

Complexes de métaux de transition (Cr, W) a ligande germylène fonctionnel

A. Castel, P. Rivière, J. Satgé et M. Ahbala

*Laboratoire de Chimie des Organominéraux, UA No. 477 du CNRS, Université Paul Sabatier,
 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex (France)*

(Reçu le 29 janvier 1987)

Abstract

Dehydrochlorination of germylene-transition metal complexes of the type $\text{Cl}_2\text{GeCr}(\text{CO})_5 \cdot \text{Ph}_2\text{C}=\text{NH}$ or $\text{Cl}_2\text{GeCr}(\text{CO})_5 \cdot \text{PhCH}=\text{NOH}$ stabilized by complexation with imine or oxime was investigated. New germylene complexes were obtained by reaction with amine or by reaction with bis(triethylgermyl)mercury. Such compounds were also prepared from germylene complexes $\text{Cl}_2\text{M}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$ by exchange reaction with organogermanes Et_3GeY where $\text{Y} = \text{N} <, \text{OR}, \text{SR}$.

The stabilization of these complexes by self-association depends on the nature of the heteroelement Y linked to germanium.

Résumé

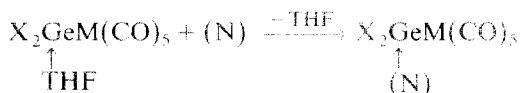
Les réactions de déchlorhydratation de complexes de métaux de transition à ligande germylène stabilisés par une imine ou une oxime des types $\text{Cl}_2\text{GeCr}(\text{CO})_5 \cdot \text{Ph}_2\text{C}=\text{NH}$ et $\text{Cl}_2\text{GeCr}(\text{CO})_5 \cdot \text{PhCH}=\text{NOH}$ ont été étudiées. L'action des amines ou du bis(triéthylgermyl)mercure conduit à de nouveaux germylènes fonctionnels complexes. De tels dérivés ont pu être également synthétisés à partir des complexes $\text{Cl}_2\text{GeM}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$, par réaction d'échange avec divers organogermanes fonctionnels Et_3GeY ($\text{Y} = \text{N} <, \text{OR}, \text{SR}$).

La stabilisation de ces complexes par autoassociation dépend de la nature de l'hétéroélément Y lié au germanium.

Introduction

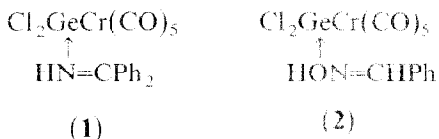
Nous avons montré précédemment [1,2] la possibilité de faire varier la nature du nucléophile porté par le germanium dans les analogues germaniés des complexes de

Fischer:



(X = F, Cl; M = Cr, W (N) = DMSO, RNO, nitrones ...)

Des complexes de métaux de transition à ligande germylène stabilisés par des imines ou des oximes ont pu être ainsi isolés **1** et **2**. Ils apparaissaient comme des

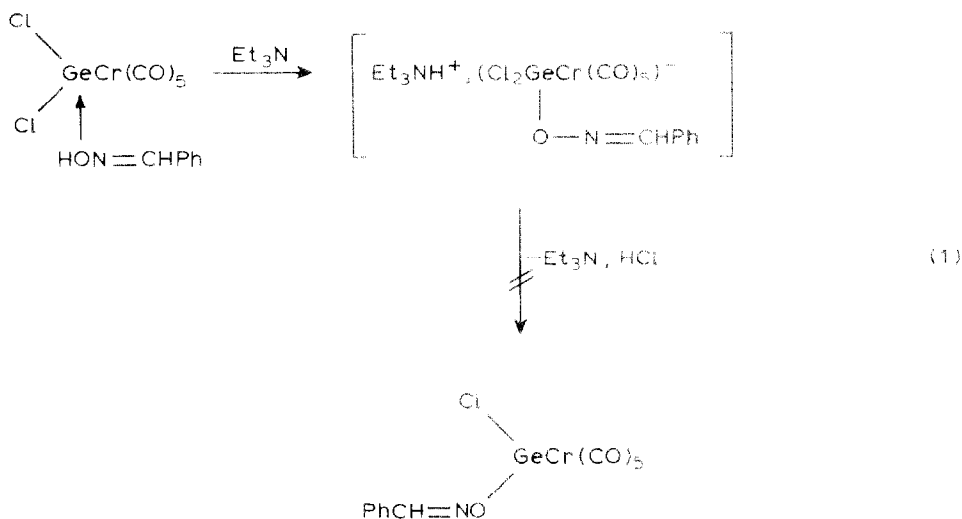


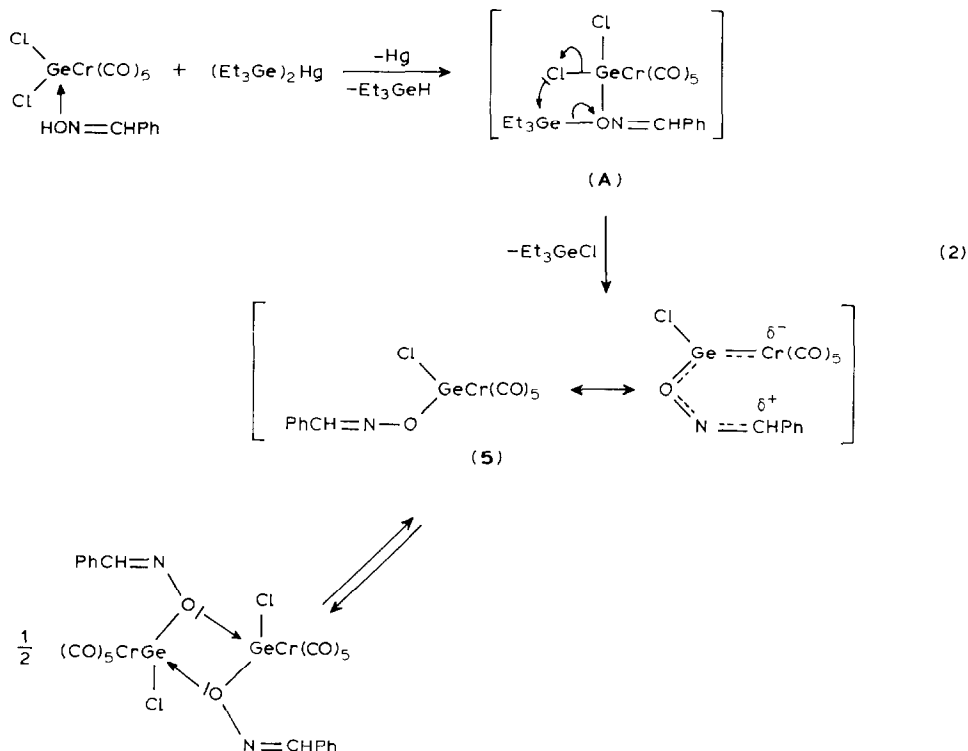
précurseurs de nouveaux complexes de métaux de transition à ligande germylène fonctionnel par réaction de déchlorhydratation intramoléculaire en présence d'une amine ou par réaction avec $(\text{Et}_3\text{Ge})_2\text{Hg}$.

Discussion

La triéthylamine réagit très rapidement sur ces complexes. Le dérivé obtenu se présente sous forme d'un sel, vraisemblablement du même type que ceux déjà décrits dans la littérature [3,4], d'où il est difficile d'extraire le chlorhydrate (éq. 1). Par contre, l'action d'un organodigermylmercure sur ce complexe conduit, par clivage acide (NOH) de la liaison germanium-mercure, à la formation quasi-quantitative de mercure et de l'organo-hydrogermane correspondant (éq. 2).

L'intermédiaire **A** instable n'a pu être isolé. Il évolue rapidement, après élimination du triéthylchlorogermane, vers la forme germylène complexée **5** stabilisée sous forme de dimère. Le complexe **5** a été identifié dans le mélange réactionnel par





comparaison à un échantillon obtenu par réaction d'échange comme nous le verrons dans la deuxième partie de ce mémoire.

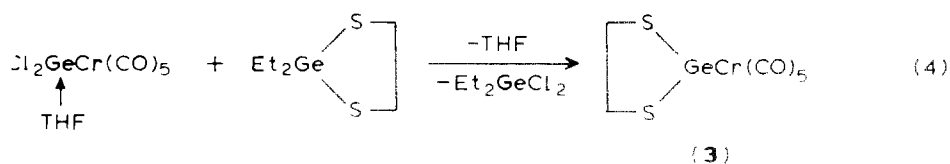
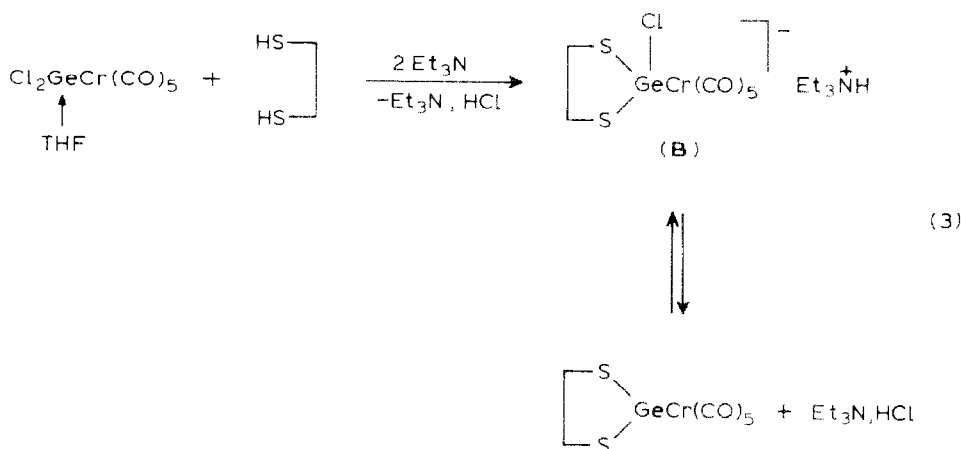
L'action de ce même germylemercure sur le complexe à ligande germyle stabilisé par l'imine **1** est plus lente. Le clivage de la liaison germanium-mercure par le groupement NH apparaît plus difficile. Une décomposition partielle du complexe attendu ($\text{Ph}_2\text{C}=\text{N})\text{ClGeCr}(\text{CO})_5$ (**7**) a été de plus observée.

Ces réactions d'élimination conduisent donc de façon prépondérante à des complexes de métaux de transition à ligande germyle fonctionnel. De tels complexes peuvent être également synthétisés par réaction d'échange (cf. ci-après).

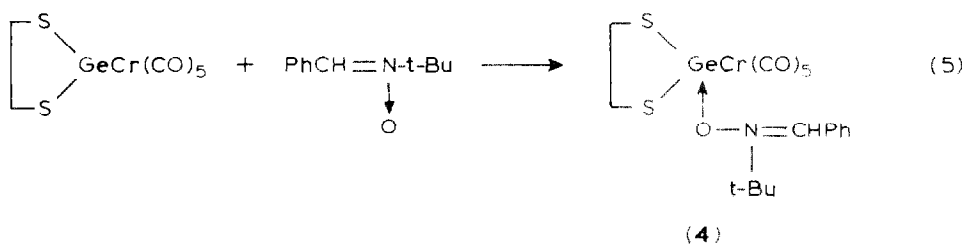
Les réactions classiques de substitution de l'halogène >Ge-X par action d'un composé -Y-H^+ en présence de l'amine [5] se sont révélées peu adaptées à la fonctionnalisation du germanium dans ces complexes (éq. 3).

Nous avons bien observé la formation du chlorhydrate $\text{Et}_3\text{N,HCl}$ et d'un produit réactionnel présentant en RMN les signaux du complexe attendu. Il n'a pas été cependant possible d'isoler ce complexe du chlorhydrate. Une interaction complexe/sel d'ammonium conduisant à la structure ionique *B* (éq. 3) comparable à celle décrite dans l'équation 1 peut donc être envisagée.

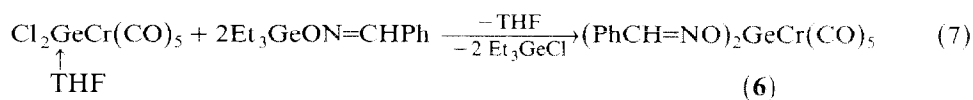
Par contre, les réactions d'échange avec divers organogermans fonctionnels sont quasi-quantitatives après élimination d'organochlorogermane (éq. 4). Signalons que Jutzi et al. avaient observé des réactions similaires avec des silanes et stannanes fonctionnels [6,7].



Ce nouveau complexe ainsi isolé se présente sous forme libre non associée avec le nucléophile (THF). Son centre germanié électrophile peut être cependant complexé par d'autres nucléophiles plus actifs (ex: nitroène) (éq. 5).

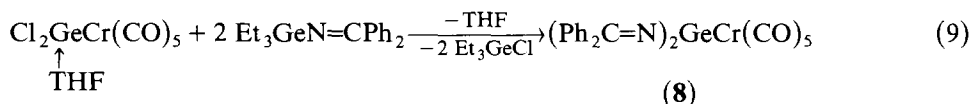
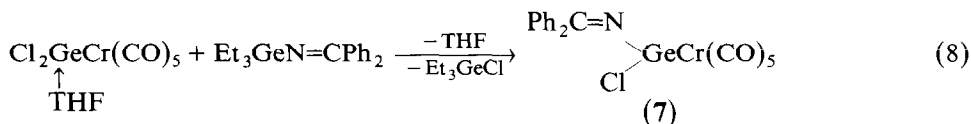


Nous avons pu ainsi obtenir une série de complexes à ligande germylène diversement substitués sur le germanium et en particulier les premiers complexes à liaison germanium-oxygène de ce type, stables (éq. 6 et 7).



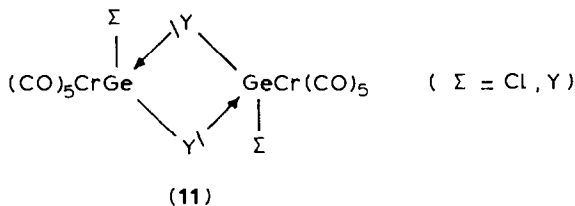
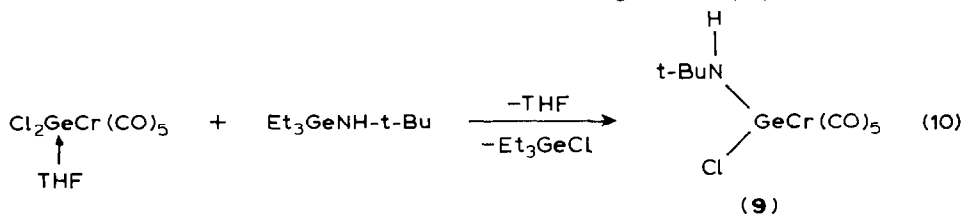
Ces réactions sont parfaitement sélectives et conduisent aux dérivés mono- ou bi-fonctionnels.

Les réactions d'échange Ge-N/Ge-Cl ont également été réalisées (éq. 8 et 9).



Cependant, dans ce dernier cas, la réaction suivie à partir de la formation de Et_3GeCl n'est pas totale et conduit à un mélange de dérivés 7 et 8. Le dérivé disubstitué 8 n'a donc pu être isolé pur.

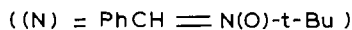
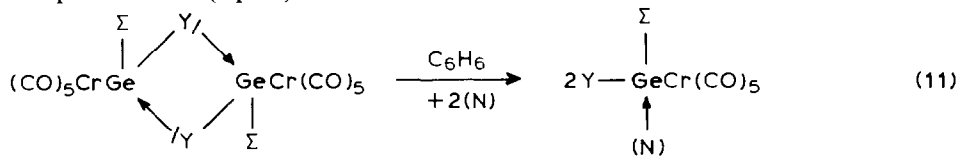
Ces mêmes complexes germaniés réagissent facilement avec les germylamines (éq. 10). Ces complexes cristallisent sous forme dimère (détermination par spectrométrie de masse) vraisemblablement par association par liaison dative entre le doublet de l'hétéroélément Y et les orbitales vacantes du centre germanié (11).

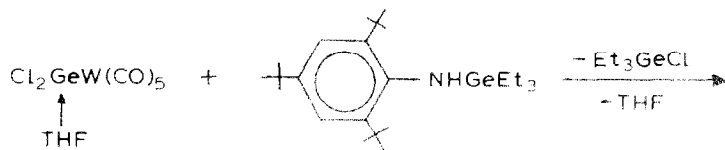


Plusieurs arguments semblent en faveur de telles structures: le fort caractère électrophile de l'atome de germanium dans ces dérivés et l'aptitude de l'azote et de l'oxygène à donner des associations intermoléculaires avec le germanium [8].

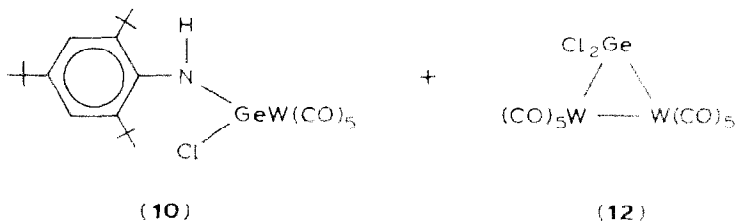
Ces stabilisations par liaisons datives dépendent bien de la nucléophilie de l'hétéroélément: lorsque le doublet de l'hétéroélément est délocalisé par exemple sur le système π de noyaux phényles, seule la forme monomère est observée: ainsi le complexe $(\text{Ph}_2\text{N})_2\text{GeCr}(\text{CO})_5$ est monomère (masse et cryométrie) [7]; dans les cas du soufre, aucune association germanium-soufre n'a été notée [9] conformément aux observations faites dans le cas de la pentacoordination de ce même métal [10]. Des résultats comparables ont été observés en série de l'étain [11].

Il faut cependant remarquer que ces dimères d'association sont sensibles à l'action de divers nucléophiles (ex: nitron) en conduisant à la forme monomère complexée isolée (éq. 11).





(12)



Nous avons pu observer dans le cas du complexe **6** que la simple dissolution de ce dimère dans le benzène provoque sa monomérisation.

Dans le cas des complexes du tungstène, les réactions d'échange semblent plus difficiles. A côté du complexe attendu, la formation secondaire du dérivé ponté **12** est toujours observée (ég. 12).

Cette réaction illustre la possibilité d'utiliser des substituants encombrants sur l'azote susceptibles de stabiliser une germa-imine complexée issue de la réaction de déchlorhydratation.

En résumé, les réactions décrites dans ce mémoire constituent une méthode propre à la fonctionalisation du centre germanié dans les analogues germaniés des complexes de Fischer. L'étude de l'influence de ces fonctions sur la réactivité de ces dérivés est en cours.

Partie expérimentale

Tous les dérivés à liaison germanium-métal de transition sont sensibles à l'hydrolyse et à l'oxydation et sont manipulés sous rampe à vide en atmosphère inerte (argon). Les solvants utilisés sont rigoureusement anhydres et dégazés. Les composés décrits dans ce mémoire ont été caractérisés à l'aide des techniques et analyses usuelles: CPV (Varian Aerograph 1400 SE 30); RMN ^1H (EM 360A Varian); IR (Perkin-Elmer 457). Les spectres de masse ont été enregistrés sur Varian MAT 311 (impact électronique). Les analyses élémentaires ont été réalisées par le Centre de Microanalyse du CNRS.

Action de la triéthylamine sur 1 ou 2

A 0.40 mmole de complexe **1** ou **2** synthétisés selon réf. 2 en solution dans 10 cm³ de C₆H₆, sont ajoutés 0.40 mmole de Et₃N. Après 4 h à 20°C, sous agitation magnétique, le mélange réactionnel est concentré sous pression réduite, analysé par

IR et RMN et montre la formation, suivant le complexe utilisé, de:

$\text{Ph}_2\text{C}=\text{NGe}(\text{Cl})\text{Cr}(\text{CO})_5$, Et_3NHCl . IR (pur): $\nu(\text{CO})$ 2050(s), 1930(v.s), $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1570(w) cm^{-1} . RMN (CDCl_3): $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.30–8.00 (m), $\delta(\text{CH}_2\text{N})$ 2.83–3.43 (m), $\delta(\text{CH}_3)$ 1.10–1.60 (m) ppm.

ou de $\text{PhCH}=\text{NOGe}(\text{Cl})\text{Cr}(\text{CO})_5$, Et_3NHCl . IR (pur): $\nu(\text{CO})$ 2060(s), 1940(v.s); $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1600 et $\nu(\text{NH})$ 3250 cm^{-1} . RMN (CDCl_3): $\delta(\text{CH})$ 7.93 (s), $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.20–8.56 (m), $\delta(\text{CH}_2\text{N})$ 2.53–3.63 (m), $\delta(\text{CH}_3)$ 0.70–1.93 (m) ppm.

La résidu visqueux a été ensuite traité par un mélange THF/éther, mais dans ce cas également, il n'a pas été possible d'extraire le chlorhydrate de triéthylamine du mélange réactionnel.

Action du bis(triéthylgermyl)mercure sur 1

$(\text{Et}_3\text{Ge})_2\text{Hg}$ (0.23 g, 0.45 mmole) préparé selon réf. 13 est ajouté à une solution de complexe **1** (0.23 g, 0.45 mmole) dans 7 cm^3 de benzène. La réaction est suivie en CPV. Après 5 jours à 20 °C, sous agitation magnétique et à l'abri de la lumière, on note la disparition totale de $(\text{Et}_3\text{Ge})_2\text{Hg}$ ainsi que la formation de Et_3GeH et de Et_3GeCl . Par décantation 0.078 g (Rdt. 87%) de mercure sont récupérés. Après concentration sous pression réduite, le résidu visqueux jaune est repris par 10 cm^3 de pentane. 0.19 g (Rdt. 89%) de poudre jaune sont ainsi obtenus. Les spectres IR et RMN sont comparables à ceux du complexe **7** obtenu par réaction d'échange (cf. ci-dessous et Tableau 1). Il faut noter cependant une décomposition partielle du complexe **7** au cours de cette réaction. Cette même réaction effectuée dans l'hexane conduit à un résultat similaire.

Action du bis(triéthylgermyl)mercure sur 2

A 0.19 g (0.40 mmole) de complexe **2** en solution dans 10 cm^3 de C_6H_6 , sont ajoutés 0.21 g (0.40 mmole) de $(\text{Et}_3\text{Ge})_2\text{Hg}$. Après 12 h à 20 °C, sous agitation magnétique et à l'abri de la lumière, la solution surnageante analysée par CPV, montre la formation de Et_3GeH , Et_3GeCl et la disparition totale de $(\text{Et}_3\text{Ge})_2\text{Hg}$. Après élimination du mercure ainsi formé, la solution concentrée sous pression réduite puis traitée par un mélange pentane/éther conduit après décantation et séchage à une poudre jaune pâle: $\text{PhCH}=\text{NOGe}(\text{Cl})\text{GeCr}(\text{CO})_5$. 0.13 g (Rdt. 77%) identifiée par RMN, IR et spectrométrie de masse à un échantillon de produit pur **5** synthétisé par réaction d'échange (cf. ci-dessous et Tableau 1).

Réaction de déchlorhydratation par la triéthylamine

Au mélange 0.41 g (1 mmole) de complexe $\text{Cl}_2\text{GeCr}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$ [14] en suspension dans 15 cm^3 d'hexane et 0.09 g (1 mmole) d'éthane dithiol, sont ajoutés 0.20 g (2 mmoles) de Et_3N . La réaction est immédiate et on note la formation d'une huile visqueuse insoluble dans l'hexane. Après 30 min à température ambiante puis décantation et séchage sous pression réduite, l'huile est analysée par IR, RMN (CH_2Cl_2) et montre la formation de composé **3**: $\delta(\text{CH}_2)$ 3.15 (s) ppm, IR(pur): $\nu(\text{CO})$ 2040(s) 1920(vs) cm^{-1} et du chlorhydrate $\text{Et}_3\text{N},\text{HCl}$ $\delta(\text{CH}_2)$ 3.00 (q), $\delta(\text{CH}_3)$ 1.25 (t) ppm (CH_2Cl_2). Ce résidu visqueux est ensuite traité par un mélange THF/éther et laisse précipiter le chlorhydrate de triéthylamine qui a pu être ainsi caractérisé et partiellement éliminé. Par contre, la concentration du filtrat ne nous a pas permis d'obtenir le complexe **3** cristallisé pur (cf. ci-dessous).

Tableau 1
Caractéristiques physicochimiques de complexes à ligande germylène

Prod- uits	IR (cm ⁻¹) (Nujol)	RMN ppm (solvant)	Spectrométrie de masse	Formule moléculaire	Analyse (Trouvé (calc.)(%))				
					C	H	Cl	N	S
3	$\nu(\text{CO})$ 2070(m), 1980(sh), 1940 (v.s)	$\delta(\text{CH}_2)$ 3.07(s) ((CD ₃) ₂ SO)		C ₇ H ₄ CrGeO ₅ S ₂	23.75 (23.56)	1.16 (1.13)			17.64 (17.97)
4	$\nu(\text{CO})$ 2055(m), 1985(sh), 1920 (v.s), $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1613(w)	$\delta(\text{t-Bu})$ 1.76(s), $\delta(\text{CH}_3)$ 3.28 (s,1), $\delta(\text{CH})$ 8.00 (s) $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.50-8.60(m)	[M - PhCH=N(O)-t-Bu]: m/e 358, puis perte de 5CO; [PhCH=N(O)-t-Bu]: m/e 177	C ₁₈ H ₁₉ CrGeNO ₆ S ₂	40.50 (40.48)	3.79 (3.56)			3.07 (2.62) (12.00)
5	$\nu(\text{CO})$ 2070(m), 1935(v.s) $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1595(w)	$\delta(\text{CH})$ 7.98(s) $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.50-8.60(m)	[M] ⁺ m/e 840 [M] ⁺ m/e 421	C ₁₂ H ₆ ClCrGeNO ₆	34.88 (34.28)	1.62 (1.43)	7.86 (8.44)		3.29 (3.33)
6	$\nu(\text{CO})$ 2070(s), 1970(sh), 1930(v.s) $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1600(w)	$\delta(\text{CH})$ 7.88(s) $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.18-8.35(m)	[M] ⁺ m/e 506	C ₁₇ H ₁₂ CrGeN ₂ O ₇	44.77 (45.18)	2.18 (2.38)			4.97 (5.55)
7	$\nu(\text{CO})$ 2065(s) 1995(sh), 1930 (v.s) $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1540	$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.43-8.03(m)	[M] ⁺ m/e 960 perte 10CO	C ₁₄ H ₁₀ ClCrGeNO ₅	44.42 (44.99)	2.31 (2.08)	8.24 (7.38)		2.75 (2.92)
9	$\nu(\text{NH})$ 3190(w) $\nu(\text{CO})$ 1965(s) 1930(v.s)	$\delta(\text{t-Bu})$ 1.36(s)	[M] ⁺ m/e 744 (CD ₃ COCD ₃) [M] ⁺ m/e 709; puis perte de 5CO	C ₆ H ₁₀ ClCrGeNO ₄	29.32 (29.00)	2.80 (2.68)	9.02 (9.53)		3.91 (3.76)
10	$\nu(\text{NH})$ 3200(w) $\nu(\text{CO})$ 2080(s) 1980(sh), 1940(v.s)	$\delta(\text{t-Bu(p)})$ 1.36(s) $\delta(\text{t-Bu(o)})$ 1.61 (s) $\delta(\text{C}_6\text{H}_2)$ 7.55(s)	[M] ⁺ m/e 373						

Synthèse de 3

A 0.28 g (0.70 mmole) de complexe $\text{Cl}_2\text{GeCr}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$ en suspension dans 10 cm^3 d'hexane sont ajoutés 0.156 g (0.70 mmole) de $\text{Et}_2\text{GeSCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ obtenu par action de $\text{Et}_2\text{Ge}(\text{NMe}_2)_2$ sur l'éthane dithiol selon réf. 10. On note la formation immédiate d'un précipité. Le mélange réactionnel est abandonné 2 h sous agitation magnétique à température ambiante. L'étude par CPV indique la formation de Et_2GeCl_2 . Après décantation, la solution surnageante est éliminée à l'aide d'une seringue. Le précipité est lavé par 5 cm^3 d'hexane puis séché sous pression réduite. On obtient ainsi une poudre jaune (0.23 g) de 3, Rdt. 92%. Ses caractéristiques physicochimiques sont données dans le Tableau 1.

Sur le complexe 3, ainsi isolé, nous avons étudié l'action de la *N*-t-butylphénylnitrone: A 0.08 g (0.22 mmole) de complexe en suspension dans 7 cm^3 d'hexane, sont ajoutés 0.04 g (0.22 mmole) de *N*-t-butylphénylnitrone. Le mélange réactionnel est laissé 12 h sous agitation magnétique à température ambiante. Après décantation et séchage sous pression réduite, on obtient une poudre jaune, complexe 4: 0.10 g (Rdt. 85%). P.F. 95–100 °C (déc.) (cf. Tableau 1).

Synthèse de 5

A 0.52 g (1.28 mmole) de complexe $\text{Cl}_2\text{GeCr}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$ en suspension dans 15 cm^3 d'hexane, sont ajoutés 0.38 g (1.28 mmole) de $\text{Et}_3\text{GeONCHPh}$ dans un tube de Schlenk. On note la formation immédiate d'un précipité. Après 1 h 30 min à température ambiante, sous agitation magnétique, l'étude par CPV du mélange réactionnel montre la disparition du produit initial $\text{Et}_3\text{GeONCHPh}$ et la formation de Et_3GeCl . Après décantation, la solution est prélevée (élimination de Et_3GeCl) et le précipité est lavé par 5 cm^3 d'hexane puis séché sous pression réduite. 0.46 g (Rdt. 86%) de poudre jaune, P.F. 113–115 °C (déc.) sont ainsi isolés. Les caractéristiques physicochimiques de ce complexe sont rassemblées dans le Tableau 1.

Synthèse de $(\text{CO})_5\text{CrGe}(\text{ON}=\text{CHPh})_2$ (6)

Dans les mêmes conditions opératoires, 0.23 g (0.60 mmole) de complexe $\text{Cl}_2\text{GeCr}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$ et 0.31 g (1.20 mmole) de $\text{Et}_3\text{GeONCHPh}$ conduisent à une poudre jaune pâle: 0.26 g (Rdt. 87%). P.F. 170–190 °C (déc.) souillé de traces de complexe mono-substitué 5 (cf. Tableau 1). La détermination de la masse de ce complexe a été réalisée par cryométrie dans le benzène: masse obtenue 458 proche de la masse théorique 504 de la forme monomère non associée. La valeur expérimentale ainsi obtenue, inférieure à celle de la masse théorique s'explique par la présence de traces de complexe monosubstitué 5 difficile à éliminer totalement. Ce résultat permet cependant de conclure à la prédominance de la forme monomère non associée.

Synthèse de $(\text{CO})_5\text{CrGe}(\text{Cl})\text{N}=\text{CPh}_2$ (7)

A 0.24 g (0.58 mmole) de complexe $\text{Cl}_2\text{GeCr}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$ en suspension dans 10 cm^3 d'hexane, sont ajoutés 0.19 g (0.58 mmole) de $\text{Et}_3\text{GeN}=\text{CPh}_2$. La réaction est immédiate.

Après 3 h d'agitation magnétique, à température ambiante, l'analyse par CPV de la solution surnageante indique la disparition totale de $\text{Et}_3\text{GeNCPh}_2$ et la formation de Et_3GeCl . Après décantation, la solution est prélevée (élimination de Et_3GeCl) et le précipité est lavé par 5 cm^3 d'hexane puis séché sous pression réduite. 0.27 g (Rdt. 57%) de poudre jaune: 7 sont obtenus. P.F. 170 °C (déc.) (cf. Tableau 1).

Préparation de $\text{Et}_3\text{GeONCHPh}$

Dans un tube de Schlenk, sont ajoutés 1.80 g (18 mmoles) de triéthylamine à une solution benzénique (20 cm³) de 3.48 g (18 mmoles) de Et_3GeCl et de 2.16 g (18 mmoles) de PhCH=NOH . Le mélange réactionnel est abandonné une nuit sous agitation magnétique à température ambiante. Après élimination du chlorhydrate de la triéthylamine par filtration, la solution concentrée conduit par distillation à 4 g de $\text{Et}_3\text{GeON=CHPh}$ (Rdt. 80%). Eb. 82–84°C/10⁻² mmHg. RMN (CDCl_3): $\delta(\text{Et}_3\text{Ge})$ 1.16(s), $\delta(\text{CH})$ 8.26(s), $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.23–7.76 (m) ppm. IR (pur) $\nu(\text{C=N})$ 1600 (w) cm⁻¹. Analyse. Trouvé: C, 55.97; H, 7.55; N, 4.87. $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{ONGe}$ calc.: C, 55.82; H, 7.51; N, 5.00%.

Préparation de $\text{Ph}_2\text{C=NGeEt}_3$

Le dérivé lithié de l'imine $\text{Ph}_2\text{C=NH}$ a été préparé selon réf. 15: à 2.57 g (25 mmoles) de benzonitrile en solution dans l'éther, sont ajoutés 12.50 cm³ de phényllithium en solution dans benzène/éther (70/30) (1.4 mmole). La solution est abandonnée 12 h à 20°C sous agitation magnétique.

Le triéthylchlorogermane, 4.86 g (25 mmoles) en solution dans 10 cm³ d'éther est ensuite ajouté lentement. Après 24 h d'agitation, l'éther est chassé puis remplacé par 20 cm³ de pentane. Après élimination du chlorure de lithium par centrifugation, la solution concentrée conduit après distillation à 5.94 g de $\text{Et}_3\text{GeN=CPh}_2$. Rdt. 70%. Eb.: 112–120°C/10⁻² mmHg. RMN (CDCl_3): $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.40 (s), $\delta(\text{Et}_3\text{Ge})$ 0.40–1.20 (m) ppm. IR (pur): $\nu(\text{C=N})$ 1635 (s) cm⁻¹. Analyse. Trouvé: C, 67.37; H, 7.32; N, 4.28. $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NGe}$ calc.: C, 67.16; H, 7.36; N, 4.12.

Synthèse de **9**

A 0.36 g (0.89 mmole) de complexe $\text{Cl}_2\text{GeCr}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$ en suspension dans 10 cm³ d'hexane, sont ajoutés 0.21 g (0.89 mmole) de $t\text{-BuNHGeEt}_3^*$. La réaction est immédiate et on note un changement de coloration. Après 5 h à 20°C, sous agitation magnétique, l'analyse par CPV de la solution indique la disparition totale de $t\text{-BuNHGeEt}_3$ et la formation de Et_3GeCl . Le mélange réactionnel est alors décanté et le résidu lavé par 4 cm³ d'hexane puis séché sous pression réduite. 0.19 g (Rdt. 92%) de poudre jaune pâle sont ainsi obtenus: $t\text{-BuNHGe}(\text{Cl})\text{Cr}(\text{CO})_5$; P.F. 105–110°C (déc.), les caractéristiques physicochimiques de ce complexe sont données dans le Tableau 1.

Synthèse de **10**

A 0.33 g (0.60 mmole) de complexe $\text{Cl}_2\text{GeW}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$ en suspension dans 10 cm³ d'hexane, sont ajoutés 0.25 g (0.60 mmole) de $\text{Et}_3\text{GeNHAr}^*$ (Ar = tri-*t*-butylphényl). Le mélange réactionnel est décanté après 16 h sous agitation magnétique, à température ambiante. Le résidu est lavé par 20 cm³ d'éther de pétrole et conduit après séchage sous pression réduite, à une poudre jaune pâle. Complexe **10**: 0.38 g (Rdt. 92%). P.F. 120–125°C souillé de traces de complexe $\text{Cl}_2\text{Ge}[\text{W}(\text{CO})_5]_2$ [12] caractérisé par spectrométrie de masse et difficile à éliminer (cf. Tableau 1).

* Ces germylamines ont été préparées par action des aminolithiens correspondants RNHLi sur Et_3GeCl selon réf. 5.

Bibliographie

- 1 A. Castel, P. Rivière, J. Satgé, M. Ahbala et J. Jaud, *J. Organomet. Chem.*, 307 (1986) 205.
- 2 A. Castel, P. Rivière, J. Satgé et M. Ahbala, *J. Organomet. Chem.*, 328 (1987) 123.
- 3 D. Uhlig, H. Behrens et E. Linder, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 401 (1973) 233.
- 4 P. Jutzi et B. Hampel, *J. Organomet. Chem.*, 301 (1986) 283.
- 5 P. Rivière, J. Satgé et M. Rivière-Baudet, *Germanium, Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 2 Chap. 10, Pergamon Press, 1982.
- 6 P. Jutzi et W. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 684.
- 7 P. Jutzi, W. Steiner et K. Stroppel, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 3357.
- 8 J. Satgé et G. Dousse, *Helv. Chim. Acta*, 55 (1972) 2406.
- 9 P. Jutzi, W. Steiner, E. König, G. Huttner, A. Frank et U. Schubert, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 606.
- 10 G. Dousse, J. Satgé et M. Rivière-Baudet, *Synth. Inorg. Metalorg. Chem.*, 3 (1973) 11.
- 11 A. Zschunke, M. Scheer, M. Voltzke, K. Jurkschat et A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.*, 308 (1986) 325.
- 12 P. Jutzi et K. Stroppel, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 3366.
- 13 W.P. Neumann et U. Blaukat, *Angew. Chem.*, 16 (1969) 625.
- 14 P. Jutzi et W. Steiner, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 3473.
- 15 L.H. Chan et E.G. Rochow, *J. Organomet. Chem.*, 9 (1967) 231.