

INTERACTIONS DES COMPLEXES DU CHROME OU DU TUNGSTENE A LIGANDE GERMYLENE AVEC DES DIPOLES 1,2 *

A. CASTEL, P. RIVIÈRE, J. SATGÉ* et M. AHBALA

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

(Reçu le 27 Octobre 1986)

Summary

Germylene-transition metal complexes of the type $X_2GeM(CO)_5 \cdot THF$, where $M = Cr$ or W , $X = F$ or Cl , react with 1,2 dipoles such as aldehydes, imines and oximes, by nucleophilic exchange at the germanium atom to form new stable adducts. Similar reactions were observed with various oxidizing agents (e.g. dimethylsulfoxide, nitrosobenzene, pyridine-*N*-oxide).

The high stability of the germanium-transition metal bond in these adducts impedes their decomposition into doubly bonded germanium intermediates (>Ge=Y , $Y=O$, NR) by metathesis.

Résumé

Les réactions des complexes de métaux de transition à ligande germylène du type $X_2GeM(CO)_5 \cdot THF$ ($M = Cr, W$; $X = F, Cl$) avec des dipôles 1,2 (aldéhydes, imines, oximes) conduisent par échange du nucléophile porté le germanium à de nouveaux adduits stables. Des réactions similaires ont également été observées avec divers agents oxydants (diméthylsulfoxyde, nitrosobenzène et oxyde de pyridine).

Les réactions de type métathèse, conduisant à la formation de dérivés à germanium doublement lié (>Ge=Y , $Y=O$, NR) sont rendues assez difficiles par la grande stabilité de la liaison germanium-métal de transition dans ces complexes.

Introduction

Les complexes carbéniques de métaux de transition présentent un grand intérêt en synthèse organique ainsi que dans les réactions de métathèse d'oléfines [1]. De nombreux articles généraux ont récemment paru dans la littérature [2–4] soulignant l'importance de ces dérivés. Ces complexes se comportent généralement comme

* Mémoire dédié à Monsieur le Professeur Jean Tirouflet à l'occasion de son départ à la retraite et pour sa contribution au développement de la Chimie Organométallique.

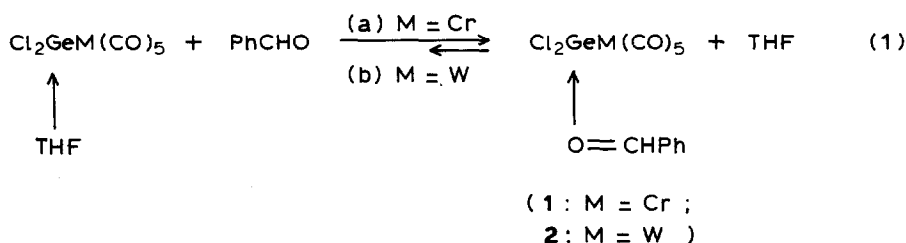
d'excellents précurseurs de carbènes, la rupture de la liaison carbone-métal de transition se produisant très facilement.

Nous nous sommes intéressés, pour notre part à la réactivité de leurs analogues germaniés: les dihalogéno(tétrahydrofurane)germylène chrome ou tungstène penta-carbonyle $X_2GeM(CO)_5 \cdot THF$ accessibles par la méthode décrite par Jutzi et al.: ($X = Cl$ [5], $X = F$ [6]; $M = Cr, W$).

Dans ce mémoire nous envisageons l'étude de la réactivité de ces germylènes complexés vis à vis de dipôles 1,2 (aldéhydes, imines, oximes, oxydants) dans des réactions de type métathèse stoechiométrique.

Discussion

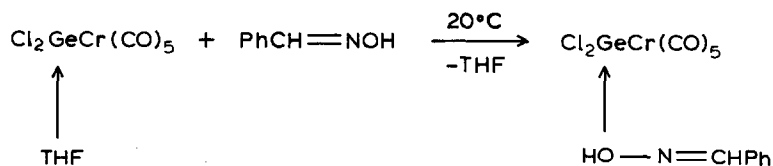
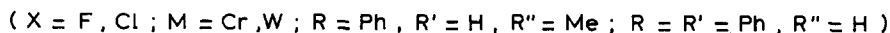
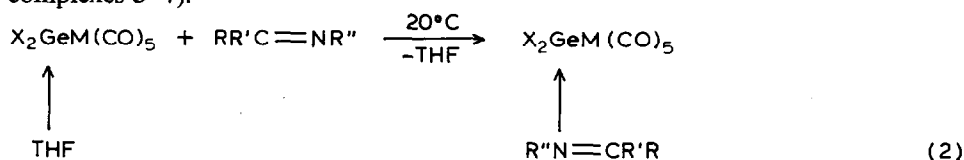
L'action des aldéhydes sur les complexes à ligande germylène conduit, dans un premier temps, à une simple réaction d'échange du nucléophile porté par le germanium (éq. 1).



Pour $M = W$, un excès de THF sur le complexe obtenu peut déplacer l'équilibre dans le sens (b). Ceci peut s'expliquer par le même ordre de grandeur du pouvoir nucléophile des agents complexants: THF ou aldéhyde. Le caractère électrophile du centre germanié qui dépend de la nature des ligandes et du métal lié au germanium, peut également influencer sur cet équilibre; ainsi pour $M = Cr$, la réaction (a) est observée de façon prépondérante.

Par contre, nous n'avons obtenu aucune réaction d'échange à partir des cétones (acétone, méthyléthylcétone, benzophénone) ou des esters (acétate d'éthyle) qui présentent un caractère nucléophile moins accentué.

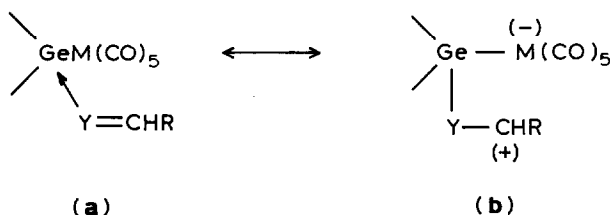
Les imines et les oximes réagissent très rapidement (cf. partie expérimentale, complexes 3-7).



Ces nouveaux complexes se présentent en général sous forme de poudre (jaune ou vert pâle). Ils ont des points de fusion bien définis et sont stables à l'air comparativement aux complexes initiaux $X_2\text{Ge}(\text{THF})\text{M}(\text{CO})_5$.

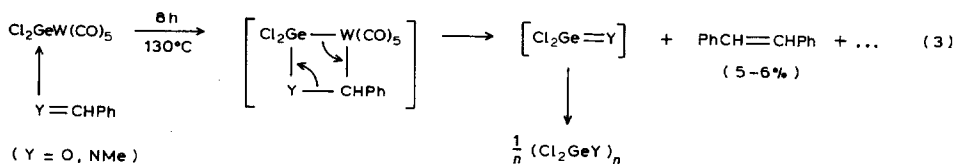
Leur étude par IR a montré que les bandes carbonyles ne sont en général que très peu affectées par le changement de nucléophile porté par le germanium et sont comparables à celles obtenues par Jutzi et coll. [5,7] (cf. Tableau 1).

Les bandes $\nu(\text{C}=\text{Y})$ ($\text{Y} = \text{O}, \text{N}$) des dipôles 1,2 (1-7) liés au germanium dans ces complexes subissent un abaissement de fréquence ($20\text{--}40\text{ cm}^{-1}$) probablement du à une délocalisation électronique partielle de la liaison $\text{>C}=\text{Y}$ par suite de la complexation de l'hétéroélément sur le germanium.



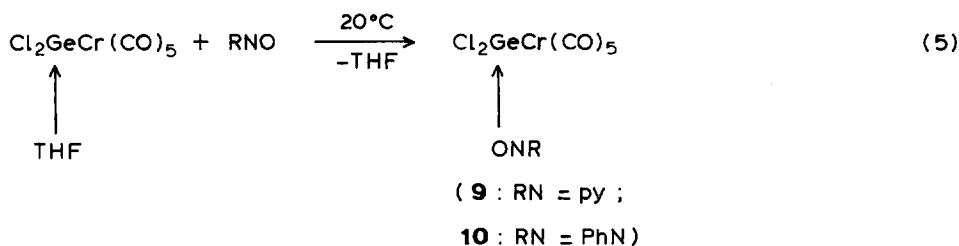
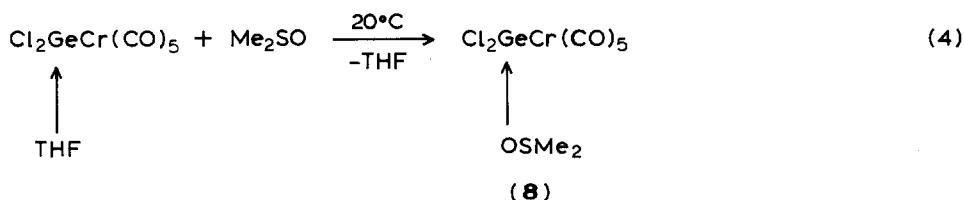
L'étude par RMN de ces adduits a montré un déplacement du signal $\delta(\text{CH})$ du dipole 1,2 vers les champs faibles de l'ordre de 1 ppm. Ce fort déblindage peut s'expliquer également par l'existence de la forme mésomère zwitterionique préférentielle (b) postulée précédemment. L'hydrogène aurait ainsi un certain caractère acide. La participation de forme limite polarisée a pu être mise en évidence lors des interactions de ces mêmes complexes de métaux de transition à ligande germylène avec des dipôles 1,3 par étude cristallographique des adduits isolés [6].

Contrairement au cas des complexes carbénique [4], ces complexes de métaux de transition à ligande germylène stabilisés par des dipôles 1,2 sont assez stables thermiquement. La coupure de la liaison germanium-métal de transition permettant d'accéder aux intermédiaires à germanium doublement lié caractérisés sous leurs formes polycondensées, n'a pu être observée qu'avec de faibles rendements. Ceci pourrait s'interpréter par un caractère π plus accentué de cette liaison.

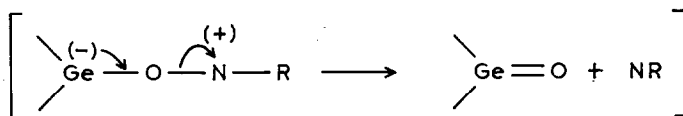


Dans ces conditions expérimentales, il n'a pas été possible également de caractériser le complexe carbénique correspondant, mais uniquement ses produits de décomposition.

L'action de divers réactifs oxygénés (DMSO, RNO) conduit également, par réaction d'échange de nucléophile, à des adduits stables:

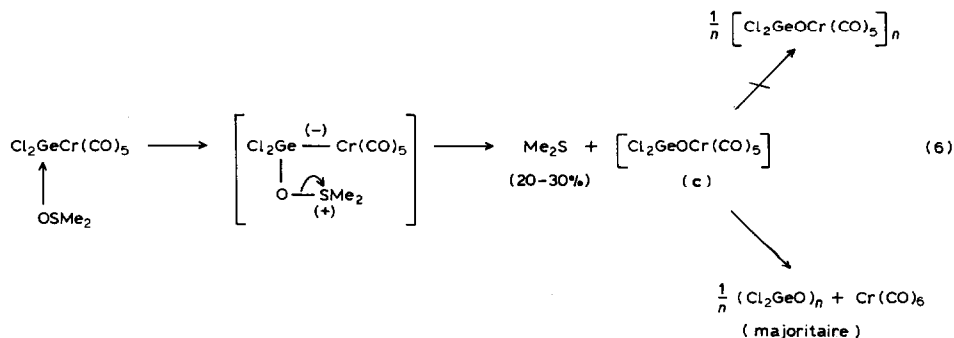


L'action de ces mêmes réactifs organiques (DMSO, RNO) sur les germylènes nous avait permis d'accéder à la formation transitoire de germanones [>Ge=O] (**8**) et de germa-imines [>Ge=NR] (**9**) à température ambiante vraisemblablement par décomposition rapide d'adduits zwitterioniques intermédiaires postulés:



Les réactions développées dans ce mémoire constituent une voie d'accès originale à ces mêmes espèces zwitterioniques stabilisées par complexation sur un métal de transition permettant ainsi une vérification des mécanismes déjà postulés dans la réf. 9.

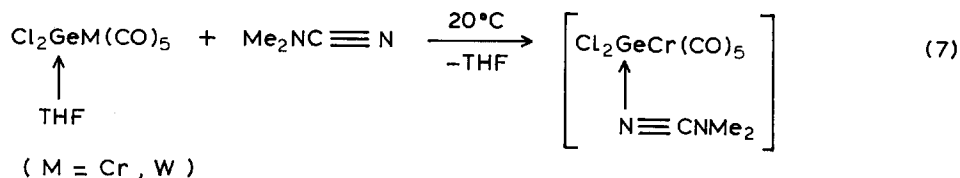
Leur décomposition partielle est observée par chauffage ou par photolyse prolongée (éq. 6). La forme polycondensée de l'intermédiaire (c) obtenue par ailleurs



[6] n'a pu être isolée dans ces conditions expérimentales. Seuls les produits de décomposition de (c) ont été caractérisés. La formation intermédiaire du complexe

$\text{Me}_2\text{SCr}(\text{CO})_5$ (**10**) qui pourrait résulter de l'interaction S/Cr dans l'état de transition est également envisageable mais n'a pu être vérifiée dans ce cas étant donné la faible stabilité de ce complexe [10].

Dans le cas du diméthylcyanamide, les complexes issus d'un échange de nucléophile n'ont pu être isolés. Ils ont été cependant caractérisés par RMN et IR.



Aucune réaction d'insertion du diméthylcyanamide dans la liaison germanium-métal de transition n'a pu être observée contrairement au cas des complexes carbénique [11].

L'étude de ces sources potentielles d'espèces à germanium doublement lié >Ge=Y que constituent ces analogues germaniés des complexes de Fisher associés à des nucléophiles fonctionnels (dipôle 1,2, 1,3 etc.) pourra être étendue à d'autres éléments Y des groupes V and VI. Par ailleurs, la fonctionnalisation du germanium par substitution des halogènes pourrait permettre d'augmenter la réactivité de ces complexes dans des réactions de type méthathèse stoechiométrique.

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 360 A 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. Les irradiations UV ont été effectuées dans un appareillage de quartz à l'aide d'une lampe Hanau TQ 150 (haute pression) ou d'un réacteur photochimique Rayonet (λ : 2537 Å).

Action du benzaldéhyde sur $\text{Cl}_2\text{GeCr}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$

A 0.23 g (0.69 mmole) de complexe en suspension dans 5 cm^3 d'hexane, sont ajoutés (0.83 mmole) de PhCHO (excès 20%). Après 48 h à température ambiante sous agitation magnétique, le mélange réactionnel est décanté. La solution d'hexane est concentrée sous pression réduite et le résidu repris par 2 cm^3 de méthylcyclohexane. Après 12 h à -30°C , décantation puis séchage sous pression réduite, le complexe **1** est obtenu sous forme de cristaux rouges (cf. Tableau 1): $\text{Cl}_2\text{GeCr}(\text{CO})_5 \cdot \text{O=CHPh}$ (**1**): 0.15 g, rdt. 50%, p.f. 45–50 $^\circ\text{C}$ (déc.). Analyse. Trouvé: C, 32.04; H, 1.77; Cl, 15.87. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_6\text{GeCr}$ calc.: C, 32.63; H, 1.36; Cl, 16.05%.

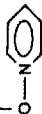
Action du benzaldéhyde sur $\text{Cl}_2\text{GeW}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$

A 0.23 g (0.43 mmole) de complexe en suspension dans 10 cm^3 de pentane, sont ajoutés (0.65 mmole) de PhCHO (excès 50%). Après 72 h à 20 $^\circ\text{C}$, sous agitation

(continué sur la page 130)

TABLEAU 1
CARACTÉRISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES DES COMPLEXES À LIGANDE GERMYLÈNE STABILISÉS PAR DES DIPOLE 1,2

$X_2GeM(CO)_5$ ↑ N	IR (cm^{-1})(Nujol)	δ (ppm)	Solvant	Spectres de masse
$Cl_2GeCr(CO)_5$ ↑ O=CHPh (1)	$\nu(CO)$ 2060(s), 1990(s), 1930(v.s); $\nu(C=O)$ 1690(w)	$\delta(CH)$ 9.96(s); $\delta(C_6H_5)$ 7.35–8.20(m)	CH_2Cl_2	$[M]^+$, m/e 442; $[M-Cl]$, 407; $[M-2Cl]$, 372; $[Cl_2GeCr(CO)_5]$, 336; perte des 5 CO
$Cl_2GeW(CO)_5$ ↑ O=CHPh (2)	$\nu(CO)$ 2070(s), 1985(s), 1935(v.s); $\nu(C=O)$ 1690(w)			
$Cl_2GeCr(CO)_5$ ↑ MeN=CHPh (3)	$\nu(CO)$ 2060(s), 1930(v.s); $\nu C=N$ 1590(w)	$\delta(NMe)$ 3.90 (s.1); $\delta(CH)$ 9.38 (s.1) $\delta(C_6H_5)$ 7.30–8.50(m)	CD_3COCD_3	$[M]^+$, m/e 455; $[M-Cl]$, 420; $[Cl_2GeCr(CO)_5]$, 336; perte des 5 CO
$Cl_2GeW(CO)_5$ ↑ MeN=CHPh (4)	$\nu(CO)$ 2060(s), 1930(v.s) $\nu(C=N)$ 1590(w)	$\delta(NMe)$ 3.52(d), $\delta(CH)$ 8.93(q); J 2 Hz; $\delta(C_6H_5)$ 7.60–8.90(m)	$(CD_3)_2SO$	$[M]^+$, m/e 587; $[M-Cl]$, 552; $[Cl_2GeW(CO)_5]$, 468; perte des 5 CO
$F_2GeCr(CO)_5$ ↑ MeN=CHPh (5)	$\nu(CO)$ 2060(s), 1985(sh); 1930(v.s); $\nu(C=N)$ 1595(w)	$\delta(NMe)$ 3.50(s.1), $\delta(CH)$ 8.97(m), $\delta(C_6H_5)$ 6.50–8.10(m)	$(CD_3)_2SO$	$[M]^+$, m/e 423; $[F_2GeNMeCr(CO)_5]$, 333

$\text{Cl}_2\text{GeCr}(\text{CO})_5$ $\uparrow$ $\text{HN}=\text{CPh}_2$ (6)	$\nu(\text{CO})$ 2060(s), 1990(sh), $1940(\text{v.s.})$; $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1595(w); $\nu(\text{NH})$ 3240(w)	$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.46–8.16(m); $\delta(\text{NH})$ 10.26(s.1)	CDCl_3	$[M]^+$, m/e 517; $[M-\text{Cl}]$, 482; $[\text{Cl}_2\text{GeCr}(\text{CO})_5]$, 336; perte des 5 CO
$\text{Cl}_2\text{GeCr}(\text{CO})_5$ $\uparrow$ $\text{HON}=\text{CHPh}$ (7)	$\nu(\text{CO})$ 2070(s), 1990(sh), $1930(\text{v.s.})$; $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1600(w); $\nu(\text{OH})$ 3200(w)	$\delta(\text{CH})$ 9.00(s); $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.40–8.75(m)	CD_3COCD_3	$[M]^+$, m/e 457; $[M-\text{Cl}]$, 422; $[\text{Cl}_2\text{GeCr}(\text{CO})_5]$, 336; perte des 5 CO
$\text{Cl}_2\text{GeCr}(\text{CO})_5$ $\uparrow$  (8)	$\nu(\text{CO})$ 2060(s), 1930(v.s)	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ 7.70–9.00(m)	CDCl_3	$[M]^+$, m/e 431; $[M-\text{Cl}]$, 396; $[\text{Cl}_2\text{GeOCr}]$ 212;
$\text{Cl}_2\text{GeCr}(\text{CO})_5$ $\uparrow$ $\text{O}=\text{NPh}$ (9)	$\nu(\text{CO})$ 2060(s), 1990(sh), $1940(\text{v.s.})$	$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.45–7.80(m)	CD_3COCD_3	
$\text{Cl}_2\text{GeCr}(\text{CO})_5$ $\uparrow$ OSMe_2 (10)	$\nu(\text{CO})$ 2060(s), 2000(sh), $1930(\text{v.s.})$	$\delta(\text{CH}_3)$ 1.45(s)	C_6H_6	$[M]^+$, m/e 414; $[M-\text{Cl}]$, 379; $[\text{Cl}_2\text{GeCr}(\text{CO})_5]$, 336; perte des 5 CO

magnétique, le mélange réactionnel est décanté puis conduit, après séchage sous pression réduite au complexe. $\text{Cl}_2\text{GeW}(\text{CO})_5 \cdot \text{O}=\text{CHPh}$ (**2**): cristaux rouges, p.f. 75°C (déc.) (cf. Tableau 1) souillés de traces de complexe initial.

Action du THF sur **2**

0.15 g (0.32 mmole) de **2** sont dissous dans 5 cm^3 de THF. Après 1 h à 20°C sous agitation magnétique, la solution est concentrée sous pression réduite puis reprise par 10 cm^3 de méthylcyclohexane. Après décantation, le filtrat est conservé 12 h à -30°C et laisse précipiter des cristaux jaunes pâles qui sont isolés après décantation et séchage sous pression réduite. $\text{Cl}_2\text{GeW}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$, 0.16 g, rdt. 93%, m.p. $107-108^\circ\text{C}$ [4].

Décomposition thermique de $\text{Cl}_2\text{GeW}(\text{CO})_5 \cdot \text{O}=\text{CHPh}$ (**2**)

Le complexe **2**: 0.05 (0.05 mmole) en suspension dans 1 cm^3 de toluène est chauffé 8 h à 130°C . L'analyse de la solution par CPV, IR montre la formation de $(\text{Cl}_2\text{GeO})_n$; $\nu(\text{GeOGe})$ 890 cm^{-1} et de *cis*-stilbène (5-6%) (dosage par CPV).

Action de $\text{PhCH}=\text{NMe}$ sur $\text{X}_2\text{GeM}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$)

A 0.5 mmole de complexe en suspension dans 5 cm^3 d'hexane sont ajoutés 1 mmole de $\text{PhCH}=\text{NMe}$ (excès 100%). On note la formation immédiate d'un précipité. Après 3 h à température ambiante et sous agitation magnétique, le mélange réactionnel est décanté. Le résidu, lavé par 20 cm^3 d'éther de pétrole pour ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$; $\text{X} = \text{Cl}$) ou 20 cm^3 d'éther de pétrole puis 10 cm^3 de méthylcyclohexane pour ($\text{M} = \text{Cr}, \text{X} = \text{F}$), conduit après une nouvelle décantation puis séchage sous pression réduite, aux complexes suivants:

$\text{Cl}_2\text{GeCr}(\text{CO})_5 \cdot \text{MeN}=\text{CHPh}$ (**3**), poudre jaune, p.f. $105-110^\circ\text{C}$ (déc.), rdt. 70%. Analyse. Trouvé: C, 33.81; H, 2.00; N, 2.63; Cl, 15.98. $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NCl}_2\text{O}_5\text{GeCr}$ calc.: C, 34.32; H, 1.98; N, 3.08; Cl, 15.60%.

$\text{Cl}_2\text{GeW}(\text{CO})_5 \cdot \text{MeN}=\text{CHPh}$ (**4**), poudre jaune, p.f. 120°C (déc.), rdt. 31%. Analyse. Trouvé: C, 26.25; H, 1.63; N, 2.32; Cl, 12.08. $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NCl}_2\text{O}_5\text{GeW}$ calc.: C, 26.62; H, 1.55; N, 2.39; Cl, 12.08%.

$\text{F}_2\text{GeCr}(\text{CO})_5 \cdot \text{MeN}=\text{CHPh}$ (**5**), poudre jaune, p.f. $65-80^\circ\text{C}$ (déc.), rdt. 35%. Analyse. Trouvé: C, 36.56; H, 2.05; N, 2.71; F, 9.03. $\text{C}_{18}\text{H}_9\text{NF}_2\text{O}_5\text{GeCr}$ calc.: C, 37.02; H, 2.13; N, 3.32; F, 9.01%. Le Tableau 1 rassemble leurs données physicochimiques.

Décomposition thermique de $\text{Cl}_2\text{GeW}(\text{CO})_5 \cdot \text{MeN}=\text{CHPh}$ (**4**)

Le complexe **4**: 0.06 g (0.10 mmole) en suspension dans 1 cm^3 de toluène est chauffé au reflux (110°C) pendant 8 h. L'analyse par IR de la solution noire obtenue montre la présence d'une bande $\nu(\text{GeNGe})$ 870 cm^{-1} caractéristique du germazane $(\text{Cl}_2\text{GeNMe})_n$ [12]. La concentration sous pression réduite du mélange réactionnel conduit à une poudre noire infusible et insoluble dans les solvants usuels.

Action de $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NH}$ sur $\text{Cl}_2\text{GeCr}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$

A 0.26 g (0.64 mmole) de complexe en suspension dans 10 cm^3 d'hexane, sont ajoutés 0.12 g (0.64 mmole) d'imine. La réaction est immédiate. Après 3 h à température ambiante et sous agitation magnétique, le mélange réactionnel décanté,

conduit après séchage sous pression réduite à une poudre orange. $\text{Cl}_2\text{GeCr}(\text{CO})_5 \cdot \text{HN}=\text{CPh}_2$ (**6**): 0.30 g, rdt. 91%, p.f. 65 °C (déc.) Analyse. Trouvé: C, 42.29; H, 2.19; N, 2.63; Cl, 13.71. $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{NCl}_2\text{O}_5\text{GeCr}$ calc.: C, 41.84; H, 2.14; N, 2.70; Cl, 13.72% (cf. Tableau 1).

Action de $\text{PhCH}=\text{NOH}$ sur $\text{Cl}_2\text{GeCr}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$

A 0.21 g (0.50 mmole) de complexe en suspension dans 7 cm^3 d'hexane, sont ajoutés 0.06 g (0.50 mmole) d'oxime. Le mélange réactionnel est agité pendant 8 h à température ambiante. Après décantation et séchage sous pression réduite, on obtient une poudre jaune $\text{Cl}_2\text{GeCr}(\text{CO})_5 \cdot \text{HON}=\text{CHPh}$ (**7**): 0.22 g, rdt. 96%, p.f. 115–125 °C. Analyse. Trouvé: C, 31.18; H, 1.67; N, 3.06; Cl, 16.06. $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{NCl}_2\text{O}_6\text{GeCr}$ calc.: C, 31.56; H, 1.54; N, 3.06; Cl, 15.52% (cf. Tableau 1).

Action de Me_2SO sur $\text{Cl}_2\text{GeCr}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$

A 0.19 g (0.46 mmole) de complexe en suspension dans 7 cm^3 d'hexane, sont ajoutés 0.04 g (0.64 mmole) de diméthylsulfoxyde. Après 6 h d'agitation magnétique, à température ambiante, puis décantation et séchage sous pression réduite, on obtient une poudre vert pâle. $\text{Cl}_2\text{GeCr}(\text{CO})_5 \cdot \text{OSMe}_2$ (**8**): 0.23 g, rdt. 87%, p.f. 118–120 °C. Analyse. Trouvé: C, 20.43; H, 1.43; S, 6.92; Cl, 17.31. $\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_2\text{SO}_6\text{GeCr}$ calc.: C, 20.31; H, 1.46; S, 7.75; Cl, 17.14% (cf. Tableau 1).

*Décomposition thermique de $\text{Cl}_2\text{GeCr}(\text{CO})_5 \cdot \text{OSMe}_2$ (**8**)*

Complexe **8** (0.05 g, 0.12 mmole) dissous dans 1 cm^3 de C_6H_6 est chauffé en tube scellé 2 h à 150 °C. On note la formation d'un précipité blanc. Le mélange réactionnel est décanté. L'analyse de la solution par RMN et IR montre la formation de $(\text{Cl}_2\text{GeO})_n$, $\nu(\text{GeOGe})$ 890 cm^{-1} et de CH_3SCH_3 , $\delta(\text{CH}_3)$ 1.63(s) ppm (C_6H_6) (20%) identifié par rapport à un échantillon pur. Après séchage du résidu sous pression réduite 0.004 g (15%) de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ sont obtenus.

*Décomposition photolytique du complexe **8***

Complexe **8** (0.05 g, 0.12 mmole) dissous dans 1 cm^3 de C_6H_6 sec et dégazé, est irradié dans un tube de quartz à la Rayonet 2 h 30 min. L'analyse de la solution par RMN et IR montre la formation de $(\text{Cl}_2\text{GeO})_n$ et de CH_3SCH_3 (30%). Le résidu séché sous pression réduite conduit de même à la formation de $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

Action de $\text{PhN}=\text{O}$ sur $\text{Cl}_2\text{GeCr}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$

A 0.22 g (0.54 mmole) de complexe en suspension dans 8 cm^3 d'hexane, est ajouté 0.06 g (0.54 mmole) de PhNO . Le mélange réactionnel est abandonné 3 h à 20 °C puis décanté. Le résidu repris par 20 cm^3 d'éther de pétrole conduit après décantation et séchage sous pression réduite, à une poudre marron. $\text{Cl}_2\text{GeCr}(\text{CO})_5 \cdot \text{O}=\text{NPh}$ (**9**): 0.15 g, rdt. 63%, p.f. 250 °C. Analyse. Trouvé: C, 30.05; H, 1.60; N, 3.04; Cl, 16.02. $\text{C}_{11}\text{H}_5\text{NCl}_2\text{O}_6\text{GeCr}$ calc.: C, 29.84; H, 1.13; N, 3.16; Cl, 16.02% (cf. Tableau 1).

Action de cyclo- $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \rightarrow \text{O}$ sur $\text{Cl}_2\text{GeCr}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$

A 0.16 g (0.39 mmole) de complexe en suspension dans 8 cm^3 d'hexane est ajouté 0.04 g (0.39 mmole) d'oxyde de pyridine. Après 24 h d'agitation magnétique à température ambiante, le mélange réactionnel décanté puis séché sous pression

réduite, donne une poudre jaune. $\text{Cl}_2\text{Ge}(\text{cyclo-C}_5\text{H}_5\text{N-O})\text{Cr}(\text{CO})_5$ (**10**): 0.16 g, rdt. 95%, p.f. 40–50 °C (déc.). Analyse Trouvé: C, 28.37; H, 1.19; N, 3.56; Cl, 15.94. $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{NCl}_2\text{O}_6\text{GeCr}$ calc.: C, 27.89; H, 1.17; N, 3.25; Cl, 16.46%. (cf. Tableau 1).

Action de $\text{Me}_2\text{NC}\equiv\text{N}$ sur $\text{Cl}_2\text{GeM}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$)

A 1.50 mmole de complexe en suspension dans 15 cm³ d'hexane, est ajouté 1.50 mmole de diméthylcyanamide à 0 °C. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation, à 0 °C pendant 3 h, puis une nuit d'agitation à 20 °C. Après décantation et séchage sous pression réduite, l'analyse par IR et RMN de l'huile visqueuse ainsi obtenue, indique la présence des produits attendus:

$\text{Cl}_2\text{GeCr}(\text{CO})_5 \cdot \text{N}\equiv\text{CNMe}_2$. RMN (CDCl_3): δ (NMe) 3.10(s) ppm; IR (nujol): $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2218(s) cm⁻¹.

$\text{Cl}_2\text{GeW}(\text{CO})_5 \cdot \text{N}\equiv\text{CNMe}_2$. RMN (CDCl_3): δ (NMe) 3.17(s) ppm; IR (nujol): $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2220 (v.s) cm⁻¹.

Ces complexes évoluent rapidement en solution avec transformation en RMN du signal δ (NMe) singulet en singulet large. En IR, la bande $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ disparaît et simultanément on note l'apparition de nouvelles bandes $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1635(s), 1602(s) pour $\text{M} = \text{Cr}$ et $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1615(s), 1600(s) cm⁻¹ pour $\text{M} = \text{W}$. Des essais de recristallisation dans l'éther de pétrole ne nous ont pas permis d'isoler les complexes.

Bibliographie

- 1 N. Calderon, J.P. Lawrence et E.A. Ojstead, *Adv. Organometal. Chem.*, 17 (1979) 449.
- 2 C.P. Casey, *Reactive Intermediates*, Vol. 2, 1981, p. 135, Wiley, New-York et Vol. 3, 1985, p. 109.
- 3 K.H. Dotz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert et K. Wreiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- 4 K.H. Dotz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 587.
- 5 P. Jutzi et W. Steiner, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 3473.
- 6 A. Castel, P. Riviere, J. Satgé, M. Ahbala et J. Jaud, *J. Organomet. Chem.*, 307 (1986) 205.
- 7 P. Jutzi et H.J. Hoffmann, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 3616.
- 8 J. Barrau, M. Bouchaut, A. Castel, A. Cazes, G. Dousse, H. Lavayssiere, P. Riviere et J. Satgé, *Synth. React. Inorg. Met. -Org. Chem.*, 9 (1979) 273.
- 9 P. Riviere, J. Satgé, A. Castel et A. Cazes, *J. Organomet. Chem.*, 177 (1971) 171.
- 10 M. Herberhold et G. Süss, *J. Chem. Res. (S)*, (1977) 246, (M), (1977) 2720.
- 11 H. Fischer, U. Schubert et R. Markl, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3412.
- 12 A. Marchand, P. Gerval, M. Riviere-Baudet, G. Lacrampe et A. Khallaayoun, *Spectrochimica Acta*, A, 41 (1985) 1081.