

JOM 23170

Complexes du fer hydro-digermaniés: $[R_2HGeGeR_2Fe(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2]$ (R = Et, Ph) — étude photolytique

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

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

M. Soufiaoui

Laboratoire de Chimie de Cycloaddition, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Mohamed V, Rabat (Morocco)

N. Knouzi

Laboratoire de Chimie Bioorganique, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Chouaib Doukkali, El Jadida (Morocco)

(Reçu le 24 juin 1992)

Abstract

The new complexes $[R_2HGeGeR_2Fe(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2]$ (R = Et or Ph) were prepared by a substitution reaction from the corresponding arylhalohydrodigermanes and the iron salt. Their characterization by IR, 1H and ^{13}C NMR and mass spectroscopy is reported. Photolysis of each complex affords transient monohydrogermyl complexes $[R_2HGeFe(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2]$ and dialkylgermylenes which are trapped by 3,5-di-tert-butylorthoquinone and dimethyldisulphide with correct yields. These photolytic reactions are not affected by radical initiators like peroxide.

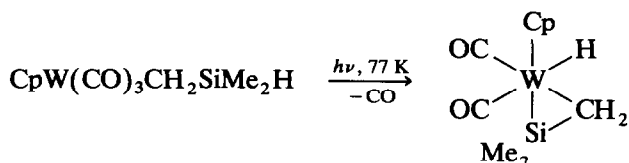
Résumé

De nouveaux complexes du fer hydrodigermaniés $[R_2HGeGeR_2Fe(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2]$ (R = Et, Ph) ont été préparés par réactions de substitution à partir des arylhydrohalogénéodigermanes correspondants. Ils ont été parfaitement caractérisés par IR, RMN (1H et ^{13}C) et spectrométrie de masse. Leur étude photochimique a été réalisée. Elle conduit à la formation transitoire de complexes monohydrogermaniés $[R_2HGeFe(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2]$ avec expulsion de germylène. Les dialkylgermylènes ont été caractérisés par réaction de cycloaddition avec la 3,5-di-tert-butylorthoquinone et par réaction d'insertion dans le diméthylsulfure. Ces réactions de photolyse ne sont pas affectées par la présence d'initiateurs radicalaires comme le peroxyde de tertiobutyle.

1. Introduction

Nous avons décrit récemment la synthèse et la réactivité de complexes du fer hydrogermaniés [1]. Il paraissait intéressant de compléter cette série par la préparation de complexes hydrodigermaniés et d'étudier leur stabilité sous UV. En effet, il a été montré dans la littérature [2] que l'irradiation à basse température d'organohydrosilylcomplexes permettait de réaliser des réactions de cyclisation par départ de

groupe carbonyle suivi d'une réaction d'insertion du métal de transition dans la liaison $\geq Si-H$:



Nous avons tenté de réaliser ce même type de réaction à partir de nos complexes hydrogermaniés qui pourraient nous conduire à des entités digermènes stabilisées par un métal de transition.

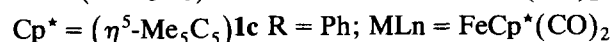
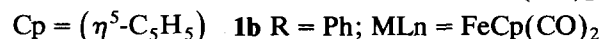
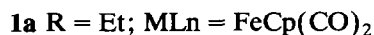
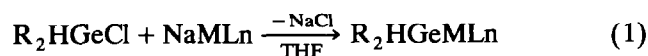
Correspondence to: Prof. J. Satgé.

TABLEAU 1. Données spectroscopiques des complexes

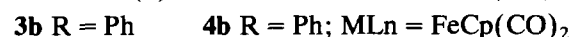
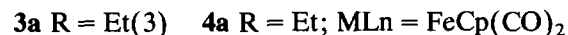
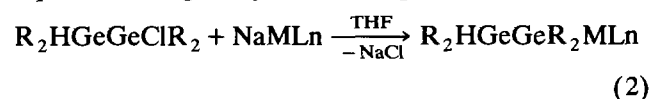
n°	Produits	RMN ¹ H (C ₆ D ₆) (ppm)	RMN ¹³ C (solvant) (ppm)	IR (Nujol) (cm ⁻¹)
1a	Et ₂ HGeFe(η ⁵ -C ₅ H ₅)(CO) ₂	1,22 (m, Et ₂ Ge); 4,12 (s, C ₅ H ₅); 4,26 (s, GeH)	11,99 (CH ₂); 12,33 (CH ₃); 82,72 (C ₅ H ₅); 215,92 (CO) (C ₆ D ₆)	ν(GeH); ν(CO): 1992; 1935 (pur)
1c	Ph ₂ HGeFe(η ⁵ -C ₅ (CH ₃) ₃)(CO) ₂	1,41 (s, CH ₃); 5,33 (s, GeH); 7,15-8,10 (m, C ₆ H ₅)	9,74 (CH ₃); 94,73 (C ₆ Me ₃); 127,49, 127,67, 134,85, 144,91 (C ₆ H ₅); 217,22 (CO) (CDCl ₃)	ν(GeH); ν(CO): 1982; 1934
2	Ph ₂ HGeW(η ⁵ -C ₅ H ₅)(CO) ₃	4,47 (s, C ₅ H ₅); 5,77 (s, GeH); 7,10-7,80 (m, C ₆ H ₅)	90,16 (C ₅ H ₅); 128,15, 128,56, 134,75, 141,68 (C ₆ H ₅); 214,84 (CO) (CDCl ₃)	ν(GeH); ν(CO): 2000; 1927; 1883
4a	Et ₂ HGeGeEt ₂ Fe(η ⁵ -C ₅ H ₅)(CO) ₂	1,24 (m, Et ₂ Ge); 3,94 (s, GeH); 4,22 (s, C ₅ H ₅)	11,85 (CH ₃); 12,88 (CH ₂); 82,95 (C ₅ H ₅); 215,87 (CO) (CDCl ₃)	ν(GeH); ν(CO): 1992; 1941 (pur)
4b	Ph ₂ HGeGePh ₂ Fe(η ⁵ -C ₅ H ₅)(CO) ₂	4,04 (s, C ₅ H ₅); 5,82 (s, GeH); 6,75-8,00 (m, C ₆ H ₅)	83,90 (C ₅ H ₅); 128,02, 128,30, 135,08, 135,75, 138,42, 144,96 (C ₆ H ₅); 215,08 (CO) (CDCl ₃)	ν(GeH); ν(CO): 1995; 1938
5	Ph ₂ HGeGePh ₂ W(η ⁵ -C ₅ H ₅)(CO) ₃	4,45 (s, C ₅ H ₅); 5,87 (s, GeH); 6,90-7,78 (m, C ₆ H ₅)	89,88 (C ₅ H ₅); 128,40, 128,62, 128,85, 134,16, 135,85, 136,11, 138,66, 143,32 (C ₆ H ₅); 215,60 (CO) (C ₆ D ₆)	ν(GeH); ν(CO): 2022; 2004; 1934; 1885
7a	Et ₂ (CH ₃ S)GeFe(η ⁵ -C ₅ H ₅)(CO) ₂	1,26 (m, Et ₂ Ge); 2,05 (s, SCH ₃); 4,21 (s, C ₅ H ₅)	10,16 (CH ₃); 10,83 (SCH ₃); 16,23 (CH ₂); 83,89 (C ₅ H ₅); 214,79 (CO) (CDCl ₃)	ν(CO): 1992; 1938 (pur)
7b	Ph ₂ (CH ₃ S)GeFe(η ⁵ -C ₅ H ₅)(CO) ₂	1,95 (s, SCH ₃); 4,09 (s, C ₅ H ₅); 7,02-8,00 (C ₆ H ₅)	12,58 (SCH ₃); 84,35 (C ₅ H ₅); 128,19, 128,50, 133,74, 143,75 (C ₆ H ₅); 214,34 (CO) (CDCl ₃)	ν(CO): 1989; 1941

2. Résultats et discussion

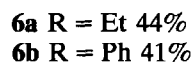
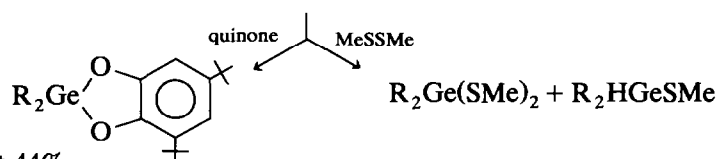
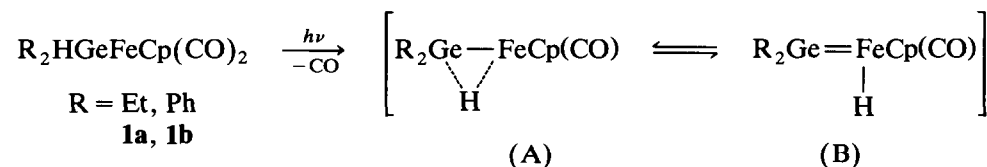
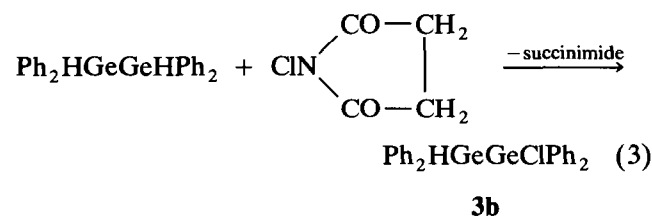
Les hydrogermylcomplexes ont été préparés par action des sels de métaux de transition sur les organohydrochlorogermanes correspondants (éqn. (1)).



Dans le cas des hydrodigermylcomplexes, la meilleure méthode de préparation est également celle à partir des organohydrochlorodigermanes.



Les halogénohydrodigermanes **3a** et **3b** ont été obtenus par réaction de chloration partielle par CCl_4 ($\text{R} = \text{Et}$ [3]) ou par le *N*-chlorosuccinimide des dihydrodigermanes correspondants.



Tous ces nouveaux complexes peuvent être manipulés rapidement à l'air. Ils ont pu être isolés à l'état pur après une chromatographie sur colonne de silice puis distillation ou recristallisation. Ils sont également stables thermiquement en solution dans le THF ou le benzène. Par contre, ils se décomposent lentement dans des solvants chlorés. Leurs caractéristiques physicochimiques (RMN ^1H et ^{13}C , IR) sont rassemblées dans le Tableau 1.

L'étude photolytique a été réalisée en tube RMN en quartz sous argon. L'avancement de la réaction est suivie en RMN du ^1H et en CPV.

2.1. Photolyse des complexes $R_2HGeMLn$ (1a-c et 2)

Ces organohydrogermylcomplexes paraissent relativement stables sous UV. Ce n'est qu'après 45 min d'irradiation qu'on observe l'apparition de signaux $\delta\text{FeH} = -11,73$ ppm et $-10,22$ ppm à partir des complexes **1a** et **1b**. Ces signaux disparaissent au cours d'une irradiation prolongée (1h 30). On note également la formation partielle du dimère $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ due vraisemblablement au clivage de la liaison germanium-métal de transition. Signalons que lorsque le substituant porté par l'atome de germanium est un groupement éthyle (**1a**), la réaction de photolyse est beaucoup plus lente (68% de complexe **1a** résiduel après 3h 30 d'irradiation).

Dans le cas du complexe **2**, la disparition progressive du signal δGeH du complexe de départ s'accompagne également de l'apparition d'un signal transitoire $\delta\text{WH} = -7,21$ ppm.

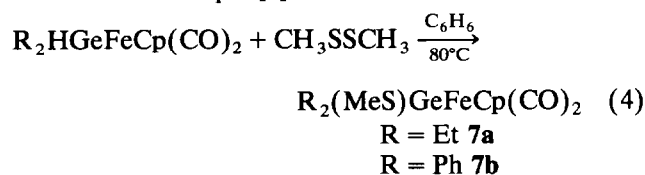
Ces résultats peuvent s'expliquer par le mécanisme d' α -élimination décrit dans le Schéma 1.

La première étape de la réaction consiste en un départ de carbonyle donnant un complexe à 16

électrons qui peut se réarranger en la forme germylène complexée (B). Sous irradiation prolongée, ce complexe intermédiaire (B) se décompose et conduit à la formation de polygermylènes et de complexes du fer. Nous avons pu vérifier cette expulsion de germylène en piégeant *in-situ* cette espèce divalente. A cette fin, nous avons réalisé la réaction de photolyse en présence de 3,5-di-tert-butyl orthoquinone qui s'était révélée un excellent réactif de caractérisation de ces espèces [4]. Nous avons effectivement obtenu les germadiolannes (**6a** ou **6b**) avec des rendements convenables (cf. Schéma 1).

Par contre, lorsque nous utilisons le diméthyldisulfure [5] qui, sous UV constitue une source de radicaux $\text{CH}_3\text{S}\cdot$, nous observons la formation du thiol hydrogermanié dû à un clivage de la liaison germanium-fer du complexe initial (**1a** ou **1b**) par les radicaux soufrés. La formation de $\text{R}_2\text{Ge}(\text{SMe})_2$ correspondant au piégeage du germylène reste cependant prépondérante.

Dans aucun cas, nous n'avons pu mettre en évidence les (méthylthio)germylcomplexes (**7a** et **7b**) qui auraient pu se former par action directe du diméthyldisulfure sur la liaison germanium-hydrogène. Les complexes (**7a** et **7b**) ont pu être synthétisés par réaction de thioalcoylation de la liaison germanium-hydrogène sous effet thermique [6].



L'étude de la photolyse (UV) de ces complexes **7a** et **7b** a été également réalisée. Elle montre un taux de

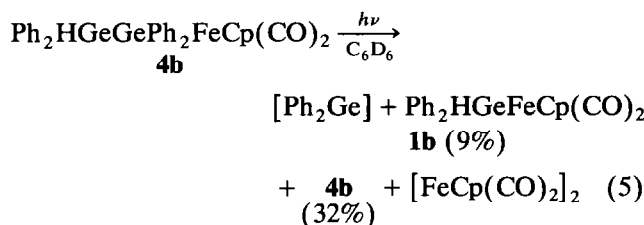
décomposition moyen pour les temps d'irradiation utilisés.

Les pourcentages des différents produits obtenus au cours de ces réactions de photolyse sont indiqués dans le Tableau 2.

Le même type de décomposition photolytique a été observé à partir des complexes $\text{Ph}_2\text{HGeWCp}(\text{CO})_3$ (**2**) et $\text{Ph}_2\text{HGeFeCp}^*(\text{CO})_2$ (**1c**). La nature du métal de transition ou la nature des ligandes semblent peu influencer le déroulement de cette réaction.

2.2. Photolyse des complexes hydrodigermaniés $\text{R}_2\text{HGe}(\text{R}_2)\text{FeCp}(\text{CO})_2$ (**4a**, **4b** et **5**)

Les réactions de transfert photo-induit d'un hydrogène en β , sur le métal de transition paraissant plus favorables [2] nous avons étendu ces réactions de photolyse à nos complexes digermaniés. Les complexes hydrodigermaniés paraissent relativement stables sous irradiation. Après 1 h 30 d'irradiation, il reste environ 61% de complexe initial inchangé (**4b**). Une faible quantité de complexe monogermanié **1b** a pu être cependant mise en évidence après 2 h 30 sous UV.



En RMN du ^1H , nous avons observé l'apparition d'un signal transitoire $\delta\text{FeH} = -10,04$ ppm de faible intensité. Contrairement au cas du silicium [2], la migration d'un hydrogène du germanium vers l'atome de fer, suivie d'une réaction de cyclisation paraît moins

TABLEAU 2. Photolyse des complexes hydrogermaniés en présence de divers réactifs

Complexes (mmole)	Réactifs (mmole)	Durée (h ν) (h)	Produits germaniés formés ^a
1a	(0.30)	sans	1a (68%), Et_2GeH_2 (< 5%)
	(0.08)	quinone (0.07)	1a (37%), 6a (44%)
	(0.22)	MeSSMe (0.22)	1a (10%), $\text{Et}_2\text{Ge}(\text{SMe})_2$ (68%), 7a (< 5%)
	(0.27)	sans	1b (14%), Ph_2GeH_2 (18%)
1b	(0.06)	quinone (0.05)	1b (7%), Ph_2GeH_2 (13%), 6b (38%)
	(0.13)	quinone (0.10)	1b (10%), Ph_2GeH_2 (6%), 6b (41%)
	(0.16)	et ^t Bu ₂ O ₂ ^c MeSSMe (0.16)	1b (< 5%), Ph_2GeH_2 (8%), Ph_2HGeSMe (16%), $\text{Ph}_2\text{Ge}(\text{SMe})_2$ (45%)
1c	(0.05)	quinone (0.05)	1c (13%), Ph_2GeH_2 (< 5%), 6b (47%)
	(0.07)	MeSSMe (0.07)	1c (13%), Ph_2GeH_2 (4%), Ph_2HGeSMe (58%) $\text{Ph}_2\text{Ge}(\text{SMe})_2$ (29%)
2	(0.07)	sans	2 (43%)

Quinone = 3,5-di-tert-butyl orthoquinone. ^a Ces réactions s'accompagnent toujours de la formation de polygermanes difficiles à identifier. ^b Peu d'évolution sous irradiation prolongée. ^c ^tBu₂O₂ est utilisé en quantités catalytiques.

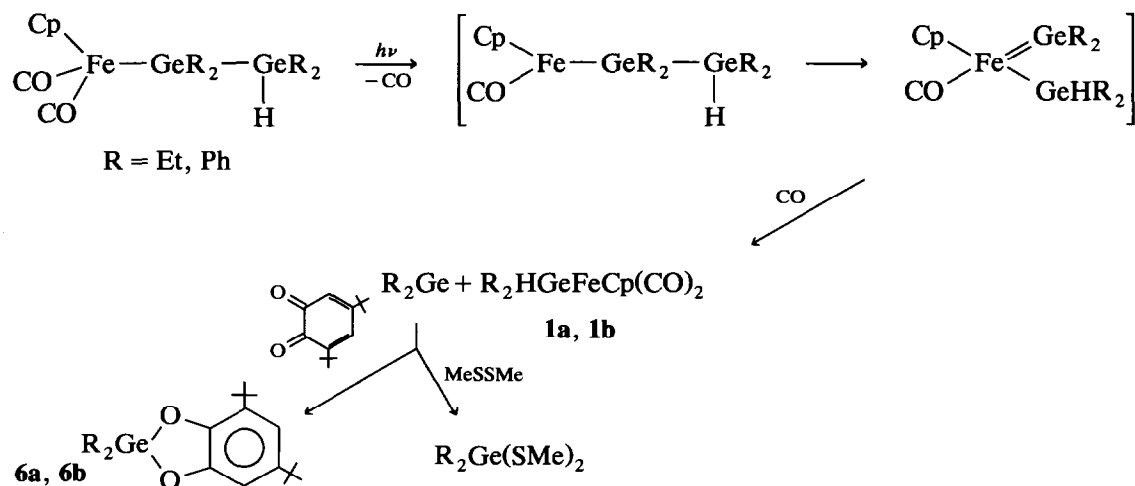


Schéma 2

TABLEAU 3. Photolyse des complexes hydrodigermaniés en présence de divers réactifs

Complexes (mmole)	Réactifs (mmole)	Durée (h ν) (h)	Produits germaniés formés ^a
4a	(0.40)	quinone (0.36)	4a (18%), 1a (19%), 6a (83%)
	(0.11)	MeSSMe (0.20)	4a (14%), 1a (< 5%), Et ₂ Ge(SMe) ₂ (31%), Et ₂ (MeS)GeGe(MeS)Et ₂ (30%)
4b	(0.14)	quinone (0.14)	4b (32%), 6b (76%)
	(0.11)	quinone (0.11) + ^t Bu ₂ O ₂ ^b	4b (16%), 6b (71%)
	(0.17)	MeSSMe (0.17)	4b (< 5%), 1b (< 5%), Ph ₂ Ge(SMe) ₂ (30%) Ph ₂ (MeS)GeGe(SMe)Ph ₂ (34%)
5	(0.03)	quinone (0.03)	5 (5%), 2 (11%), 6b (37%)
	(0.06)	MeSSMe (0.08)	5 (traces), 6b (45%)
			Ph ₂ Ge(SMe) ₂ (38%), Ph ₂ HGeSMe (< 5%), Ph ₂ (MeS)GeGe(SMe)Ph ₂ (21%)
			Ph ₂ Ge(SMe) ₂ (61%), Ph ₂ (MeS)GeGe(SMe)Ph ₂ (17%)

Quinone = 3,5-di-tert-butyl orthoquinone. ^a Ces réactions s'accompagnent toujours de la formation de polygermanes difficiles à identifier.

^b ^tBu₂O₂ est utilisé en quantités catalytiques.

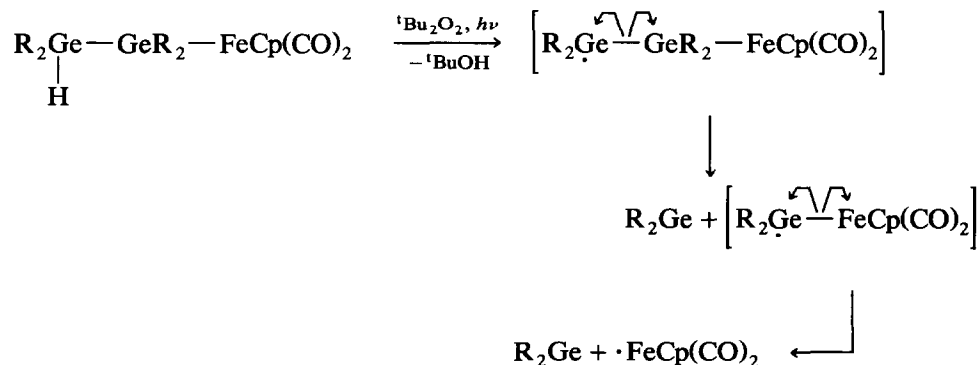


Schéma 3

favorable. Ces résultats montrent en fait que le réarrangement semble s'effectuer au niveau de la liaison germanium-germanium avec expulsion de germylène. De tels mécanismes ont déjà été postulés dans la littérature dans le cas de complexes siliciés [7-10] ou digermaniés [11] mais l'espèce divalente intermédiaire n'avait pu être caractérisée.

Comme précédemment (cas des complexes mono-germaniés **1a** et **1b**), l'élimination d'un carbonyle conduirait à un complexe à 16 électrons intermédiaire qui se réarrangerait donnant un complexe à ligande germylène instable. Sa décomposition s'accompagne d'une expulsion de germylène qui a été caractérisé par réaction de cycloaddition sur la 3,5-di-tert-butyl ortho-quinone et par réaction d'insertion dans le diméthyl-disulfure.

La présence de complexe hydrogermanié (**1b**, Tableau 3) ainsi que le piégeage du germylène R_2Ge intermédiaire avec des rendements convenables semblent en faveur d'un tel mécanisme.

On peut cependant envisager un autre mécanisme d'expulsion de germylène de ces complexes digermaniés à partir du clivage radicalaire de la liaison germanium-hydrogène. En effet, nous avons montré dans des travaux antérieurs [3] que des hydrodigermanes pouvaient donner des réactions d' α -élimination monoélectronique accompagnées d'expulsion de germylène, ces réactions étant généralement initiées par des peroxydes (Schéma 3).

Lorsque la réaction photolytique est effectuée en présence de peroxyde de tertio-butyle, le pourcentage de germadioxolanne obtenu varie peu (Tableau 2). Par contre, la disparition du complexe de départ est plus rapide. Le mécanisme, prépondérant reste donc celui décrit dans le Schéma 2.

Ces premiers résultats ont montré que la photolyse de complexes hydrodigermaniés conduit essentiellement à une réaction d'expulsion de germylène que nous avons pu caractériser chimiquement (réaction de cycloaddition sur une quinone et réaction d'insertion dans le diméthyl-disulfure). La réaction de transfert photo-induit de l'atome d'hydrogène en β , sur le métal de transition ne se produisant que de façon minoritaire.

3. Partie expérimentale

Tous les dérivés à liaison germanium-métal sont sensibles à l'hydrolyse et à l'oxydation 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 et HP 5890 (colonne SE30, réfère-

nce interne Bu_4Ge ; température initiale, 40°C; température finale, 280°C; vitesse, 20°C min^{-1} ; température injecteur, 280°C; température détecteur, 280°C); RMN 1H Varian EM 360 A à 60 MHz et Bruker AC 80, RMN ^{13}C Bruker AC 200; IR Perkin-Elmer 1600 série FT IR. Les spectres de masse ont été enregistrés sur spectromètre Nermag R10-10 (impact électronique ou ionisation chimique). Les points de fusion ont été mesurés à l'aide d'un microscope à platine chauffante Reichert. Les analyses élémentaires ont été réalisées par le service de Microanalyse du CNRS et l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse.

3.1. Préparation de $Et_2HGeFeCp(CO)_2$ (**1a**)

Un mélange de 0,94 g (5,6 mmoles) de Et_2GeHCl en solution dans 40 cm^3 de THF et de $Na[FeCp(CO)_2]$ [12] (5,6 mmoles), en solution dans 40 cm^3 de THF, est abandonné sous forte agitation pendant 12 h.

Après évaporation du solvant sous pression réduite, le résidu est extrait par 100 cm^3 d'éther puis filtré sur célite. Le filtrat est concentré jusqu'à 10 cm^3 puis placé sur une colonne en silice (éluant: éther/hexane: 20/80).

La première fraction rouge est collectée. Après évaporation du solvant puis distillation du résidu, le complexe **1a** est isolé sous forme d'huile rouge (cf. Tableau 1).

$Et_2HGeFeCp(CO)_2$ (**1a**): 0,54 g (Rdt. = 31%), Eb. = 70-80°C/0,3 mmHg. Analyse: Calc. C, 42,77; H, 5,18 ($C_{11}H_{16}O_2GeFe$). Tr.: C, 42,76; H, 5,23%.

3.2. Préparation de $Ph_2HGeFeCp^*(CO)_2$ (**1c**)

A l'amalgame Na/Hg sont ajoutés 1,36 g (2,80 mmoles) de $[FeCp^*(CO)_2]_2$ [13] en solution dans 100 cm^3 de THF. Le mélange est abandonné pendant 24 h sous agitation. 1,47 g (5,60 mmoles) de Ph_2GeHCl en solution dans 40 cm^3 de THF, sont ajoutés à la solution de $Na[FeCp^*(CO)_2]$ [13]. Après 15 h sous forte agitation magnétique, le solvant est évaporé. Le résidu obtenu est extrait par un mélange d'éther/hexane (40/60) puis filtré sur célite. Le filtrat est concentré jusqu'à 10 cm^3 puis placé sur une colonne en silice (éluant éther/hexane: 40/60). La fraction jaune-orange est collectée.

Après évaporation du solvant et recristallisation dans un mélange éther/pentane (à -30°C), le complexe **1c** est isolé sous forme de cristaux jaunes (cf. Tableau 1).

$Ph_2HGeFeCp^*(CO)_2$ (**1c**) 1,17 g (Rdt. = 44%); P.F. = 105-110°C; masse: $[M-1]^+$: m/e 475; $[M-CO]^+$: m/e 448; $[M-2CO]^+$: m/e 420. Analyse: Calc. C, 60,70; H, 5,48 ($C_{24}H_{26}O_2GeFe$). Tr.: C, 60,55; H, 5,43%.

3.3. Préparation de $\text{Ph}_2\text{HGeWCp}(\text{CO})_3$ (**2**)

A 2 mmoles de $\text{Na}[\text{WCp}(\text{CO})_3]$ [14] en solution dans 20 cm³ de diglyme (à 80°C), sont ajoutés 0,53 g (2,00 mmoles) de Ph_2GeHCl . Le mélange réactionnel est abandonné pendant 18 h à température ambiante.

Le résidu obtenu après évaporation du solvant, est dissout dans 10 cm³ d'un mélange CH_2Cl_2 /hexane (40/60) puis placé sur une colonne en silice (éluant: CH_2Cl_2 /hexane: 40/60). La fraction jaune est collectée. Après évaporation du solvant puis recristallisation dans un mélange d'éther/pentane (20/80) à -30°C, le complexe **2** est isolé sous forme de cristaux jaunes après décantation puis séchage sous pression réduite (cf. Tableau 1).

$\text{Ph}_2\text{HGeWCp}(\text{CO})_3$ (**2**): 0,63 g (Rdt. = 56%); P.F. = 120–125°C. Masse: $[\text{M}]^+$: *m/e* 560; $[\text{M} - \text{CO}]^+$: *m/e* 532; $[\text{M} - 3\text{CO}]^+$: *m/e* 476. Analyse: Calc. C, 42,82; H, 2,85 ($\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{GeFe}$). Tr.: C, 42,50; H, 2,79%.

3.4. Préparation de $\text{R}_2\text{HGeGeR}_2\text{FeCp}(\text{CO})_2$ (R = Et (**4a**), Ph (**4b**))

A 40 cm³ d'une solution de $\text{Na}[\text{FeCp}(\text{CO})_2]$ [12] dans du THF, sont ajoutés (5,6 mmoles) de $\text{R}_2\text{HGeGeR}_2\text{Cl}$ en solution dans 30 cm³ de THF.

Après 48 h d'agitation magnétique à température ambiante, évaporation du solvant, puis extraction du résidu par 100 cm³ d'éther et filtration sur célite, le filtrat est concentré jusqu'à 10 cm³ puis placé sur une colonne en silice [2,5 × 30 cm, éluant: éther/pentane: 40/60]. La fraction jaune (pour R = Ph) ou rouge (R = Et) est collectée.

Après évaporation du solvant, recristallisation dans un mélange éther/pentane (12 h à -30°C) puis filtration et séchage sous pression réduite, le complexe **4b** est isolé sous forme de cristaux jaunes (le complexe **4a** est isolé après distillation) (cf. Tableau 2).

$\text{Et}_2\text{HGeGeEt}_2\text{FeCp}(\text{CO})_2$ (**4a**): 1,55 g (Rdt. = 63%); Eb = 110–120°C/10⁻² mmHg. Masse: $[\text{M} - 1]^+$: *m/e* 439; $[\text{M} - \text{CO}]^+$: *m/e* 412; $[\text{M} - (\text{CO}, \text{Et})]^+$: *m/e* 383; $[\text{M} - (\text{CO}, 2\text{Et})]^+$: *m/e* 354. Analyse: Calc.: C, 40,99; H, 5,92 ($\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Ge}_2\text{Fe}$). Tr.: C, 41,53; H, 6,23%.

$\text{Ph}_2\text{HGeGePh}_2\text{FeCp}(\text{CO})_2$ (**4b**): 1,80 g (Rdt. = 51%); P.F. = 98°C. Masse: $[\text{M}]^+$: *m/e* 632; $[\text{M} - \text{CO}]^+$: *m/e* 604; $[\text{M} - 2\text{CO}]^+$: *m/e* 576. Analyse: Calc. C, 58,95; H, 4,12 ($\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Ge}_2\text{Fe}$). Tr.: C, 58,64; H, 4,08%.

3.5. Préparation de $\text{Ph}_2\text{HGeGePh}_2\text{WCp}(\text{CO})_3$ (**5**)

A 4,65 mmoles de $\text{Na}[\text{WCp}(\text{CO})_3]$ [14] en solution dans 25 cm³ de diglyme (80°C), sont ajoutés 2,28 g (4,65 mmoles) de $\text{Ph}_2\text{HGeGeClPh}_2$ en solution dans 15 cm³ de THF. Le mélange est abandonné 20 h sous forte agitation magnétique et à température ambiante. En utilisant le mode opératoire décrit pour la synthèse

du complexe **2**, le complexe **5** est ainsi isolé sous forme de cristaux jaunes.

$\text{Ph}_2\text{HGeGePh}_2\text{WCp}(\text{CO})_3$ (**5**): 0,90 g (Rdt. = 25%); P.F. = 115–125°C (dec.). Masse: $[\text{M} - \text{H}]^+$: *m/e* 787; $[\text{M} - \text{Ph}_2\text{GeH}]^+$: *m/e* 559; puis perte successive de 3CO. Ce complexe reste toujours souillé de traces de dimère difficile à éliminer.

3.6. Préparation de $\text{Ph}_2\text{HGeGePh}_2\text{Cl}$ (**3b**)

A 3,00 g (6,59 mmoles) de $\text{Ph}_2\text{HGeGeHPh}_2$ en solution dans 20 cm³ de THF, sont ajoutés 0,92 g (6,89 mmoles) de N-chlorosuccinimide. Le mélange est laissé 16 h à température ambiante, sous agitation magnétique.

Après évaporation du solvant, le résidu obtenu est extrait par 50 cm³ d'un mélange éther/pentane (4/1). Le filtrat réduit de moitié puis abandonné 12 h à -30°C laisse précipiter des cristaux blancs identifiés à $\text{Ph}_2\text{HGeGePh}_2\text{Cl}$ après décantation puis séchage sous pression réduite (cf. Tableau 1).

$\text{Ph}_2\text{HGeGePh}_2\text{Cl}$ (**3b**): 2,77 g (Rdt. = 86%); P.F. = 55°C. Masse: $[\text{M}]^+$: *m/e* 490; $[\text{M} - \text{Cl}]^+$: *m/e* 455. Analyse: Calc.: C, 58,85; H, 4,29 ($\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{ClGe}_2$). Tr.: C, 57,98; H, 4,19%.

3.7. Préparation de $\text{R}_2(\text{SMe})\text{GeFeCp}(\text{CO})_2$

Un mélange de 0,14 g (0,35 mmoles) de complexe $\text{Ph}_2\text{HGeFeCp}(\text{CO})_2$ [0,46 g (1,49 mmoles) de $\text{Et}_2\text{HGeFeCp}(\text{CO})_2$] et un excès de diméthylsulfure, en solution dans 5 cm³ de C_6H_6 , est chauffé en tube scellé pendant 2 h à 80°C en présence d'AIBN (4 h à 80°C pour le complexe $\text{Et}_2\text{HGeFeCp}(\text{CO})_2$).

Le résidu obtenu après évaporation du solvant, est extrait à l'éther puis filtré sur célite.

Le complexe **7b** est isolé sous forme d'une poudre jaune (**7a** se présente sous forme d'une huile marron) après évaporation du solvant (cf. Tableau 1).

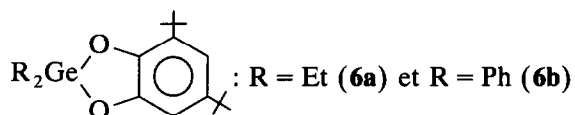
$\text{Et}_2(\text{MeS})\text{GeFeCp}(\text{CO})_2$ (**7a**): 0,47 g (Rdt. = 89%). Masse: $[\text{M} - \text{CO}]^+$: *m/e* 328; $[\text{M} - (\text{CO}, \text{SMe})]^+$: *m/e* 281; $[\text{M} - 2\text{CO}]^+$: *m/e* 300. Analyse: Calc.: C, 40,62; H, 5,07 ($\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{SO}_2\text{GeFe}$). Tr.: C, 41,12; H, 5,17%.

$\text{Ph}_2(\text{MeS})\text{GeFeCp}(\text{CO})_2$ (**7b**): 0,15 g (Rdt. = 96%), P.F. = 110–116°C. Masse: $[\text{M}]^+$: *m/e* 452; $[\text{M} - \text{CO}]^+$: *m/e* 424; $[\text{M} - (\text{SMe})]^+$: *m/e* 405; $[\text{M} - 2\text{CO}]^+$: *m/e* 396. Analyse: Calc.: C, 53,28; H, 3,99 ($\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{SO}_2\text{GeFe}$). Tr.: C, 53,50; H, 4,00%.

3.8. Etude photolytique des complexes mono et digermaniés

Les complexes en solution dans 1 ml de C_6D_6 sont introduits dans un tube RMN en quartz sous argon, puis irradiés à l'aide d'une lampe Hanau TQ 150 (haute pression). Les conditions expérimentales (nombre de mmoles de complexes et durée d'irradia-

tion) sont indiquées dans les Tableaux 2 et 3. Les différents produits ainsi obtenus ont été identifiés par RMN du ^1H et CPV par comparaison à des échantillons de produits purs obtenus par ailleurs.



Ces composés ont été préparés selon [4]; $\text{R}_2\text{Ge}(\text{SMe})_2$: [R = Et, Ph] [5]; Ph_2GeHSMe [15]; $\text{R}_2(\text{MeS})\text{GeGe}(\text{SMe})\text{R}_2$ [R = Et, Ph] [3].

Bibliographie

- 1 A. Castel, P. Rivière, M. Ahbala, J. Satgé, M. Soufiaoui et N. Knouzi, *J. Organomet. Chem.*, **427** (1992) 91.
- 2 (a) C. Lewis et M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 7768; (b) *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986) 3366; (c) *Organometallics*, **6** (1987) 365.
- 3 P. Rivière, A. Castel, J. Satgé et D. Guyot, *J. Organomet. Chem.*, **264** (1984) 193.
- 4 P. Rivière, A. Castel, D. Guyot et J. Satgé, *J. Organomet. Chem.*, **315** (1986) 157.
- 5 P. Rivière, A. Castel et J. Satgé, *J. Organomet. Chem.*, **232** (1982) 123.
- 6 M. Lesbre, P. Mazerolles et J. Satgé, *The Organic Compounds of Germanium*, Wiley, London, 1971.
- 7 (a) K. H. Pannell, J. Cervantes, C. Hernandez, J. Cassias et S. Vincenti, *Organometallics*, **5** (1986) 1056; (b) K. H. Pannell, J. M. Rozell et C. Hernandez, *J. Am. Chem. Soc.*, **111** (1989) 4482.
- 8 H. Tobita, K. Ueno et H. Ogino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61** (1988) 2797.
- 9 A. Haynes, M. W. George, M. T. Haward, M. Poliakoff, J. J. Turner, N. M. Boag et H. Green, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 2011.
- 10 K. H. Pannell et S. Sharma, *Organometallics*, **10** (1991) 1655.
- 11 J. R. Koe, H. Tobita, T. Suzuki et H. Ogino, *Organometallics*, **11** (1992) 150.
- 12 A. Marinetti-Mignani et R. West, *Organometallics*, **6** (1987) 141.
- 13 D. Catheline et D. Astruc, *Organometallics*, **3** (1984) 1034.
- 14 T. S. Piper et G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **3** (1956) 104.
- 15 P. Rivière, G. Dousse et J. Satgé, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **4** (1974) 281.