelques particularités ressortant du Tableau 1.

En IR, le renforcement de l'effet $-I$ du groupement azoté faisant intervenir au moins partiellement une délocalisation $p_\pi-d_\pi$ du doublet de l'azote sur le centre germanié attracteur [2] renforce la délocalisation π dans le cycle et provoque une nette décroissance du $\Delta\nu$ ($\nu(\text{C}=\text{O}) - \nu(\text{C}=\text{C})$) comparativement au dérivé initial purement organique **1** (cf. Tableau 1). Ce résultat est confirmé par l'étude UV de ces composés qui présentent un effet bathochrome et hyperchrome fonction de l'effet attracteur du groupement germanié.

En ^1H RMN, l'effet déblindant de l'azote sur le proton H4 est renforcé lorsque l'azote porte un groupement germanié fortement attracteur Ar_3Ge ou Ar_2ClGe ($\Delta\delta$ H4/5 décroît). L'effet inverse est observé lorsque des groupements alkyles donneurs sont liés au germanium (Tableau 1).

Dans le cas particulier des dérivés arylhalogénogermaniés qui présentent un centre métallé électrophile, nous avons observé en ^1H RMN une modification thermoinduite du système $\delta(\text{H4}/5)$ qui conduit dans une gamme de température de 60–72 °C (solvants: toluène- d_8 , C_6D_6 et CCl_4) à une coalescence de ces signaux ($\Delta G^\ddagger = 17.1 \pm 0.3$) kcal/mol). La modification structurale thermoinduite réversible qui entraîne dans la molécule une perturbation de la répartition électronique au niveau des protons H4 et H5 ne peut être raisonnablement imputée à une rupture d'associations par liaisons hydrogènes $\text{NH}/\text{C}=\text{O}$ ou NH/Cl puisque l'étude par infrarouge de ces dérivés à température ambiante montre une absence de modification du $\nu(\text{NH})$ et que les dérivés TPNH_2 et $\text{R}_3\text{GeNH}-\text{TP}$ ne subissent pas le même phénomène. Il semble que l'hypothèse la plus vraisemblable soit une interaction forte entre l'oxygène du carbonyle et le centre germanié électrophile pouvant conduire à une chélation. Dans cette hypothèse, la coordination de l'oxygène sur le germanium induirait une polarisation négative du centre métallé qui s'opposerait à l'effet $-I$ de l'azote et donc à la décroissance de $\Delta\delta$ H4/5. Pour des températures

supérieures à 60–72°C (suivant le solvant utilisé) qui supprimeraient cette chélation, le centre germanié électrophile pourrait alors exercer pleinement son pouvoir attracteur et provoquer la coalescence des signaux $\delta(\text{H4})$ et $\delta(\text{H5})$ observée.



Bien que le ΔG^* mesuré apparaisse légèrement élevé pour un tel phénomène [6], il faut souligner à l'appui de cette hypothèse—en infrarouge par rapport à TPNH_2 un abaissement $\Delta\nu(\text{C}=\text{O})$: 12 cm^{-1} qui bien que faible semble significatif pour un système aussi conjugué si on se réfère aux valeurs comparables observées dans la complexation d'aldéhyde, imines et nitrones arylées sur divers complexes germylènes-métaux de transition [19]—en ^1H RMN, la variation de la température de coalescence lorsqu'on modifie le solvant, la réversibilité du phénomène et principalement le fait qu'un abaissement du pouvoir électrophile du centre germanié sous l'effet de groupements alkyles donneurs (cas de Et_3GeNHTP (Tableau 1) et de $\text{Et}_2(\text{Cl})\text{GeNH-TP}$ [20] supprime totalement le phénomène. Nous projetons de vérifier cette hypothèse en renforçant au contraire le pouvoir électrophile du centre métallé dans des dérivés $\text{ArX}_2\text{GeNHTP}$.

L'étude par spectrométrie de masse montre deux modes de fragmentation différents. Le premier intéresse le groupement ester et conduit à une rupture classique de la liaison carbone-oxygène dans l'ion moléculaire provoquant une expulsion du fragment méthoxy. La seconde intéresse plus précisément le groupement germanié qui perd successivement ses substituants alkyles ou aryles.

En résumé, ce travail montre qu'un nouveau substituant organique: le 3-amino 2-méthylthiophosphate permet d'obtenir des amines secondaires *N*-halogénogermaniées stables. Dans ces derniers composés, l'assistance nucléophile du carbonyle de la fonction ester induit une activation de la liaison germanium-halogène permettant d'accéder facilement aux *gem*-diamines stériquement très encombrées sans avoir recours aux amidures [11]. Cette exaltation de la réactivité de la liaison germanium-halogène devrait permettre d'obtenir dans ce cas la délithiohalogénéation de l'amidure correspondant et la formation d'une germa-imine conjuguée et chélatée stable.

Certains thiophoates diversement substitués sur le cycle thiophénique présentent une activité antiagrégante plaquettaire [12] et dans certains cas analgésique [13]. Nous pensons que nos aminothiophoates germaniés pourraient éventuellement présenter des propriétés analogues, exaltées par la présence de ce métal lourd sans toxicité importance, dans la molécule ([14–18]).

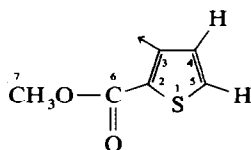
Partie expérimentale

Tous les dérivés à liaison germanium-azote sont sensibles à l'hydrolyse et sont manipulés sous rampe à vide en atmosphère inerte. 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 Varian Aerograph 1400 (colonne SE30, référence interne Bu_4Ge); ^1H RMN: Varian EM 360A à 60 MHz, AC 80 Bruker, AC 200 Bruker à 200 MHz (^1H : étude en température). ^{13}C RMN: AC 200 Bruker à 50.3 MHz; IR: Perkin-Elmer 1600 series FTIR; UV: Perkin-Elmer, Lambda 17.

Les spectres de masse ont été enregistrés sur spectromètre Nermag R 10-10 (Impact électronique). Les points de fusion ont été mesurés à l'aide d'un microscope à platine chauffante Reichert. Les analyses élémentaires des composés isolés purs par cristallisation ou distillation ont été réalisées par le service de Microanalyse du CNRS et l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse.

Dans le texte de la partie expérimentale le groupement thiophoate:



sera représenté par le symbole: TP.

Préparation de $\text{Et}_3\text{GeNH-TP}$:

A une solution de Et_3GeCl (1.95 g, 10 mmol) et de **1** (1.57 g, 10 mmol) dans 8 ml de C_6H_6 est ajouté goutte à goutte une solution de 1.52 g de DBU (10 mmol) dans 3 ml de C_6H_6 . Après 36 h à 20°C et filtration de $\text{DBU} \cdot \text{HCl}$ (Rdt. \approx quantitatif) le filtrat obtenu est concentré sous pression partielle puis le résidu liquide obtenu est distillé sous 0.4 mmHg. 1.86 g de $\text{Et}_3\text{GeNH-TP}$ sont ainsi isolés à l'état pur (Rdt. 59%); Eb: $133^\circ\text{C}/0.4$ mmHg. ^1H RMN (CDCl_3) ppm/TMS $\delta(\text{NH})$ 5.50(s), $\delta(4)$ 6.50(d,d), $\delta(5)$ 7.23 (d); $\delta(\text{C}_2\text{H}_5)$ 1.07(m), $\delta(7)$ 3.80(s), $J(4-5)$ 5.5, $J(4/\text{NH})$ 1.4 Hz. ^{13}C RMN (CDCl_3) ppm/TMS: $\delta(\text{C}2)$ 99.71, $\delta(\text{C}3)$ 159.63, $\delta(\text{C}4)$ 131.51; $\delta(\text{C}5)$ 119.45, $\delta(\text{C}6)$ 165.73, $\delta(\text{C}7)$ 50.83. éthyles: $\delta(\text{CH}_2)$ 8.07, $\delta(\text{CH}_3)$ 6.67. Analyse: Trouvé: C, 45.17; H, 6.71; N, 4.29; $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{GeNO}_2\text{S}$ calc.: C, 45.63; H, 6.70; N, 4.43%. Masse: $m/e M^+$ = 317, ($M-\text{Et}$): 288.

Préparation de $\text{Ph}_3\text{GeNH-TP}$

A une solution de **1** (0.20 g, 1.27 mmol) dans 3 ml de C_6H_6 et 2 ml de THF anhydres est ajouté à -20°C le $^t\text{BuLi}$ (1.39 mol, 10% excès). Le mélange est ramené à température ambiante et donne une solution rouge foncée. Une solution de Ph_3GeCl (0.42 g, 1.25 mmol) dans 4 ml de C_6H_6 est alors ajoutée à 0°C . Il n'y a aucune réaction apparente. Le mélange réactionnel est alors porté à $35-40^\circ\text{C}$ (bain-marie) et une précipitation de LiCl accompagnée d'un changement de coloration (jaune-orangé) se produit. Après 12 h à 20°C sous agitation, le LiCl formé est éliminé par filtration sur cellite anhydre. Le filtrat orangé est concentré sous pression partielle et le résidu pateux obtenu dissous à chaud ($40-50^\circ\text{C}$) dans le minimum de C_6H_6 . La solution obtenue est étendue de 10 ml de pentane et conservée 12 h à -10°C , conduisant à un précipité isolé par filtration. 0.47 g (Rdt. 82%). F 175-176 $^\circ\text{C}$.

^1H RMN (CDCl_3) ppm/TMS: $\delta(\text{NH})$ 5.67(s), $\delta(4)$ 6.50(d), $\delta(5)$ 7.32(d); $\delta(7)$

3.55(s), $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.27–7.80(m); $J(4-5)$ 5.5 Hz. ^{13}C RMN (CDCl_3) ppm/TMS $\delta(\text{C}2)$ 104.30, $\delta(\text{C}3)$ 155.37, $\delta(\text{C}4)$ 131.42; $\delta(\text{C}5)$ 128.68, $\delta(\text{C}6)$, 165.70, $\delta(\text{C}7)$ 51.47. Phényle $\delta(\text{C}'1)$ 135.60, $\delta(\text{C}'2)$ 133.33, $\delta(\text{C}'3)$ 129.32; $\delta(\text{C}'4)$ 131.17. Analyse: Trouvé: C, 62.40; H, 4.47; N, 2.81; $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{GeNO}_2\text{S}$ calc.: C, 62.68; H, 4.57; N, 3.04%. Masse: m/e M^+ 461; ($M - \text{Ph}$) 384; ($M - 2\text{Ph}$) 307; ($M - 3\text{Ph}$) 230; ($M - \text{Ph}_3\text{Ge}$) 156.

Préparation de $\text{Mes}_3\text{GeNH-TP}$

Suivant le procédé de préparation de $\text{Ph}_3\text{GeNH-TP}$, à partir de **1** (0.20 g, 1.27 mmol), $^t\text{BuLi}$ (1.30 mmol) et Mes_3GeCl (0.59 g, 1.27 mmol) après 3 jours à 20°C et même technique de recristallisation, 0.27 g de produit ont été obtenus (Rdt. 36%). F 240–243°C.

^1H RMN (CDCl_3) ppm/TMS: $\delta(\text{NH})$ 8.65(s), $\delta(4)$ 5.67 (d), $\delta(5)$ 6.80(d), $J(4-5)$ 5.5 Hz; $\delta(7)$ 3.69(s), $\delta(\text{C}_6\text{H}_2)$ 6.70(m), $\delta(o\text{-CH}_3=p\text{-CH}_3)$ 2.20(s,l). ^{13}C RMN(CDCl_3) ppm/TMS $\delta(\text{C}2)$ 101.54, $\delta(\text{C}3)$ 154.07, $\delta(\text{C}4)$ 131.56; $\delta(\text{C}5)$ 119.86, $\delta(\text{C}6)$ 165.06, $\delta(\text{C}7)$ 51.28. Méstylyles: $\delta(\text{C}'1)$ 139.46, $\delta(\text{C}'2)$ 143.07, $\delta(\text{C}'3)$ 129.33, $\delta(\text{C}'4)$ 140.15; $\delta(o\text{-CH}_3)$ 23.13, $\delta(p\text{-CH}_3)$ 21.10. Analyse: Trouvé: C, 66.98; H, 6.60; N, 2.17; $\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{GeNO}_2\text{S}$ calc.: C, 67.60; H, 6.70; N, 2.38%. Masse: m/e M^+ : 587, ($M - \text{MeO}$): 556.

Préparation de $\text{Ph}_2\text{ClGeNH-TP}$

Suivant le procédé de préparation de Et_3GeNHTP , à partir de **1** (0.32 g, 2 mmol), Ph_2GeCl_2 (0.59 g, 2 mmol) et DBU (0.35 g, 10% excès) dans 5 ml de C_6H_6 , a été obtenue une huile épaisse identifiée à $\text{Ph}_2\text{GeClNH-TP}$ indistillable (décomposition), 0.40 g (Rdt. quantitatif).

^1H RMN ($\text{C}_6\text{D}_6 + 1$ équivalent mol. Et_2O) ppm/TMS: $\delta(\text{NH})$ 7.90 (s), $\delta(4)$ 6.57 (d), $\delta(5)$ 6.73 (d); $\delta(7)$ 3.47 (s), $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.20–7.67(m), $J(4-5)$ 5.5 Hz. ^{13}C RMN (CDCl_3) ppm/TMS: $\delta(\text{C}2)$ 104.26, $\delta(\text{C}3)$ 155.35, $\delta(\text{C}4)$ 131.62, $\delta(\text{C}5)$ 121.41, $\delta(\text{C}6)$ 165.68, $\delta(\text{C}7)$ 51.42. Phényles: $\delta(\text{C}'1)$ 133.58, $\delta(\text{C}'2)$ 133.34, $\delta(\text{C}'3)$ 129.28, $\delta(\text{C}'4)$ 131.62. Masse m/e ($M^+ - \text{MeO}$): 388; ($M^+ - \text{Cl}$): 384.

Préparation de $\text{Mes}_2\text{ClGeNH-TP}$

Suivant le procédé de synthèse de Et_3GeNHTP , à partir de **1** (0.32 g, 2 mmol), $\text{Mes}_2\text{GeCl}_2$ (0.76 g, 2 mmol) et DBU (0.35 g, 10% excès) dans 8 ml de C_6H_6 , après 24 h à 20°C, a été obtenu un résidu pateux identifié à $\text{Mes}_2\text{ClGeNH-TP}$ indistillable (décomposition) (0.97 g), (Rdt. 98%).

^{13}C RMN (CDCl_3) ppm/TMS $\delta(\text{C}2)$ 104.13, $\delta(\text{C}3)$ 156.03, $\delta(\text{C}4)$ 131.36, $\delta(\text{C}5)$ 120.71, $\delta(\text{C}6)$ 165.84, $\delta(\text{C}7)$ 50.87; Méstylyles $\delta(\text{C}'1)$ 133.03, $\delta(\text{C}'2)$ 143.45, $\delta(\text{C}'3)$ 130.65, $\delta(\text{C}'4)$ 140.97, $\delta(o\text{-CH}_3)$ 23.84, $\delta(p\text{-CH}_3)$ 21.03. ^1H RMN température (à 200 MHz): solvant: C_6D_6 $\Delta\nu$ à 7°C: 27 Hz, T_c : 69°C = 342 K, ΔG^* : 17.2 kcal/mol; toluène- d_8 : $\Delta\nu$ à 7°C: 31 Hz T_c : 72°C = 345 K ΔG^* : 17.3 kcal/mol; $\text{C}_6\text{D}_6 + \text{CCl}_4(10\%)$ $\Delta\nu$ à 7°C: 23 Hz T_c : 60°C = 333 K ΔG^* : 16.8 kcal/mol; $\text{C}_6\text{D}_6 + \text{Et}_2\text{O}(5\%)$ $\Delta\nu$ à 7°C: 42.6 Hz T_c : > 80°C. Masse m/e (DCi , CH_4) M^+ : 503 ($M^+ - \text{MeO}$): 472 ($M^+ - \text{Cl}$): 468 ($M^+ - \text{Mes}$): 384 ($M^+ - \text{MesH}$): 383

Préparation de $\text{Ph}_2\text{Ge(NHTP)}_2$

Selon le procédé de synthèse de $\text{Ph}_3\text{Ge-NHTP}$, à partir de **1** (0.64 g 4 mmol), $^t\text{BuLi}$ (4.4 mmol) et Ph_2GeCl_2 (0.59 g, 2 mmol) dans 6 ml de C_6H_6 et 3 ml de THF

anhydres, nous avons obtenu après recristallisation dans un mélange éther/pentane: 0.68 g de produit brut * (Rdt. 63%).

^1H RMN (CDCl_3) ppm/TMS $\delta(\text{NH})$ 7.90(s), $\delta(4)$ 6.30(d), $\delta(5)$ 6.47(d), $\delta(7)$ 3.60(s), $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.20(m), $J(4-5)$ 5.5 Hz; ^{13}C RMN (CDCl_3) ppm/TMS $\delta(\text{C}2)$ 97.21, $\delta(\text{C}3)$ 151.88, $\delta(\text{C}4)$ 128.29, $\delta(\text{C}5)$ 115.02, $\delta(\text{C}6)$ 160.36, $\delta(\text{C}7)$ 45.77; Phényles $\delta(\text{C}'1)$ 138.10, $\delta(\text{C}'2)$ 137.78, $\delta(\text{C}'3)$ 124.75, $\delta(\text{C}'4)$ 134.80. Masse m/e . ($M^+ - \text{Ph}$) 463; ($M - 2\text{Ph}$) 386.

Préparation de $\text{Mes}_2\text{Ge}(\text{NHTP})_2$

Ce dérivé a été préparé de deux façons différentes.

(a) suivant le procédé de synthèse de $\text{Ph}_2\text{Ge}(\text{NHTP})_2$, à partir de **1** (0.64 g, 4 mmol), $^t\text{BuLi}$ (4.4 mmol) et $\text{Mes}_2\text{GeCl}_2$ (0.76 g, 2 mmol) dans C_6H_6 (4 ml) et THF (3 ml). Recristallisé dans un mélange éther/pentane, 1.02 g de produit pur ont été ainsi obtenus (Rdt. 82%).

(b) L'action de **2** (2 mmol) sur $\text{Mes}_2\text{ClGeNHTP}$ (2 mmol) selon la procédure expérimentale précédente a conduit à l'obtention de 1.10 g de $\text{Mes}_2\text{Ge}(\text{NHTP})_2$ pur. (Rdt. 88%). F 215 °C.

^1H (CDCl_3) ppm/TMS $\delta(\text{NH})$ 7.28(s), $\delta(4)$ 6.53(d), $\delta(5)$ 7.02(d), $\delta(7)$ 3.77(s) $\delta(\text{C}_6\text{H}_2)$ 6.82(s), $\delta(o\text{-CH}_3)$ 2.43(s) $\delta(p\text{-CH}_3)$ 2.27(s), $J(4-5)$ 5.5 Hz. ^{13}C RMN (CDCl_3) ppm/TMS $\delta(\text{C}_2)$ 102.53, $\delta(\text{C}3)$ 156.72, $\delta(\text{C}4)$ 131.26, $\delta(\text{C}5)$ 120.35, $\delta(\text{C}6)$ 165.61, $\delta(\text{C}7)$ 51.12; Mésityles: $\delta(\text{C}'1)$ 131.91, $\delta(\text{C}'2)$ 143.11, $\delta(\text{C}'3)$ 130.09, $\delta(\text{C}'4)$ 140.14, $\delta(o\text{-CH}_3)$ 22.98, $\delta(p\text{-CH}_3)$ 21.08. Analyses. Trouvé: C, 57.01; H, 5.63; N, 4.17; $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{GeN}_2\text{O}_4\text{S}_2$ calc.: C, 57.82; H, 5.46; N, 4.49%. Masse m/e : ($M^+ - 2\text{MesH}$) 384; ($M - 2\text{MesH} - \text{TPN}$) 229.

Bibliographie

- 1 J. Satgé, M. Massol et P. Rivière, *J. Organomet. Chem.*, 56 (1973) 1.
- 2 P. Rivière, M. Rivière-Baudet et J. Satgé, Germanium, in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982, Vol. 2, Chap. 10, p. 399.
- 3 J. Barrau, J. Escudié et J. Satgé, *Chem. Rev.*, 90 (1990) 283.
- 4 C. Couret, J. Escudié, J. Satgé et M. Lazraq, *J. Amer. Chem. Soc.*, 109 (1987) 4411.
- 5 M. Veith, S. Becker et V. Huch, *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* 28 (1989) 1237.
- 6 (a) G. Cerveau, C. Chuit, R.J.P. Corriu et C. Reye, *Organometallics*, 7 (1988) 786; (b) C. Brelière, F. Carré, R.J.P. Corriu et G. Royo, *Organometallics*, 7 (1988) 1006; (c) R.J.P. Corriu, A. Kpoton, M. Poirier, G. Royo, A. de Saxcé et J.C. Young, *J. Organomet. Chem.*, 395 (1990) 1.
- 7 P. Arya, J. Boyer, F. Carre, R.J.P. Corriu, G.L. Lanneau, J. Lapasset et M. Perrot, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1016.
- 8 M.F. Lappert, P.P. Power, A.R. Sauger et R.C. Srivastava, *Metal and Metalloid Amids*, Wiley, New York, 1980.
- 9 M. Rivière-Baudet, J. Satgé et K. Rauzy, EUCHEM Conference on Phosphorus, Silicon, Boron and related elements in Low Coordinated States (PSIBLOCS), Paris-Palaiseau, 22-26 Aout 1988.
- 10 M. Rivière-Baudet, A. Khallaayoun, J. Satgé et M. Ahra, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, (1991), sous presse.
- 11 M. Rivière-Baudet, A. Khallaayoun et A. Morère, *Synth. Inorg. Met. Org. Chem.*, 20 (1990) 1317.
- 12 M. Varache-Beranger, A. Nuhrich et G. Devaux, *Eur. J. Med. Chem.*, 23 (1988) 501.

* Le produit principal $\text{Ph}_2\text{Ge}(\text{NHTP})_2$ identifié est obtenu avec une pureté maximum de 70%. Il est difficilement séparable d'un sous-produit de *t*-butylation (^1H RMN: ^tBu 1.13 ppm 30%) provenant d'un clivage de la fonction ester.

- 13 F. Clémente, O. Le Martret, R. Fournex, G. Plassard et M. Dagnaux, *Eur. J. Med. Chem.*, 9 (1974) 390.
- 14 E. Lukevits, S. Germane, M. Trusule, V.F. Mironov, T.K. Gar, O.A. Dombrova et N.A. Viktorov, *Khim. Farm. Zh.*, 22 (1988) 163.
- 15 K. Miyao, H. Sato et N. Kakimoto, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, JP 62,252 794; *Chem. Abstr.*, 109 (1988) 129305b.
- 16 J.S. Thayer, *Appl. Organomet. Chem.*, 1 (1987) 227.
- 17 J. Satgé, G. Rima, M. Fatome, H. Sentenac-Roumanou et C. Lion, *Eur. J. Med. Chem.*, 24 (1989) 48.
- 18 G. Rima, J. Satgé, M. Fatome, J.D. Laval, H. Sentenac-Roumanou, C. Lion et M. Lazraq, *Eur. J. Med. Chem.*, (1991), sous presse.
- 19 (a) A. Castel, P. Rivière, J. Satgé et M. Abahala, *J. Organomet. Chem.*, 328 (1987) 123; (b) A. Castel, P. Rivière, J. Satgé, M. Ahbala et J. Jaud, *J. Organomet. Chem.*, 307 (1986) 205.
- 20 M. Rivière-Baudet et A. Morère, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, (1991), soumis à publication.