

Journal of Organometallic Chemistry, 395 (1990) 27–38
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 20845

Nouveaux complexes à enchaînement Ge–Ru–Ge: les bis(dimethylgermyl)alcane ruthenium tetracarboyles.

I. Synthèse et réactions de clivage

Jacques Barrau *, Najib Ben Hamida et Jacques Satgé,

*Laboratoire de Chimie des Organominéraux, URA No. 477 du CNRS, Université Paul Sabatier,
 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex (France)*

(Reçu le 7 février 1990)

Abstract

Bis(dimethylgermyl)alkane ruthenium tetracarboyles $\text{Me}_2\overline{\text{Ge}(\text{CH}_2)_n\text{Ge}(\text{Me}_2)}\text{Ru}(\text{CO})_4$ ($n = 1, 2$) are obtained by reaction of bis(dimethylgermyl)alkanes $\text{Me}_2(\text{H})\text{Ge}(\text{CH}_2)_n\text{Ge}(\text{H})\text{Me}_2$ ($n = 1, 2$) with $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ under UV irradiation, or by heating. Various CO substitution reactions with phosphines by heating and cleavage reactions with protonic, electrophilic, nucleophilic or radical reagents are described. X–O oxides (X = Hg, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, Me_2S) are deoxidized by these complexes.

Résumé

Les clusters bis(dimethylgermyl)alcane ruthenium tetracarboyles $\text{Me}_2\overline{\text{Ge}(\text{CH}_2)_n\text{Ge}(\text{Me}_2)}\text{Ru}(\text{CO})_4$ ($n = 1$ et 2) sont obtenus avec d'excellents rendements par action sous effet thermique ou irradiation UV des bis(dimethylgermyl)alcanes $\text{Me}_2(\text{H})\text{Ge}(\text{CH}_2)_n\text{Ge}(\text{H})\text{Me}_2$ ($n = 1$ et 2) sur le triruthenium dodécacarbonyle. Des réactifs protoniques et divers réactifs électrophiles, nucléophiles ou radicalaires clivent aisément la liaison germanium–ruthenium des bis(dimethylgermyl)alcane ruthenium tetracarboyles. Les oxydes X–O (X = Hg, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, Me_2S) sont désoxygénés par ces mêmes complexes. Les bis(diméthylgermyl)alcane ruthenium tétracarboyles ne réagissent avec les phosphines que sous effet thermique pour donner des réactions de monosubstitution.

Introduction

Après nos travaux concernant les complexes fer carbonyles $\text{Me}_2\overline{\text{Ge}(\text{CH}_2)_n\text{Ge}(\text{Me}_2)}\text{Fe}(\text{CO})_4$ ($n = 1, 2$) [1,2] et $\text{Me}_2\overline{\text{GeCH}_2\text{Si}(\text{Me}_2)}\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{CO})_4$ [3] il nous a paru intéressant d'étendre cette étude des complexes métal 8 de transition

carbonyle à ligand bidentate bimétallé $M(\text{CH}_2)_n^{14}\text{M}'$ au cas du ruthénium. Très peu de complexes cycliques à enchainement $X-^{14}\text{M}-\text{Ru}$ ($X = \text{O}$ ou C) ont été décrits, seules sont à ce jour connues les structures A et B. A: $\text{Me}_2\text{SiXSi}(\text{Me}_2)\text{-Ru}(\text{CO})_4$ [4,5] ($X = \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_2\text{X}_2, \text{C}_6\text{H}_4(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{PtP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$). B: $\text{Me}_2^{14}\text{MX}^{14}\text{M}(\text{Me}_2)\text{Ru}(\text{CO})_4\text{Ru}(\text{CO})_4$ [6] ($^{14}\text{M} = \text{Si}$ et $X = \text{O}, \text{CH}_2$; $^{14}\text{M} = \text{Ge}$ et $X = \text{O}$).

Dans ce travail nous présentons la synthèse et divers aspects de la réactivité chimique de nouveaux complexes les bis(diméthylgermyl)alcanes ruthénium tétracarbonyles $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{CH}_2)_n\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{Ru}(\text{CO})_4$ (1: $n = 1$, 2: $n = 2$).

Résultats et discussion

La méthode quasi générale de synthèse de dérivés à liaison $^{14}\text{M}-\text{M}$ ($\text{M} =$ métal de transition) par élimination d'hydrogène [7] entre un composé du type $^{14}\text{M}-\text{H}$ et un métal carbonyle est la meilleure méthode permettant d'accéder aux hétérocycles 1 et 2. La confrontation en tube scellé au sein du benzène et sous simple effet thermique des bis(diméthylgermyl)alcanes $\text{Me}_2(\text{H})\text{Ge}(\text{CH}_2)_n\text{Ge}(\text{H})\text{Me}_2$ ($n = 1$ ou 2) et du triruthénium dodécarbonyle conduit en effet à ces complexes hétérocycliques 1 et 2 avec des rendements supérieurs à 70%, vraisemblablement via les complexes intermédiaires 1' et 2' provenant de l'addition oxydante d'une liaison $\text{Ge}-\text{H}$ du digermane sur l'intermédiaire $\text{Ru}(\text{CO})_4$ généré thermiquement à partir de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. (Un tel complexe à liaison $\text{Ru}-\text{H}$, le *cis*- $\text{Cl}_3\text{SiRu}(\text{H})(\text{CO})_4$, a pu être isolé dans le cas du silicium [8]). (Schéma 1).

Soulignons que le composé 1 est un complexe hétérocyclique à 4 chaînons, la réaction de cyclisation à partir du bis(diméthylgermyl)méthane étant univoque et ne conduisant pas à un complexe à cinq chaînons à enchainement $\text{Ru}-\text{Ru}$ comme cela a été observé en série siliciée [6].

Les hétérocycles 1 et 2 (liquides à température ambiante) doivent être manipulés en atmosphère inerte. En effet, à l'air, bien que moins sensibles que leurs homologues du fer [1,2], ils conduisent rapidement (notamment 1) par oxydation et hydrolyse à des oxydes germaniés (cf. action des oxydes). Ces hétérocycles 1 et 2, parfaitement stables thermiquement (ils peuvent être chauffés à 250°C sans décom-

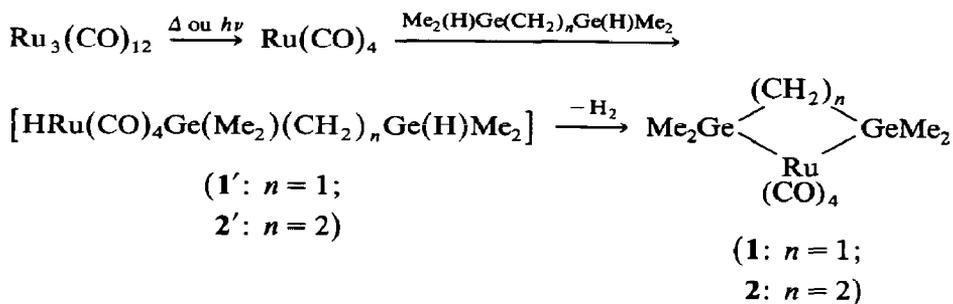


Schéma 1

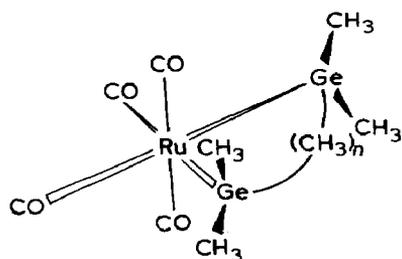


Tableau 1

Caractéristiques IR, RMN (^1H et ^{13}C) pour les composés 1 et 2

Composés	IR $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	RMN ^1H b (δ ppm)		RMN ^{13}C b (δ (ppm))			
		$\delta(\text{CH}_2)$	$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{CO}_{\text{ax}})$	$\delta(\text{CO}_{\text{eq}})$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\delta(\text{CH}_3)$
 (1)	2100(m), 2080(f), 2040(F), 2000(F)	1.64	0.66	201.55	193.26	25.42	5.46
 (2)	2080(m), 2060(f), 2020(F), 1990(F)	1.18	0.58	197.63	193.90	19.89	3.56

 a C_6H_6 (ν cm^{-1}). b C_6D_6 (δ ppm).

position), ont été caractérisés physicochimiquement par analyses IR, RMN (^1H et ^{13}C) et spectrométrie de masse (cf. Tableau 1).

L'analogie parfaite de tous les spectres avec ceux de la série des bis(diméthylgermyl)alcane fer tétracarbonyles permet de proposer pour les complexes 1 et 2 une même configuration géométrique correspondant au groupe de symétrie C_{2v} . Par rapport aux complexes homologues du fer on observe en IR un léger déplacement vers les hautes fréquences des 4 bandes CO observées tandis qu'en RMN du ^{13}C on note comme prévu [9–11] une diminution des déplacements des carbones des groupes carbonyles ainsi qu'une différenciation plus importante des CO axiaux et équatoriaux qui semble marquer une grande stabilité stéréochimique de ces dérivés. Les spectres de masse de 1 et 2 sont aussi caractéristiques de ce type de complexes polymétallés, ils présentent les pertes successives des groupes CO, des ponts $(\text{CH}_2)_n$, des substituants du germanium et finalement les clivages des liaisons Ge–Ru.

Bien que moins réactive que la liaison Ge–Fe, la liaison Ge–Ru est aisément clivée par divers réactifs électrophiles, nucléophiles ou radicalaires.

L'action des halogènes, des halogénures organiques saturés ou insaturés, organométalliques et minéraux se traduit toujours par la formation des dérivés dihalogénés du type $\text{Me}_2(\text{X})\text{Ge}(\text{CH}_2)_n\text{Ge}(\text{X})\text{Me}_2$ ($n = 1$ ou 2) à côté d'halogénures du ruthénium ou de nouveaux complexes ruthénium carbonyles (Schéma 2).

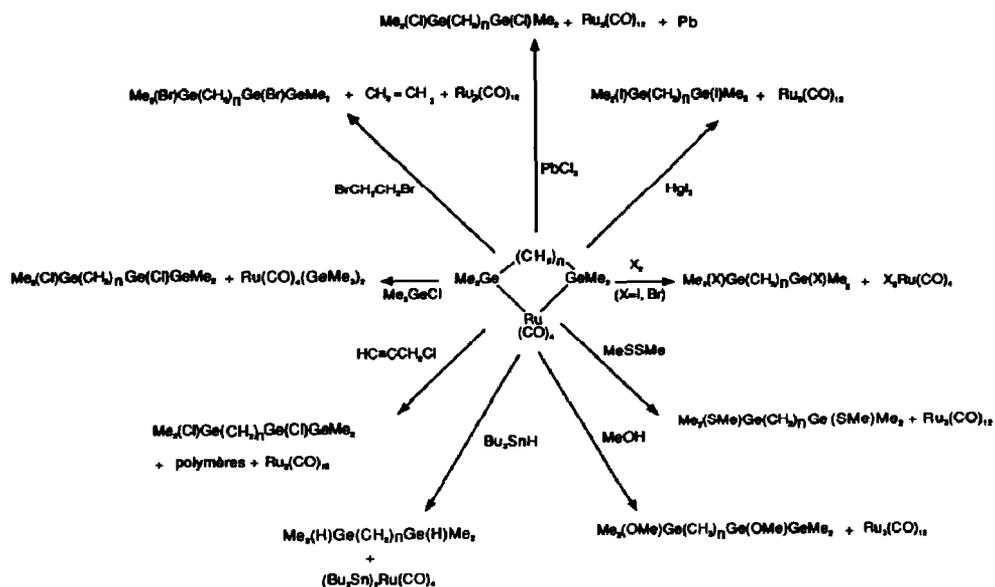


Schéma 2

Le méthanol et le diméthylsulfure réagissent de façon quasi-quantitative conduisant aux bis(diméthylméthoxygermyl)alcane et bis(diméthylméthylthiogermyl)alcane respectivement (Schéma 2).

Les alkylstannanes à hydrogène réducteur clivent également la liaison Ge–Ru permettant ainsi d'accéder aisément, à côté des hydrures $\text{Me}_2(\text{H})\text{Ge}(\text{CH}_2)_n\text{Ge}(\text{H})\text{Me}_2$, à des complexes étain–ruthénium carbonyles (Schéma 2).

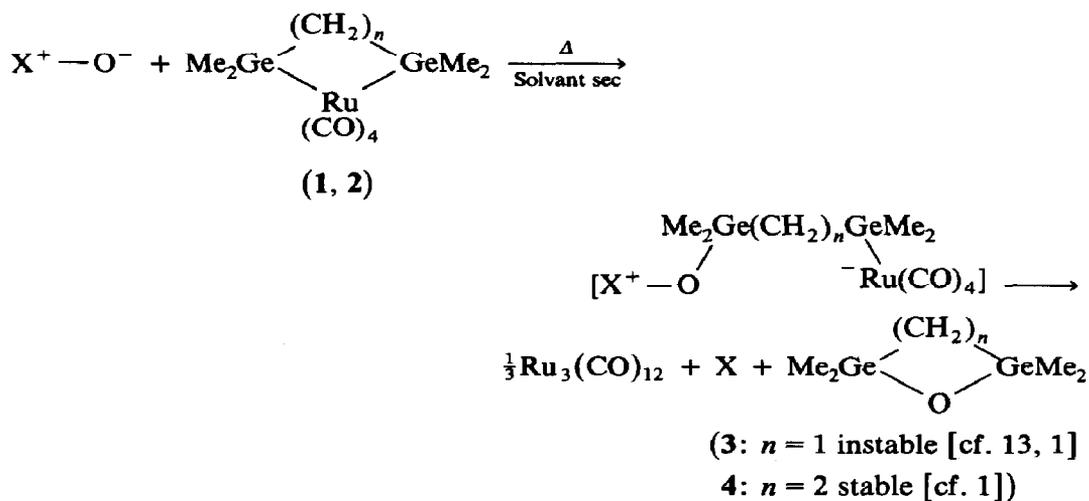


Schéma 3

Tableau 2

Conditions et rendements des réactions d'oxydations des composés 1 et 2

X-O	n = 1			n = 2		
	Solvent	Δ (°C)	Rdt. ^a (%)	Solvent	Δ (°C)	Rdt. (%)
HgO	C ₆ H ₆	100	56	C ₆ H ₆	140	56
C ₃ H ₅ NO	C ₆ H ₆	20	64	C ₆ H ₆	140	65
C ₆ H ₅ NO	C ₆ H ₆	100	62	C ₆ H ₆	140	82
Me ₂ SO	C ₆ H ₆	140	60	C ₆ H ₆	140	70

^a Rdt. en dimère de 3 (cf. réf. 1 et 13).

Toutes ces réactions qui correspondent à une attaque nucléophile préalable du germanium sont résumées par le Schéma 2.

L'oxyde mercurique, les oxydes d'amine, les sulfoxydes, le nitrosobenzène sont désoxygénés par les complexes 1 et 2 (Schéma 3). Les groupes carbonyles n'interviennent pas dans ces réactions de désoxygénation contrairement à ce que l'on observe avec les complexes carbonyles du fer ou de ses homologues ne présentant pas de liaison $T^M-^{14}M$ [12]. Un mécanisme faisant intervenir l'attaque nucléophile de l'oxygène de ces oxydes sur le métal 14 de 1 ou 2 permet d'expliquer ces réactions. Les rendements de ces réactions d'oxydations sont consignés dans le Tableau 2.

A l'inverse des bis(diméthylgermyl)alcane fer tétracarboxyles qui réagissent à température ambiante avec certaines phosphines, les bis(diméthylgermyl)alcane ruthénium tétracarboxyles ne subissent une réaction de monosubstitution avec ces phosphines que sous effet thermique (Schéma 4). Notons que les bis(diméthylgermyl)alcane ruthénium tricarbonyles substitués (5, 6 et 7) sont extrêmement sensibles à l'hydrolyse contrairement à 1 et 2.

Partie expérimentale

Les dérivés à liaison germanium-métal de transition 1 et 2 sont extrêmement sensibles à l'hydrolyse et à l'oxydation et doivent être manipulés sous rampe en atmosphère inerte (Argon).

Nous avons utilisé des solvants rigoureusement anhydres et dégazés. Les pourcentages relatifs des divers constituants d'un mélange ont été déterminés par mesure

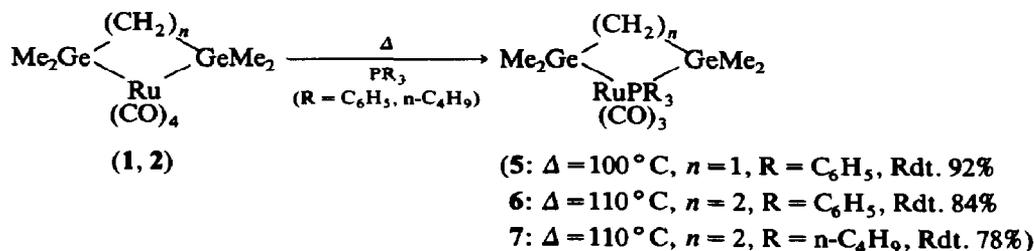


Schéma 4

des aires des pics chromatographiques et par comparaison avec celles d'un mélange étalon ainsi qu'à partir des intégrations des signaux de résonance magnétique nucléaire.

Les analyses chromatographiques en phase vapeur ont été réalisées sur chromatographe VARIAN 1400 (colonne SE 30).

Les spectres infra-rouge ont été effectués sur spectrographe Perkin Elmer 457.

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés sur spectromètres Varian T 60 et Varian EM 360 A, ceux de RMN ^{13}C sur spectromètre WP 60.

Toutes les valeurs des déplacements chimiques sont données par rapport au TMS pris comme référence interne.

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

Les spectres de masse ont été enregistrés sur appareil Varian MAT 311 (impact électronique, les échantillons ont été préparés dans des capillaires sous argon). Dans tous les cas, les allures des massifs des spectres de masse des germanes et polygermanes sont conformes avec les distributions isotopiques caractéristiques des dérivés germaniés [16].

Les analyses élémentaires ont été réalisées par le service central de microanalyse du CNRS.

Les irradiations UV ont été effectuées dans un appareillage de quartz à l'aide d'un réacteur photochimique lampe à mercure (λ 254 nm).

Bis(diméthylgermyl)méthane ruthénium tétracarbonyle, $\text{Me}_2\overline{\text{GeCH}_2\text{Ge}(\text{Me}_2)}\text{Ru}(\text{CO})_4$ (1)

3.80 g (17 mmol) de bis(diméthylgermyl)méthane [14,1] et 3.67 g (5.72 mmol) de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ sont placés dans un tube scellé, en solution dans 20 cm³ de benzène sec et dégazé. Le tube est maintenu à 80 °C pendant 2 h puis ramené à température ordinaire. L'avancement de la réaction a été suivi par CPV (disparition du bis(diméthylgermyl)méthane et formation de 1) et RMN ^1H . Après concentration de la solution sous 10 mmHg, la distillation sous pression réduite (1 mmHg) conduit à 5.40 g de liquide jaune de $\text{Me}_2\overline{\text{GeCH}_2\text{Ge}(\text{Me}_2)}\text{Ru}(\text{CO})_4$ (1, Rdt. 73%).

Eb. 124 °C/0.4 mmHg. RMN ^1H (C_6H_6): $\delta(\text{CH}_3)$ 0.66 ppm(s), $\delta(\text{CH}_2)$ 1.64 ppm(s) RMN ^{13}C (C_6D_6): $\delta(\text{CH}_3)$ 5.46 ppm (q, $^1J(\text{CH})$ 128 Hz), $\delta(\text{CH}_2)$ 25.42 ppm (t, $^1J(\text{CH})$ 128 Hz), $\delta(\text{CO}_{\text{eq}})$ 193.26 ppm, $\delta(\text{CO}_{\text{ax}})$ 201.55 ppm. IR (C_6H_6) $\nu(\text{CO})$ cm⁻¹: 2100 (m), 2080 (f), 2020 (F), 2000 (F) Spectre de masse: $m/e = 434 [M^+]$, 406 [$M - \text{CO}$]⁺, 378 [$M - 2\text{CO}$]⁺, 350 [$M - 3\text{CO}$]⁺, 322 [$M - 4\text{CO}$]⁺, 308 [$M - 4\text{CO} - \text{CH}_2$]⁺. Analyse: Trouvée: C, 23.88; H, 3.10. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Ge}_2\text{Ru}$ calc.: C, 24.98; H, 3.24%.

1,2-Bis(diméthylgermyl)éthane ruthénium tétracarbonyle, $\text{Me}_2\overline{\text{Ge}(\text{CH}_2)_2\text{GeMe}_2}\text{Ru}(\text{CO})_4$ (2)

Dans les mêmes conditions opératoires que précédemment, on chauffe à 110 °C un mélange de 4.70 g (20 mmol) de bis(diméthylgermyl)éthane [1] et 4.28 g (6.66 mmol) de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ dans 30 cm³ de C_6H_6 sec pendant 4 h. La distillation du mélange réactionnel conduit à 7.2 g de liquide jaune de $\text{Me}_2\overline{\text{Ge}(\text{CH}_2)_2\text{GeMe}_2}\text{Ru}(\text{CO})_4$ (2, Rdt. 80%).

Eb. 142 °C/0.3 mmHg. RMN ^1H (C_6H_6): $\delta(\text{CH}_3)$ 0.58 ppm (s), $\delta(\text{CH}_2)$ 1.18 ppm (s). RMN ^{13}C (C_6D_6): $\delta(\text{CH}_3)$ 3.56 ppm (q, $^1J(\text{CH})$ 128 Hz), $\delta(\text{CH}_2)$ 19.89

ppm (t, $^1J(\text{CH})$ 128 Hz), $\delta(\text{CO}_{\text{eq}})$ 193.90 ppm, $\delta(\text{CO}_{\text{ax}})$ 197.63 ppm. IR (C_6H_6) $\nu(\text{CO})$ cm^{-1} : 2080 (m), 2060 (f), 2020 (F), 2000 (F). Spectre de masse: m/e 448 [M^+], 420 [$M - \text{CO}$] $^+$, 392 [$M - 2\text{CO}$] $^+$, 364 [$M - 3\text{CO}$] $^+$, 308 [$M - 4\text{CO} - (\text{CH}_2\text{CH}_2)^+$] Analyse: Trouvée: C, 27.33; H, 3.76. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Ge}_2\text{Ru}$ calc.: C, 26.89; H, 3.59%.

Action des halogènes, halogénures minéraux, organiques et organométalliques

(a) Sur le bis(diméthylgermyl)méthane ruthénium tétracarbonyle. Les réactions entre le complexe **1** et les différents réactifs halogénés au sein du benzène sont effectuées en tube scellé sous atmosphère inerte à 80 °C (4 h). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 3.

(b) Sur le 1,2-bis(diméthylgermyl)éthane ruthénium tétracarbonyle. Les mélanges du composé **2** et des différents réactifs halogénés ont été maintenus au sein du benzène en tube scellé à 140 °C et sous argon pendant 12 h. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 4.

Dans tous les cas, après élimination des produits minéraux par filtration, les produits dihalogénés $\text{Me}_2(\text{X})\text{Ge}(\text{CH}_2)_n\text{Ge}(\text{X})\text{Me}_2$ ($n = 1$ ou 2) ont été isolés par recristallisation dans le minimum de pentane et concentration de la solution sous 10 mmHg. Les autres dérivés ont été détectés directement dans la solution benzénique par ^1H NMR, IR ou spectrométrie de masse.

Action du méthanol

(a) Sur le bis(diméthylgermyl)méthane ruthénium tétracarbonyle. Un échantillon de 0.05 g (1.50 mmol) de **1** est traité par un large excès de méthanol (0.48 g, 15

Tableau 3

Réaction du bis(diméthylgermyl)méthane ruthénium tétracarbonyle avec les halogènes et halogénures minéraux, organiques et organométalliques

Réactifs			Produits isolés	
Dérivé halogéné	g (mmol)	Composé 1 (g (mmol))	Structures [Réf.]	Rdt (%)
Me_3GeCl	0.46 (3.00)	0.65 (1.50)	$\text{Me}_2(\text{Cl})\text{GeCH}_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{Me}_2$ ^a + <i>cis</i> - $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{Ru}(\text{CO})_4$ ^b [13]	45 20
$\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	0.42 (2.22)	0.48 (1.11)	$\text{Me}_2(\text{Br})\text{GeCH}_2\text{Ge}(\text{Br})\text{Me}_2$ ^a + $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ + $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ^c	65
$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{Cl}$	0.17 (2.30)	0.50 (1.15)	$\text{Me}_2(\text{Cl})\text{GeCH}_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{Me}_2$ ^a + polymère + $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ^c	80
HgI_2	0.74 (1.62)	0.35 (0.81)	$\text{Me}_2(\text{I})\text{GeCH}_2\text{Ge}(\text{I})\text{Me}_2$ ^a + $\text{Hg} + \text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ^c	35
PbCl_2	0.77 (2.78)	0.60 (1.39)	$\text{Me}_2(\text{Cl})\text{GeCH}_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{Me}_2$ ^a + $\text{Pb} + \text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ^c	60
I_2	0.46 (1.80)	0.39 (0.90)	$\text{Me}_2(\text{I})\text{GeCH}_2\text{Ge}(\text{I})\text{Me}_2$ ^a + $\text{I}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$ ^c [14]	85
Br_2	0.36 (2.22)	0.48 (1.11)	$\text{Me}_2(\text{Br})\text{GeCH}_2\text{Ge}(\text{Br})\text{Me}_2$ ^a + $\text{Br}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$ ^c [14]	90
PhPCl_2	0.25 (1.39)	0.60 (1.39)	$\text{Me}_2(\text{Cl})\text{GeCH}_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{Me}_2$ ^a + $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_5 + \text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ^c	40

^a Identifié par GC (co-injection avec un échantillon authentique) et ^1H RMN. ^b Identifié par IR et ^1H RMN. ^c Identifié par IR.

Tableau 4

Réaction du 1,2-bis(diméthylgermyl)éthane ruthénium tétracarbonyle avec les halogènes et halogénures minéraux, organiques et organométalliques

Réactifs			Produits isolés	
Dérivé halogéné	g (mmol)	Composé 2 g (mmol)	Structures [Réf.]	Rdt. (%)
Me ₃ GeCl	0.58 (3.76)	0.84 (1.88)	Me ₂ (Cl)GeCH ₂ CH ₂ Ge(Cl)Me ₂ ^a + <i>cis</i> -(Me ₂ Ge) ₂ Ru(CO) ₄ ^b [13]	38 15
BrCH ₂ CH ₂ Br	0.36 (1.92)	0.43 (0.96)	Me ₂ (Br)GeCH ₂ CH ₂ Ge(Br)Me ₂ ^a + CH ₂ =CH ₂ + Ru ₃ (CO) ₁₂ ^c	60
HC≡CCH ₂ Cl	0.20 (2.68)	0.60 (1.34)	Me ₂ (Cl)GeCH ₂ CH ₂ Ge(Cl)Me ₂ ^a + polymère + Ru ₃ (CO) ₁₂ ^c	75
HgI ₂	1.05 (2.32)	0.52 (1.16)	Me ₂ (I)GeCH ₂ CH ₂ Ge(I)Me ₂ ^a + Hg + Ru ₃ (CO) ₁₂ ^c	40
PbCl ₂	0.43 (1.56)	0.35 (0.78)	Me ₂ (Cl)GeCH ₂ CH ₂ Ge(Cl)Me ₂ ^a + Pb + Ru ₃ (CO) ₁₂ ^c	73
I ₂	0.50 (1.96)	0.44 (0.98)	Me ₂ (I)GeCH ₂ CH ₂ Ge(I)Me ₂ ^a + I ₂ Ru(CO) ₄ ^c [14]	80
Br ₂	0.23 (1.44)	0.32 (0.72)	Me ₂ (Br)GeCH ₂ CH ₂ Ge(Br)Me ₂ ^a + Br ₂ Ru(CO) ₄ ^c [14]	94
PhPCl ₂	0.23 (1.27)	0.57 (1.27)	Me ₂ (Cl)GeCH ₂ CH ₂ Ge(Cl)Me ₂ ^a + (C ₆ H ₅ P) ₃ ^d + Ru ₃ (CO) ₁₂ ^c	47

^a Identifié par GC (coïnjection avec un échantillon authentique) et ¹H RMN. ^b Identifié par IR et ¹H RMN. ^c Identifié par IR. ^d Identifié par ³¹P RMN et MS.

mmol). La coloration jaune de la solution disparaît au bout de 6 h à 80 °C. L'avancement de la réaction a été suivie par CPV et RMN (disparition de **1** et apparition du produit de la réaction). Après filtration, de Ru₃(CO)₁₂ par addition d'un minimum de pentane, et concentration de la solution sous 20 mmHg, la distillation fractionnée conduit à l'obtention de bis(diméthylméthoxygermyl)méthane.

Eb. 95°/20 mmHg (Rdt. 85%). RMN ¹H (C₆H₆): δ(CH₃) 0.32 ppm(s), δ(CH₂) 0.45 ppm(s), δ(CH₂) 3.20 ppm(s). Analyse: Trouvée: C, 29.53; H, 7.02. C₇H₂₀O₂Ge₂ calc.: C, 29.87; H, 7.11%.

(b) Sur le 1,2-bis(diméthylgermyl)éthane ruthénium tétracarbonyle Dans les mêmes conditions opératoires que précédemment, un échantillon de 0.58 g (1.30 mmol) de **2** est traité par un excès de méthanol 0.42 g (13 mmol). La réaction est réalisée au sein du benzène à 140 °C pendant 6 h en tube scellé. Après filtration de Ru₃(CO)₁₂ par addition de pentane, la distillation de la phase organique sous pression réduite conduit au 1,2-bis(diméthylméthoxygermyl)éthane (Rdt. 78%). Eb. 112 °C/15 mmHg. RMN ¹H (C₆H₆): δ(CH₃) 0.35 ppm (s), δ(CH₂) 0.98 δ(OMe) 3.35 ppm (s). Analyse: Trouvée: C, 32.61; H, 7.56. C₈H₂₂O₂Ge₂ calc.: C, 32.52; H, 7.45%.

Action du diméthyldisulfure

(a) Sur le bis(diméthylgermyl)méthane ruthénium tétracarbonyle On traite une solution de 0.70 g (1.62 mmol) de **1** dans 5 cm³ de C₆H₅Me par 0.12 g (1.62 mmol) de MeSSMe. La réaction est réalisée en tube scellé à 100 °C pendant 2 h. Après concentration de la solution sous vide, on rajoute du pentane sec (20 ml) pour faire précipiter Ru₃(CO)₁₂. Le filtrat est concentré, et la distillation sous pression réduite

met en évidence la formation de bis(diméthylméthylthiogermyle) méthane. (Rdt. 66%)

Eb. 120 °C/15 mmHg. RMN ¹H (C₆H₆): δ(CH₃) 0.28 ppm (s), δ(CH₂) 0.65 ppm (s), δ(SMe) 1.85 ppm (s). Analyse: Trouvée: C, 26.44; H, 6.14. C₇H₂₀S₂Ge₂ calc.: C, 26.82; H, 6.39%.

(b) *Sur 1,2-bis(diméthylgermyl)éthane ruthénium tétracarbonyle.* Dans les mêmes conditions opératoires que précédemment, un échantillon de 0.52 g (1.16 mmol) de **2** en solution dans 5 cm³ de C₆H₆ sec est traité par 0.09 g (1.16 mmol) de MeSSMe. La réaction est réalisée en tube scellé à 140 °C pendant 8 h. On note la formation de bis(diméthylméthylthiogermyle)éthane (Rdt. 76%).

Eb = 132 °C/10 mmHg. RMN ¹H (C₆H₆): δ(CH₃) 0.20 ppm (s), δ(CH₂) 0.84 ppm (s), δ(CH₃S) 1.75 ppm (s). Analyse: Trouvée: C, 29.27; H, 6.62. C₈H₂₂S₂Ge₂ calc.: C, 29.33; H, 6.72%.

Action du n-tributylstannane, n-Bu₃SnH

(a) *Sur le bis(diméthylgermyl)méthane ruthénium tétracarbonyle.* 0.65 g (1.50 mmol) de **1** en solution dans 5 cm³ de C₆H₆ sec, est traité par 0.87 g (3 mmol) de Bu₃SnH. Le mélange est maintenu sous atmosphère d'argon 24 h à 20 °C en tube scellé. La distillation de la solution met en évidence la formation de bis(diméthylgermyl)méthane (Rdt. 55%), dont la structure a été identifiée par comparaison CPV et RMN avec un échantillon authentique, et de (Bu₃Sn)₂Ru(CO)₄ (Rdt. 22%) dont les caractéristiques physiques sont conformes à celles de la littérature [15].

(b) *Sur le 1,2-bis(diméthylgermyl)éthane ruthénium tétracarbonyle.* Dans les mêmes conditions opératoires que précédemment, un échantillon de 0.60 g (1.34 mmol) de **2** en solution dans 5 cm³ de C₆H₆ est traité par 0.78 g (2.68 mmol) de Bu₃SnH. Le mélange est maintenu en tube scellé pendant 10 h à 80 °C. Après distillation, les mêmes analyses mettent en évidence la formation de bis(diméthylgermyl)éthane Rdt. 46%) et de (Bu₃Sn)₂Ru(CO)₄ (Rdt. 16%) [15].

Réactions d'oxydation

(1) Action de l'oxyde de mercure, HgO

(a) *Sur le bis(diméthylgermyl)méthane ruthénium tétracarbonyle.* Un mélange équimoléculaire de **1** (0.65 g, 1.5 mmol) et d'oxyde de mercure (0.33 g, 1.5 mmol) est placé en tube scellé dans 5 cm³ de C₆H₆ sec et dégazé, et chauffé à 100 °C pendant 10 h. En fin de réaction, il y a apparition à côté d'un dépôt de mercure, de Ru₃(CO)₁₂ qui est éliminé par filtration. La distillation du mélange réactionnel sous pression réduite met en évidence la formation des hétérocycles déjà décrits [1,13] Me₂GeCH₂Ge(Me₂)OGe(Me₂)CH₂Ge(Me₂)O (**8**), Me₂GeOGe(Me₂)CH₂Ge(Me₂)CH₂ (**9**) et Me₂GeCH₂Ge(Me₂)OGe(Me₂)O (**10**) avec les pourcentages respectifs de 56, 11, et 30% à côté de traces de (Me₂GeO)₃ et Me₂GeCH₂Ge(Me₂)CH₂. Tous ces dérivés ont été identifiés par CPV et (ou) GC-MS par comparaison avec des échantillons authentiques [1,13].

(b) *Sur le 1,2-bis(diméthylgermyl)éthane ruthénium tétracarbonyle.* Un mélange équimoléculaire de **2** (0.40 g, 0.89 mmol) et d'oxyde de mercure (0.2 g, 0.89 mmol) est placé en tube scellé dans 5 cm³ de C₆H₆. Le mélange est chauffé à 140 °C pendant 10 h. Après élimination de Hg et filtration de Ru₃(CO)₁₂ qui précipite par addition de 20 ml de pentane sec, les analyses par CPV et RMN du filtrat montrent

la formation exclusive de $\text{Me}_2\overline{\text{Ge}(\text{CH}_2)_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{O}}$ (**4**, Rdt. 56%) dont la structure a été identifiée par comparaison CPV et RMN avec un échantillon authentique décrit dans la référence [1].

(2) Action de l'oxyde de pyridine $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$

(a) Sur le bis(diméthylgermyl)méthane ruthénium tétracarbonyle. Une solution de 0.78 g (1.80 mmol) de **1** dans 5 cm³ de C_6H_6 dégazé est ajoutée lentement à 0.17 g (1.80 mmol) d'oxyde de pyridine. La réaction est très exothermique à température ambiante et on observe un fort dégagement de monoxyde de carbone. Après filtration de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, les analyses de RMN ¹H, CPV et GC-MS du filtrat mettent en évidence la formation de **8**, **9**, et **10** en proportions respectives de 62, 9, et 28% à côté de traces de $\text{Me}_2\overline{\text{GeCH}_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{O}}$ (**3**), $(\text{Me}_2\text{GeO})_3$ et $\text{Me}_2\overline{\text{GeCH}_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{CH}_2}$ [1,13].

(b) Sur le 1,2-bis(diméthylgermyl)éthane ruthénium tétracarbonyle. Une solution de 0.50 g (1.11 mmol) de **2** dans 5 cm³ de C_6H_6 sec et dégazé est ajoutée à 0.11 g (1.11 mmol) d'oxyde de pyridine. Le mélange placé dans un tube scellé est chauffé 2 h à 140 °C. Après refroidissement de la solution, la distillation fractionnée conduit à 0.15 g de $\text{Me}_2\overline{\text{Ge}(\text{CH}_2)_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{O}}$ (Rdt. 65%) [1].

(3) Action du nitrosobenzène $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$

(a) Sur le bis(diméthylgermyl)méthane ruthénium tétracarbonyle A 0.38 g (1.17 mmol) de nitrosobenzène est ajouté à 0.74 g de **1** (1.71 mmol) dans 5 cm³ de C_6H_6 sec. Le mélange est chauffé en tube scellé sous argon pendant 4 h à 100 °C. A l'issue de la réaction on observe un fort dégagement de monoxyde de carbone. On ajoute à la solution 20 cm³ de pentane pour faire précipiter $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, le filtrat est concentré sous vide, et l'addition d'un minimum de pentane fait apparaitre un précipité qui séché sous 10 mmHg, se présente sous forme de cristaux rouges d'azobenzène. Les analyses CPV et RMN du filtrat mettent en évidence la formation de **8**, **9** et **10**, avec les pourcentages de 62, 8 et 27% respectivement à côté de traces de $(\text{Me}_2\text{GeO})_3$ et $\text{Me}_2\overline{\text{GeCH}_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{CH}_2}$ [1,13].

(b) Sur le 1,2-bis(diméthylgermyl)éthane ruthénium tétracarbonyle. Dans les mêmes conditions opératoires que précédemment, un échantillon de 0.31 g (1.43 mmol) de nitrosobenzène est ajouté 0.64 g (1.43 mmol) de **2** dans 5 cm³ de C_6H_6 sec. Le mélange est placé en tube scellé sous argon et maintenu à 140 °C pendant 48 h. Les mêmes analyses montrent, après filtration de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ et d'azobenzène, la formation de $\text{Me}_2\overline{\text{Ge}(\text{CH}_2)_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{O}}$ (Rdt. 82%) [1].

(4) Action du diméthylsulfoxyde, DMSO

(a) Sur le bis(diméthylgermyl)méthane ruthénium tétracarbonyle Un mélange équimoléculaire de **1** (1.26 g, 2.90 mmol) et de DMSO (0.23 g, 2.90 mmol) est placé en tube scellé dans 5 cm³ de C_6H_6 sec et dégazé. Le mélange est chauffé à 140 °C pendant 10 h. Après refroidissement de la solution et élimination de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. La distillation du mélange réactionnel sous pression réduite met en évidence la formation de **8**, **9** et **10** avec les pourcentages relatifs de 60, 9 et 27% respectivement à côté de traces de $(\text{Me}_2\text{GeO})_3$ et $\text{Me}_2\overline{\text{GeCH}_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{CH}_2}$. Tous ces dérivés ont été identifiés par CPV et (ou) GC-MS par comparaison avec des échantillons authentiques décrits dans [1] et [13].

(b) *Sur le 1,2-bis(diméthylgermyl)éthane ruthénium tétracarbonyle.* Un mélange équimoléculaire de **2** (1.16 g, 2.57 mmol) et de DMSO (0.20 g, 2.57 mmol) est placé en tube scellé dans 5 cm³ de C₆H₆. Le mélange est chauffé à 140 °C pendant 10 h. Après filtration de Ru₃(CO)₁₂ qui précipitent par addition de 20 ml de pentane sec, les analyses par CPV et RMN du filtrat montrent la formation exclusive de Me₂Ge(CH₂)₂Ge(Me₂)O (Rdt. 70%) [1].

Action des phosphines

(1) Action de la triphénylphosphine (C₆H₅)₃P

(a) *Sur le bis(diméthylgermyl)méthane ruthénium tétracarbonyle.* Un mélange de **1** (0.9 g, 2.08 mmol) dans 5 cm³ de benzène et de (C₆H₅)₃P (0.54 g, 2.08 mmol) en solution dans 5 cm³ de C₆H₆ est chauffé en tube scellé pendant 2 h à 100 °C. Après refroidissement de la solution à température ambiante, et concentration de la solution sous pression réduite, l'addition de 20 cm³ d'hexane sec fait apparaître un précipité qui séché sous vide (10 mmHg) se présente sous la forme de cristaux oranges Me₂GeCH₂GeMe₂Ru(CO)₃PPh₃ (**5**) (Rdt. 92%).

PF 49 °C. RMN ¹H (C₆D₆): δ(CH₃) 0.45 ppm (s), δ(CH₂) 0.98 ppm (s), δ(C₆H₅) 7.80–7.00 ppm (s). RMN ³¹P (C₆D₆): δ(³¹P) 35.62 ppm. IR (C₆H₆) ν(CO) cm⁻¹: 2080 (m), 2020 (f), 1990 (F). Spectre de masse: *m/e* 668 [*M*⁺], 640 [*M* – CO]⁺, 612 [*M* – 2CO]⁺, 584 [*M* – 3CO]⁺, 570 [*M* – 3CO – CH₂]⁺. Analyse: Trouvée: C, 47.34; H, 4.52. C₂₆H₂₉O₃PGe₂Ru calc.: C, 46.83; H, 4.35%.

(b) *Sur le 1,2-bis(diméthylgermyl)éthane ruthénium tétracarbonyle.* Dans les mêmes conditions opératoires que précédemment, un mélange de **2** (0.85 g, 1.90 mmol) en solution dans 5 cm³ de C₆H₆ anhydre et de (C₆H₅)₃P (0.50 g, 1.90 mmol) en solution dans 5 cm³ de C₆H₆ est chauffé en tube scellé pendant 6 h à 110 °C. Après refroidissement de la solution à température ambiante, et concentration de la solution sous pression réduite, l'addition de 10 cm³ d'hexane sec fait apparaître un précipité de **6** qui séché sous vide (10 mmHg) se présente sous la forme de cristaux oranges Me₂Ge(CH₂)₂GeMe₂Ru(CO)₃PPh₃ (**6**) (Rdt. 84%).

PF 63 °C. RMN ¹H (C₆H₆): δ(CH₃) 0.40 ppm(s); δ(CH₂) 0.82 ppm(s), δ(C₆H₅) 7.60–6.80 ppm(m). RMN ³¹P (C₆D₆): δ(³¹P) 33.49 ppm. IR (C₆H₆) ν(CO) cm⁻¹: 2080 (m), 2020 (F), 1980 (F). Spectre de masse: *m/e* 682 [*M*⁺], 654 [*M* – CO]⁺, 626 [*M* – CO]⁺, 598 [*M* – 3CO]⁺, 570 [*M* – 3CO – (CH₂)₂]⁺, [*M* – 3CO – (CH₂)₂PPh₃]⁺. Analyse: Trouvée; C, 48.14; H, 4.88. C₂₇H₃₁O₃PGe₂Ru calc.: C, 47.63; H, 4.56%.

(2) Action de la *n*-tributylphosphine sur le 1,2-bis(diméthylgermyl)éthane ruthénium tétracarbonyle

Dans les mêmes conditions opératoires que précédemment, un mélange de **2** (0.95 g, 2.12 mol) dans 5 cm³ de C₆H₆ et de *n*-Bu₃P (0.43 g, 2.12 mmol) dans 5 cm³ de C₆H₆ est chauffé en tube scellé pendant 2 h à 110 °C. A l'issue de la réaction on observe un fort dégagement de monoxyde de carbone. On ajoute à la solution 20 cm³ de pentane pour faire précipiter le dérivé **7** qui, séché sous 10 mmHg, se présente sous forme de cristaux oranges de structure Me₂Ge(CH₂)₂GeMe₂Ru(CO)₃P(*n*-Bu)₃ (**7**) (Rdt. 78%).

(PF 54 °C) RMN ¹H (C₆H₆): δ(CH₂(*n*-Bu)) 0.80–1.85 ppm (m), δ(CH₃) 0.64 ppm (s). RMN ³¹P: δ(³¹P) 10.29 ppm. IR (C₆H₆) ν(CO) cm⁻¹: 2030 (m), 2000 (F),

1960 (F). Spectre de masse: m/e 622 [M^+], 594 [$M - CO$] $^+$, 566 [$M - 2CO$] $^+$, 538 [$M - 3CO$] $^+$, [$M - 3CO - CH_2$] $^+$, [$M - 3CO - CH_2 - P(nBu_3)$] $^+$. Analyse: Trouvée: C, 41.15; H, 7.17. $C_{21}H_{43}O_3PGe_2Ru$ calc.: C, 40.62; H, 6.93%.

Bibliographie

- 1 J. Barrau, N. Ben Hamida, A. Agrebi, J. Satgé, *Organometallics*, 8 (1989) 1585.
- 2 J. Barrau, N. Ben Hamida, A. Agrebi, J. Satgé, *Inorg. Chem.*, sous presse.
- 3 J. Barrau, N. Ben Hamida, J. Satgé, *J. Organomet. Chem.*, 387 (1990) 65.
- 4 L. Vancea, W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 511.
- 5 W. Fink, *Helv. Chim. Acta*, 59 (1976) 606.
- 6 J. Greene, M.D. Curtis, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 2324.
- 7 E.H. Brooks, R.J. Cross, *Organomet. Chem. Rev. A*, 6 (1970) 227.
- 8 R.K. Pomeroy, *J. Organomet. Chem.*, 177 (1979) C27.
- 9 C.O. Quicksall, T.G. Spiro, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 2363; T.G. Spiro, *Prog. Inorg. Chem.*, 11 (1970) 17.
- 10 S.A. Fieldhouse, B.W. Fullam, G.W. Neilson, M.C.R. Symons, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 567.
- 11 L. Vancea, R.K. Pomeroy, W.A.G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1408
- 12 D. Astruc, dans F.R. Hartley (Ed.), *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, Vol. 4, Chapter 7, p. 709 et références citées. 1987, John Wiley & Sons Ltd., Chichester.
- 13 J. Barrau, N. Ben Hamida, A. Agrebi, J. Satgé, *Organometallics*, 6 (1987) 659.
- 14 J. Barrau, N. Ben Hamida, J. Satgé, *J. Organomet. Chem.*, 282 (1985) 315
- 15 J.D. Cotton, S.A.R. Knox, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 2758.
- 16 A. Carrick, F. Glockling, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 623.