

Complexe hétérocyclique tétranucléaire: le diméthylgermyl diméthylsilylméthane di-fer octacarbonyle

Jacques Barrau ^{*}, Najib Ben Hamida et Jacques Satgé ^{*}

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

(Reçu le 8 novembre 1989)

Abstract

The dimethylgermyldimethylsilylmethanediiron octacarbonyl $\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{Si}(\text{Me}_2)\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ (**1**) is obtained from the cyclization of dimethylgermyldimethylsilylmethane with $\text{Fe}(\text{CO})_5$ under UV irradiation. Various CO substitution reactions with phosphines and Ge–Fe or Ge–Si cleavage reactions are described. The reactions with organic carbonyl compounds result in the formation of new silylated and germylated heterocycles. The reactions with oxygen and sulfur probably involve, by decomposition of unstable thia- or oxa-germasiletanes, $[\text{Me}_2\text{Ge}=\text{X}]$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$) and $[\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2]$ intermediates and give the heterocycles $\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{XGe}(\text{Me}_2)\text{X}$ and $\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me}_2)\text{X}$. This mechanism is supported by the pyrolysis of the 2,2,6,6,4,4,8,8-octamethyl-2,6-digerma-4,8-disila-1,5-dithiocane (dimer of the germasilathietane $\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{Si}(\text{Me}_2)\text{S}$) which affords the same heterocycles.

Résumé

Le diméthylgermyldiméthylsilylméthane di-fer octacarbonyle (**1**) a été obtenu par réaction de cyclisation du diméthylgermyl diméthylsilylméthane avec $\text{Fe}(\text{CO})_5$ sous irradiation ultraviolette. **1** est un dérivé très réactif. On observe des réactions de substitution de CO, des réactions de clivage des liaisons Ge–Fe et Si–Fe, par divers dérivés halogénés. Les réactions de **1** avec les dérivés carbonyles organiques conduisent par réaction d'insertion-élimination à de nouveaux hétérocycles sila-germaniés. Dans les réactions de sulfuration (S_8) ou d'oxydation (O_2) de **1** la formation de thia ou oxagermasilétannes est postulée. Leur décomposition avec formation d'intermédiaires insaturés germathione ou germanone $[\text{>Ge}=\text{X}]$ ($\text{X} = \text{S}$ ou O) et silaéthylène $[\text{>Si}=\text{CH}_2]$ conduit aux hétérocycles $\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{XGe}(\text{Me}_2)\text{X}$ et $\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me}_2)\text{X}$. Ce mécanisme est confirmé par la pyrolyse de l'octaméthyl-2,2,4,4,6,6,8,8 digerma-2,6 disila-4,8 dithiocanne-1,5 (dimère du germasilathiétanne $\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{Si}(\text{Me}_2)\text{S}$), synthétisé par ailleurs, qui s'accompagne de la formation des mêmes hétérocycles.

Introduction

Un grand nombre de structures présentant des liaisons métal de transition-métal 14 sont maintenant connues [1-19], cependant peu d'hétérocycles à 5 chaînons à liaison Si-Fe [20-26] et Ge-Fe [20-27] ont été décrits dans la littérature. Après nos travaux sur les bis(diméthylgermyl)alcane fer tétracarbonyles [27], nous présentons dans ce travail la synthèse et l'étude de la réactivité chimique du premier hétérocycle mixte à enchaînement M-Fe-Fe-M' (M = Si, M' = Ge), le diméthylgermyl diméthylsilylméthane di-fer octacarbonyle de structure $\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{CO})_4$ (**1**).

Résultats et discussion

L'hétérocycle **1** a été obtenu à partir du germylsilylméthane correspondant et du fer pentacarbonyle par irradiation ultraviolette à 20 °C sous courant d'argon dans le pentane au terme de l'enchaînement réactionnel suivant (Schéma 1).

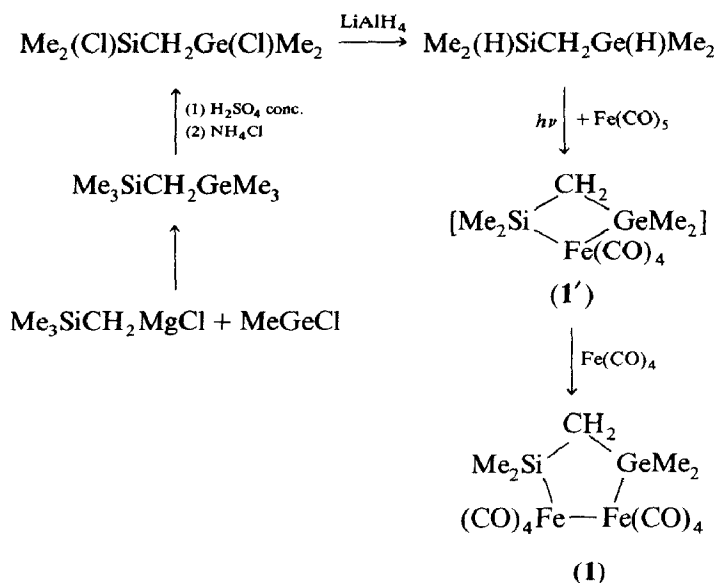


Schéma 1

L'insertion de métal carbonyle $\text{Fe}(\text{CO})_4$ dans divers petits cycles tendus ayant déjà été observée [22-25], nous pensons que **1** provient vraisemblablement de l'insertion de $\text{Fe}(\text{CO})_4$ dans le (diméthylgermyldiméthylsilyl)méthane fer

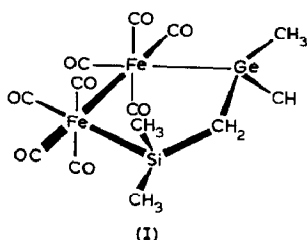
Tableau 1

Caractéristiques spectrales du composé **1**

IR $\nu(\text{CO})$ (C_6D_6) (cm^{-1})	2090 (f), 2040 (m), 2020 (F), 2010 (F), 2000 (F), 1985 (m), 1970 (f)
RMN ^1H (C_6H_6) δ (ppm)	$(\text{CH}_3)_2\text{Ge}$ 0.68 (s), $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ 0.50 (s), CH_2 0.90 (s)
RMN ^{13}C (C_6D_6) δ (ppm)	$(\text{CH}_3)_2\text{Ge}$ 7.49, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ 7.97; CH_2 25.81; CO 215, 212, 210, 205, 195, 192
Spectre de masse (m/e)	980 $[M]^+$

tétracarbonyle intermédiaire 1' qui n'a pu être isolé. 1 a été caractérisé par analyses de RMN (^1H et ^{13}C), spectrométrie de masse et IR (cf. Tableau 1).

Le spectre IR avec sept bandes pour les vibrations du groupe CO est caractéristique d'une symétrie C_s (I).



La fréquence moyenne de ces vibrations, égale à 2016 cm^{-1} , est plus faible que celle des dérivés carbonylés non substitués, qui est par exemple de 2027 cm^{-1} dans $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ [28]; le ligand bimétallé semble donc être plus donneur d'électron que les ponts monoxyde de carbone.

La symétrie C_s induit la présence de 3 singulets fins pour les protons méthyles Me_2Si , Me_2Ge et méthyléniques, et 6 singulets pour les groupes CO dans les spectres de RMN du proton et du ^{13}C respectivement. Il faut souligner le fort effet de déblindage exercé par le groupe $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{CO})_4$ sur les groupes Me_2Si , Me_2Ge et plus particulièrement sur le groupe SiCH_2Ge (cf. Tableau 2) indiquant une diminution de la charge électronique sur les atomes de carbone ($\delta(^{13}\text{C})$: Me_2Ge 7.49 ppm, Me_2Si 7.97 ppm) semblant indiquer que la charge est déplacée vers les atomes de silicium et de germanium par suite d'une interaction groupes métallés-groupes fer tétracarbonyle.

Le spectre de masse qui présente les massifs correspondants à l'ion moléculaire $[\text{M}^+]$ et aux fragments $[\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{GeMe}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_{8-n}]^+$; dus aux pertes des groupes monoxyde de carbone avec le massif le plus intense pour la structure $[\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{Ge}(\text{Me})_2\text{Fe}_2]^+$, est conforme à la présence de la liaison Fe-Fe dans cette structure.

Le (diméthylgermyldiméthylsilyl)méthane di-fer octacarbonyle donne par ces liaisons M-Fe (M = Si, Ge) des réactions de clivage, insertion, redistribution ainsi que des réactions de substitutions sur le fer. L'énergie des liaisons Fe-métal diminuant avec l'augmentation des nombres d'atomes de fer du groupe lié à un même centre métallé, ces réactions sont en général plus rapides qu'avec les bis(diméthylgermyl)alcane fer tétracarbonyles [27] ou silylalcane fer tétracarbonyles [29].

Tableau 2
Spectres RMN ^1H

Dérivés	$\delta(\text{MeSi})$	$\delta(\text{MeGe})$	$\delta(\text{SiCH}_2\text{Ge})$
$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{GeMe}_3$	0.06	0.20	-0.26
$\text{Me}_2(\text{H})\text{SiCH}_2\text{Ge}(\text{H})\text{Me}_2$	0.20	0.30	-0.13
$\text{Me}_2(\text{Cl})\text{SiCH}_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{Me}_2$	0.35	0.56	0.40
$\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{GeMe}_2$	0.50	0.68	0.90
$(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{Fe}(\text{CO})_4$			

1. Action des halogènes, halogénures organiques et organométalliques

Les halogènes et les halogénures organiques conduisent aux dérivés dihalogénés $\text{Me}_2(\text{X})\text{GeCH}_2\text{Si}(\text{X})\text{Me}_2$ attendus ($\text{X} = \text{I}, \text{Cl}$); tandis que les halogénures organométalliques permettent d'accéder à de nouveaux complexes métallés à côté de ces mêmes dihalogénures $\text{Me}_2(\text{X})\text{SiCH}_2\text{Ge}(\text{X})\text{Me}_2$ (Schéma 2). Ces réactions de 1 avec les réactifs halogénés ont lieu dans le benzène à 20 °C sous atmosphère d'argon. Elles sont généralement exothermiques.

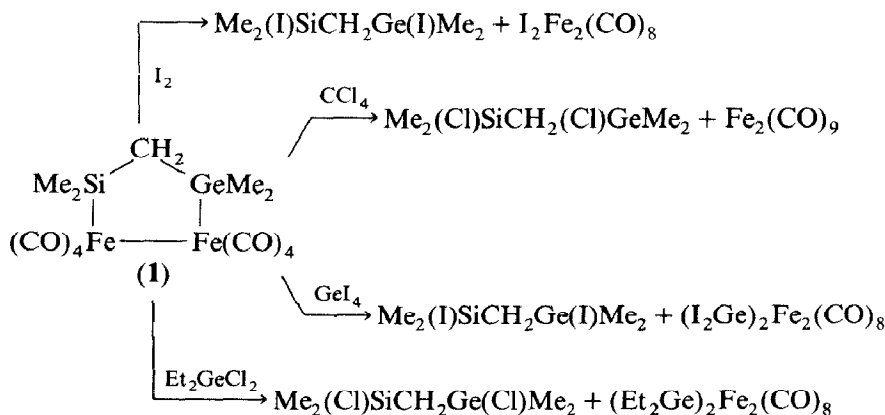
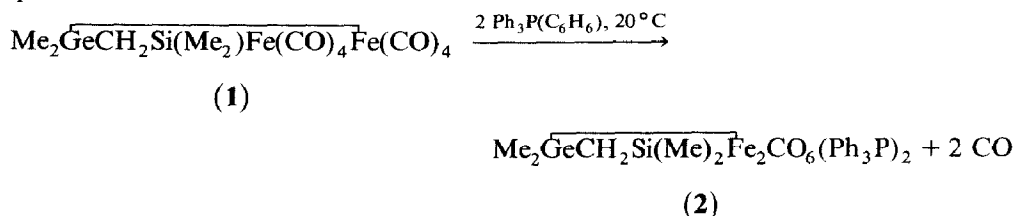


Schéma 2

2. Action de la triphénylphosphine

La triphénylphosphine réagit avec le complexe 1 en substituant un groupe carbonyle vraisemblablement sur chaque atome de fer; la réaction est immédiate. Le complexe $\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{Si}(\text{Me}_2)\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{Ph}_3\text{P})_2$ (2) a été caractérisé par RMN, spectrométrie de masse et IR.



La substitution d'un CO par le ligand phosphine se fait avec un apport de charge, on observe donc comme attendu un abaissement de la fréquence de vibration $\nu(\text{CO})$ par rapport à celle observée dans le complexe 1. Cet abaissement de fréquence de 23 cm^{-1} est caractéristique de la substitution d'un CO par le ligand triphénylphosphine sur chaque atome de fer. Les spectres de RMN de ^{31}P et ^1H montrent les 2 signaux dus aux deux phosphores en α du silicium et du germanium ($\delta(^{31}\text{P})$ 62.04 ppm et 62.21 ppm, respectivement) ainsi que l'inéquivalence des protons des groupes méthyles et méthylènes.

3. Actions des dérivés carbonylés

Avec un excès de benzaldéhyde une réaction exothermique et quasi-quantitative permet d'accéder au dioxanne germanié et silicié 4. Cet hétérocycle provient

(continué sur la page 71)

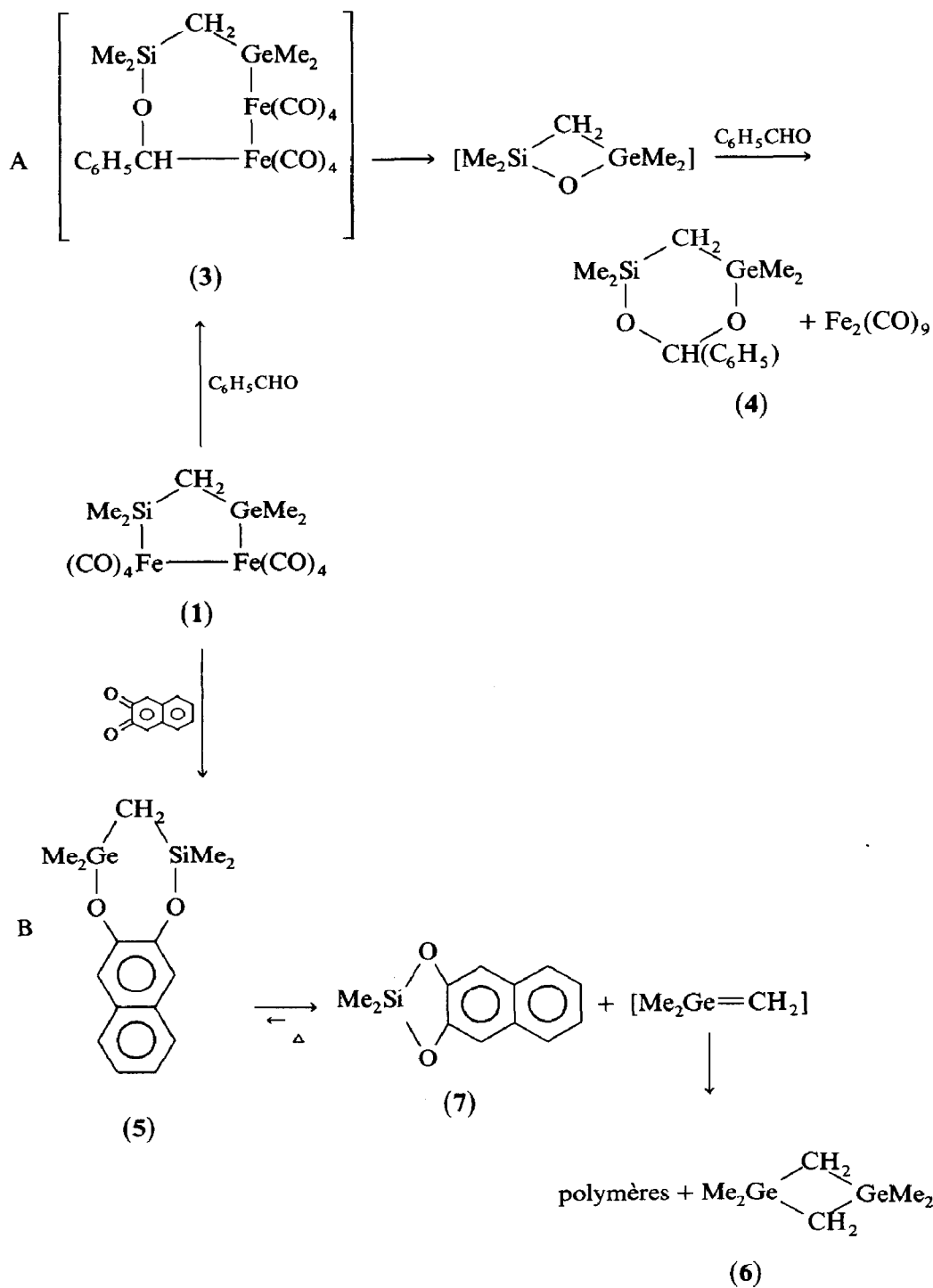
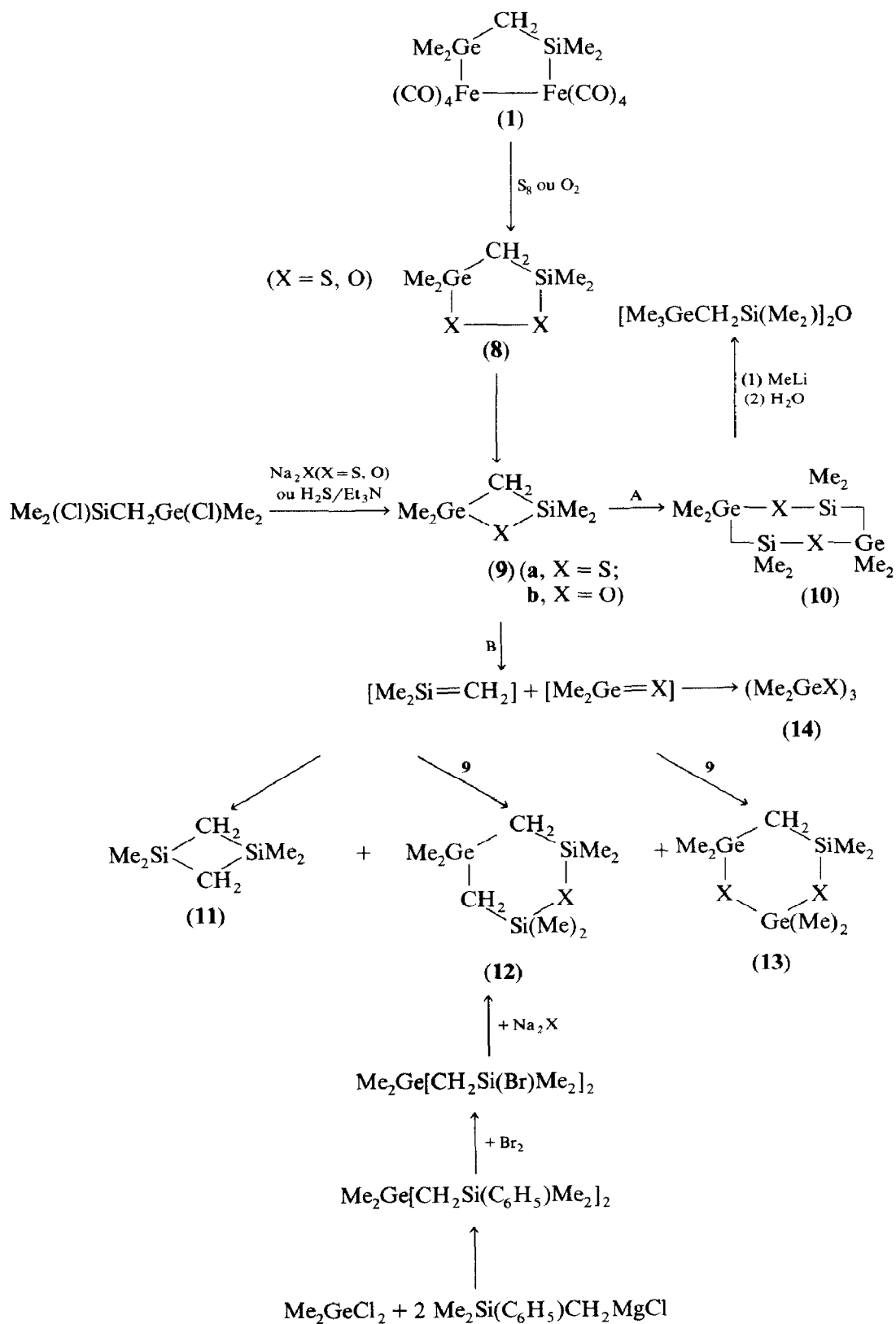


Schéma 3



vraisemblablement de l'addition du benzaldéhyde sur l'oxagermasilaétanne intermédiaire issu de la décomposition de l'adduit instable 3. Rappelons que de telles insertions de dérivés carbonylés dans des liaisons M-Fe (M = Si, Ge) ont pu être observées à partir des bis(diméthylgermyl)alcane fer tétracarbonyles $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{CH}_2)_n\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{Fe}(\text{CO})_4$ ($n = 1$ ou 2), elles conduisent à des adduits stables lorsque $n = 1$ [30].

L'insertion dans l'oxagermasilaétanne se fait vraisemblablement dans sa liaison Ge-O. On a en effet noté une diminution de basicité de l'oxygène de la liaison M-O (M = Si, Ge), attribuée à un effet $p_\pi-d_\pi$ hétéroatome-métal-14 croissant lorsque l'on passe des hétérocycles $\text{M}(\text{CH}_2)_3\text{O}$ germaniés aux hétérocycles siliciés. Ceci induit une plus grande réactivité de la liaison Ge-O que de la liaison Si-O vis-à-vis des dérivés carbonylés (Schéma 3, A).

Avec la naphtoquinone-1,2 on observe la formation de l'hétérocycle germasilicié 5. Cette nouvelle structure hétérocyclique est stable à température ambiante et a été caractérisée par RMN, spectrométrie de masse et analyse, mais se décompose sous effet thermique avec formation de germaéthène 6 et de l'hétérocycle 7 stable (Schéma 3, B).

Cette décomposition est tout à fait compatible avec le comportement de 5 sous impact électronique (70 eV) qui révèle en effet notamment à côté du massif correspondant à l'ion moléculaire $[M^+]$, un important massif dû aux réarrangements des ions $[M - \text{Me}_2\text{Ge}=\text{CH}_2]^+$ dont l'intensité relative augmente avec la température du creuset.

4. Action du soufre et de l'oxygène

L'action du soufre S_8 (ou de l'oxygène) sur le complexe 1 à température ambiante et au sein du benzène (Schéma 4) est tout à fait comparable à celle observée sur le bis(diméthylgermyl)méthane fer tétracarbonyle [27]. Comme dans ce cas le bilan réactionnel ne peut s'expliquer que par l'intervention d'espèces tricoordonnées $[\text{Me}_2\text{Ge}=\text{X}]$ ($\text{X} = \text{O}$ ou S) et $[\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2]$ vraisemblablement issues des décompositions des hétérocycles $\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{Ge}(\text{Me})_2\text{XX}$ (8) et $\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{Ge}(\text{Me})_2\text{X}$ (9) attendus (Schéma 4). Une étude de ces hétérocycles obtenus par voie directe à partir du dérivé dihalogéné $\text{Me}_2\text{ClSiCH}_2\text{GeClMe}_2$ et de Na_2X a permis de confirmer ce mécanisme [31].

Partie expérimentale

Le dérivé 1 est extrêmement sensible à l'hydrolyse et à l'oxydation et doit être manipulé 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 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 infrarouge ont été effectués sur spectrographe Perkin Elmer 457.

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés sur spectromètres Varian T60 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 des polygermanes sont conformes avec les distributions isotopiques caractéristiques des dérivés germaniés [32].

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).

Triméthylgermyl triméthylsilyl méthane $\text{Me}_3\text{GeCH}_2\text{SiMe}_3$

A 27.45 g (0.187 mol) de $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$ (préparé à partir de 5 g de Mg et 22.91 g (0.187 mol) de $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ dans 200 cm³ d'éther éthylique) est ajoutée goutte à goutte sous agitation magnétique une solution de 28.6 g (0.187 mol) de Me_3GeCl dans 100 cm³ d'éther sec. Le mélange réactionnel est maintenu 2 h à reflux. Après refroidissement du mélange, on hydrolyse par l'acide chlorhydrique dilué (10%) et on extrait 3 fois à l'éther (200 ml). La distillation fractionnée de la phase organique (séchée sur Na_2SO_4) conduit à 27 g de $\text{Me}_3\text{GeCH}_2\text{SiMe}_3$ (Rdt. 71%). Eb. 132 °C. RMN ¹H (C_6H_6): $\delta(\text{CH}_3\text{Ge})$ 0.20 ppm (s); $\delta(\text{CH}_3\text{Si})$ 0.06 ppm (s); $\delta(\text{CH}_2)$ -0.26 ppm (s). Analyse, Trouvée: C, 40.86; H, 9.60. $\text{C}_7\text{H}_{20}\text{SiGe}$ calc.: C, 41.06; H, 9.78%.

Chlorodiméthylgermyl chlorodiméthylsilyl méthane $\text{Me}_2(\text{Cl})\text{GeCH}_2\text{Si}(\text{Cl})\text{Me}_2$

Un mélange de 22.4 g (0.115 mol) de $\text{Me}_3\text{GeCH}_2\text{SiMe}_3$ et 114 g d'acide sulfurique concentré est maintenu sous agitation pendant 30 h, puis traité par 18.3 g (0.340 mol) de NH_4Cl sec. Après extraction à l'éther de pétrole et concentration de la phase organique (séchée sur Na_2SO_4), la distillation sous pression réduite conduit à 14 g de $\text{Me}_2(\text{Cl})\text{GeCH}_2\text{Si}(\text{Cl})\text{Me}_2$ (Rdt. 52%) Eb. 70–72 °C/10 mmHg. RMN ¹H (C_6H_6): $\delta(\text{CH}_3\text{Ge})$ 0.56 ppm (s); $\delta(\text{CH}_3\text{Si})$ 0.35 ppm (s); $\delta(\text{CH}_2)$ 0.40 ppm (s). Analyse, Trouvée: C, 24.31; H, 5.62; Cl, 28.74. $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{SiGe}$ calc.: C, 24.43; H, 5.70; Cl, 28.86%.

Diméthylgermyl diméthylsilyl méthane $\text{Me}_2(\text{H})\text{GeCH}_2\text{Si}(\text{H})\text{Me}_2$

$\text{Me}_2(\text{Cl})\text{GeCH}_2\text{Si}(\text{Cl})\text{Me}_2$ (8.10 g, 33 mmol) en solution dans 50 cm³ d'éther éthylique anhydre, est ajouté goutte à goutte à une suspension de 1.50 g (39.5 mmol) de LiAlH_4 dans 50 cm³ d'éther. Après hydrolyse par une solution d'HCl (10%) et extraction à l'éther (3 fois, 100 ml) et concentration de la phase organique (séchée sur Na_2SO_4), la distillation conduit à 5 g de $\text{Me}_2(\text{H})\text{SiCH}_2\text{Ge}(\text{H})\text{Me}_2$ (Rdt. 86%), Eb. 97 °C. RMN ¹H (C_6H_6): $\delta(\text{CH}_3\text{Ge})$ 0.30 ppm (d); $\delta(\text{CH}_3\text{Si})$ 0.20 ppm (d); $\delta(\text{CH}_2)$ -0.13 ppm (t), J 4 Hz; $\delta(\text{SiH}, \text{GeH})$ 4.23 ppm (m). IR $\nu(\text{GeH})$ cm⁻¹ 2020 (F); $\nu(\text{SiH})$ 2100 (F). Analyse. Trouvée: C, 33.79, H, 8.90, $\text{C}_5\text{H}_{16}\text{GeSi}$ calc.: C, 33.98; H, 9.06%.

Diméthylgermyl diméthylsilyl méthane di-fer octacarbonyl, $\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{Si}(\text{Me}_2)\text{-Fe}(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{CO})_4$ (I)

Une solution de 1.4 g (7.88 mmol) de diméthylgermyl diméthylsilyl méthane et de

3.08 g (15.8 mmol) de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ dans 20 cm^3 de pentane sec et dégazé, est irradiée pendant 6 h à température ambiante à l'aide d'une lampe à mercure (λ 254 nm) dans un tube de quartz. On fait barboter un courant d'argon dans la solution pour chasser l'hydrogène et le monoxyde de carbone ainsi formés dans le milieu. L'avancement de la réaction est suivi par CPV et RMN à (disparition de $\text{Me}_2(\text{H})\text{GeCH}_2\text{Si}(\text{H})\text{Me}_2$ et de $\text{Fe}(\text{CO})_5$). Après concentration du solvant sous pression réduite (10 mmHg), la distillation conduit à 2.20 g de $\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{SiMe}_2\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{CO})_4$ (**1**) (Rdt. 62%) Eb. 74° C/0.02 mmHg. RMN ^1H (C_6H_6) $\delta(\text{CH}_3\text{Ge})$ 0.68 ppm (s); $\delta(\text{CH}_3\text{Si})$ 0.50 ppm (s); $\delta(\text{CH}_2)$ 0.90 ppm (s). RMN ^{13}C (C_6D_6): $\delta(\text{CH}_3\text{Ge})$ 7.49 ppm(s); $\delta(\text{CH}_3\text{Si})$ 7.97 ppm(s); $\delta(\text{CH}_2)$ 25.81 ppm(s); $\delta(\text{CO})$ 215, 212, 210, 205, 195, 192 ppm. IR (C_6H_6): $\nu(\text{CO})$ 2090(f), 2040 (m), 2020 (F), 2010 (F), 2000 (F), 1985 (m), 1970 (f) cm^{-1} ; $\nu(\text{CO})$ 2016 cm^{-1} . Spectre de masse: $m/e = 512$ [M^+], 484 [$M - \text{CO}$] $^+$, 456 [$M - 2\text{CO}$] $^+$, 428 [$M - 3\text{CO}$] $^+$, 400 [$M - 4\text{CO}$] $^+$, 372 [$M - 5\text{CO}$] $^+$, 344 [$M - 6\text{CO}$] $^+$, 316 [$M - 7\text{CO}$] $^+$, 288 [$M - 8\text{CO}$] $^+$.

Action des halogènes, des halogénures organiques et organométalliques avec **1**

Les mélanges du composé **1** et des différents réactifs halogénés ont été utilisés au sein du benzène en tube Schlenk à 20° C et sous argon pendant 4 h (Tableau 3). Dans tous les cas, après élimination des produits minéraux par filtration, les produits dihalogénés $\text{Me}_2(\text{X})\text{GeCH}_2\text{Si}(\text{X})\text{Me}_2$ ont été isolés par distillation du filtrat sous pression réduite. Les caractéristiques physiques et physicochimiques des produits obtenus sont rassemblées dans le Tableau 4.

Tableau 3

Action des halogènes, des halogénures organiques et organométalliques avec **1**

Réactifs			Produits	
Structures	g (mmol)	Composé 1 g (mmol)	Structures	Rdt. %
I_2	1.17 (4.62)	1.18 (2.31)	$\text{Me}_2(\text{I})\text{GeCH}_2\text{Si}(\text{I})\text{Me}_2 + \text{I}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$	65
CCl_4 ^a	0.40 (2.62)	0.67 (1.31)	$\text{Me}_2(\text{Cl})\text{GeCH}_2\text{Si}(\text{Cl})\text{Me}_2 + \text{Fe}_2(\text{CO})_9$	40
GeCl_4	1.21 (2.08)	1.06 (2.08)	$\text{Me}_2(\text{Cl})\text{GeCH}_2\text{Si}(\text{Cl})\text{Me}_2 + [\text{GeI}_2]_2\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ ^b	38
Et_2GeCl_2	0.75 (3.72)	0.95 (1.86)	$\text{Me}_2(\text{Cl})\text{GeCH}_2\text{Si}(\text{Cl})\text{Me}_2 + [\text{Ge}(\text{Et})_2]_2\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ ^c	45

^a La réaction est effectuée sous UV (λ 254 nm) pendant 10 min. ^b Voir réf. 33. ^c Voir réf. 27.

Tableau 4

Caractéristiques physicochimiques des dérivés $\text{Me}_2(\text{X})\text{GeCH}_2\text{Si}(\text{X})\text{Me}_2$

Produits	^1H RMN (C_6H_6)			Eb. (° C/mmHg)
	$\delta(\text{Me}_2\text{Ge})$	$\delta(\text{Me}_2\text{Si})$	$\delta(\text{CH}_2)$	
$\text{Me}_2(\text{Cl})\text{GeCH}_2\text{Si}(\text{Cl})\text{Me}_2$	0.56	0.35	0.40	70–72/10
$\text{Me}_2(\text{I})\text{GeCH}_2\text{Si}(\text{I})\text{Me}_2$	0.95	0.18	0.75	144/0.10
$\text{Me}_2(\text{H})\text{GeCH}_2\text{Si}(\text{H})\text{Me}_2$	0.30	0.20	–0.13	97/760
$\text{Me}_3\text{GeCH}_2\text{SiMe}_3$	0.20	0.06	–0.26	132/760

Action de la triphénylphosphine, $(C_6H_5)_3P$ avec **1**

Dans un tube de Schlenk, on introduit 1.54 g (3.02 mmol) de **1** dans 5 cm³ de C_6H_6 anhydre et 1.58 g (6.04 mmol) de $(C_6H_5)_3P$. Le mélange réactionnel est abandonné sous agitation magnétique à température ambiante pendant 3 h. Après concentration de la solution sous 10 mmHg, 20 cm³ de pentane sec et dégazé sont ajoutés et font apparaître un précipité. Après filtration sous atmosphère inerte et séchage sous vide (10^{-2} mmHg) on isole 1.35 g de $Me_2GeCH_2Si(Me)_2Fe_2(CO)_6(Ph_3P)_2$ (**2**) qui se présente sous forme de cristaux verts (Rdt. 46%). PF 280 °C. RMN ¹H (C_6D_6): $\delta(CH_3Ge)$ 1.10 ppm (s) et 1.15 ppm (s); $\delta(CH_3Si)$ 0.30 ppm (s) et 0.35 ppm (s); $\delta(C_6H_5)$ 6.9–7.4 ppm (m); $\delta(CH)$ 0.75 ppm (d), J 6 Hz et 1.25 ppm (d) J 6 Hz. RMN ³¹P (C_6D_6): δ 62.04; 62.21 ppm. IR (C_6D_6): $\nu(CO)$ 2040 (m), 2025 (f), 2010 (m), 1980(F), 1960(F), 1945 (m) cm⁻¹. Spectre de masse: m/e 980 [M^+], 952 [$M - CO$]⁺, 924 [$M - 2CO$]⁺, 896 [$M - 3CO$]⁺, 868 [$M - 4CO$]⁺, 840 [$M - 5CO$]⁺, 812 [$M - 6CO$]⁺, 550 [$M - 6CO - PPh_3$]⁺, 288 [$M - 6CO - 2PPh_3$]⁺. Analyse: Trouvée: C, 58.10; H, 4.70. $C_{47}H_{44}O_6SiGeFe_2P_2$ calc.: C, 57.55; H, 4.49%.

Réactivité de **1** vis à vis des dérivés carbonylés

(a) Action du benzaldéhyde. A 0.86 g (1.68 mmole) de **1** dans 10 cm³ de benzène anhydre, on ajoute 0.36 g (3.36 mmol) de benzaldéhyde. La réaction est exothermique et on observe un fort dégagement de monoxyde de carbone. Le mélange réactionnel est abandonné sous agitation magnétique pendant 30 min à 20 °C. Après filtration des produits minéraux du fer ($Fe_2(CO)_9$ et $Fe_3(CO)_{12}$), le mélange est repris par 5 cm³ de pentane sec pour précipiter le *trans*-stilbène. Les analyses CPV, RMN et spectrométrie de masse du filtrat mettent alors en évidence la formation de $Me_2GeCH_2Si(Me_2)OCH(C_6H_5)O$ (**4**) (Rdt. 64%). RMN ¹H (C_6D_6): $\delta(CH_3Ge)$ 0.45 ppm (s); $\delta(CH_3Si)$ 0.25 ppm (s). $\delta(CH_2)$ 0.01 ppm (s); $\delta(CHO)$ 4.55 ppm (s); $\delta(C_6H_5)$ 7.4–7.9 ppm. Spectre de masse m/e : 283 [$M - 15$]⁺.

(b) Action de la naphtoquinone-1,2. A 1.34 g (2.62 mmoles) de **1** en solution dans 5 cm³ de C_6H_6 sec est ajouté 0.41 g (2.62 mmol) de naphtoquinone-1,2 en tube de Schlenck. Le mélange réactionnel est agité pendant 20 min à température ambiante. On fait barboter un courant d'argon afin de chasser le monoxyde de carbone formé. Après filtration de $Fe_2(CO)_9$ et $Fe_3(CO)_{12}$ et concentration du filtrat sous 10 mmHg, le mélange est repris par 10 cm³ de pentane sec qui provoque l'apparition d'un précipité qui, séché sous vide (10^{-2} mmHg), se présente sous forme de cristaux verts **5**, PF 220 °C (déc.), (Rdt. 73%). RMN ¹H (C_6H_6): $\delta(CH_3Ge)$ 0.40 ppm (s); $\delta(CH_3Si)$ 0.30 ppm (s); $\delta(CH_2)$ 0.06 ppm (s); $\delta(H_{ar})$ 6.9–7.6 ppm (m). Spectre de masse m/e : 334 [M^+], 319 [$M - 15$]⁺, 216 [$M - Me_2GeCH_2$]⁺ Analyse. Trouvée: C, 54.30; H, 6.18. $C_{15}H_{20}O_2SiGe$ calc.: C, 53.89; H, 5.99%.

Réactivité de **1** vis à vis du soufre et de l'oxygène

(a) Action du soufre S_8 . Une solution de 1.25 g (2.35 mmol) de **1** en solution dans 10 cm³ de benzène sec est traité par 0.71 g (2.35 mmol) de soufre S_8 . La réaction est immédiate à température ambiante. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 10 min. Après filtration des produits minéraux du fer, les analyses de RMN, CPV et spectrométrie de masse couplée avec la CPV (comparaisons avec des dérivés authentiques synthétisés par ailleurs [31]) mettent en évidence la formation des dérivés suivants: tétraméthyl-2,2,6,6 digerma-2,6 tétraméthyl-4,4,8,8 disila-4,8 di-

thiocanne-1,5 (**10a**, 48%); tétraméthyl-1,1,3,3 disilaéthane-1,3 (**11**, 5%); tétraméthyl-2,2,6,6 disila-2,6 diméthyl-4,4 germathiane (**12a**, 15%); tétraméthyl-2,2,4,4 digerma-2,4 diméthyl-6,6 sila-6 dithiane-1,3 (**13a**, 18%) et de $(\text{Me}_2\text{GeS})_3$ (**14**).

$\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{Si}(\text{Me}_2)\text{SGe}(\text{Me}_2)\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me}_2)\text{S}$ (**10a**). RMN ^1H (C_6D_6): $\delta(\text{CH}_3\text{Ge})$ 0.48 ppm (s), $\delta(\text{CH}_3\text{Si})$ 0.30 ppm (s), $\delta(\text{CH}_2)$ 0.10 ppm (s). Spectre de masse m/e 414 [M^+].

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2)\text{Si}(\text{Me}_2)\text{CH}_2$ (**11**) (fraction récupérée dans le piège à l'azote liquide). Spectre de masse m/e 144 [M^+].

$\text{Me}_2\text{Ge}(\text{CH}_2)\text{Si}(\text{Me}_2)\text{SSi}(\text{Me}_2)\text{CH}_2$ (**12a**). RMN ^1H (C_6H_6): $\delta(\text{CH}_3\text{Ge})$ 0.25 ppm (s), $\delta(\text{CH}_3\text{Si})$ 0.20 ppm (s), $\delta(\text{CH}_2)$ -0.02 ppm (s). Spectre de masse m/e : 280 [M^+].

$\text{Me}_2\text{Ge}(\text{CH}_2)\text{Si}(\text{Me}_2)\text{SGe}(\text{Me}_2)\text{S}$ (**13a**). RMN ^1H (C_6H_6): $\delta(\text{SGe}(\text{CH}_3)_2\text{S})$ 0.63 ppm (s); $\delta(\text{CH}_3\text{Si})$ 0.03 ppm (s), $\delta(\text{CH}_3\text{Ge})$ 0.50 ppm (s), $\delta(\text{CH}_2)$ 0.20 ppm (s). Spectre de masse $m/e = 342$ [M^+].

(b) *Action de l'oxygène O_2* . Une solution de 0.85 g (1.66 mmol) de **1** dans 10 cm^3 de C_6H_6 anhydre et dégazé est oxydée en tube de Schlenk à l'aide d'une rampe à gaz ($\text{N}_2 + \text{O}_2$) pendant 30 min. La réaction est très exothermique. Les analyses de CPV, RMN et spectrométrie de masse couplée avec la CPV mettent en évidence la formation des composés oxygénés analogues à ceux obtenus par réaction du soufre sur le complexe **1**: tétraméthyl-2,2,6,6 digerma-2,6 tétraméthyl-4,4,8,8 disila-4,8 dioxanne-1,5 (**10b**) $\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{Si}(\text{Me}_2)\text{OGe}(\text{Me}_2)\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me}_2)\text{O}$ (56%); tétraméthyl-1,1,3,3 disilaéthane-1,3 (**11**) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2)\text{Si}(\text{Me}_2)\text{CH}_2$ (traces); tétraméthyl-2,2,6,6 disila-2,6 diméthyl-4,4 germoxanne (**12b**) $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{CH}_2)\text{Si}(\text{Me}_2)\text{O}-\text{Si}(\text{Me}_2)\text{CH}_2$ (12%); tétraméthyl-2,2,4,4 digerma-2,4 diméthyl-6,6 sila-6 dioxanne-1,3 (**13b**) $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{CH}_2)\text{Si}(\text{Me}_2)\text{OGe}(\text{Me}_2)\text{O}$ (16%) et $(\text{Me}_2\text{GeO})_3$ (**14**) (traces).

Les dérivés **10b** et **12b** ont été identifiés par comparaison de leurs caractéristiques physicochimiques avec celles des produits de référence synthétisés par ailleurs [31].

10b: RMN ^1H (C_6D_6): $\delta(\text{CH}_3\text{Ge})$ 0.92 ppm, $\delta(\text{CH}_3\text{Si})$ 0.20 ppm, $\delta(\text{CH}_2)$ 0.60 ppm. Spectre de masse $m/e = 367$ [$M - 15$] $^+$.

12b: RMN ^1H (C_6D_6): $\delta(\text{CH}_3\text{Ge})$ 0.20 ppm (s), $\delta(\text{CH}_3\text{Si})$ 0.15 ppm (s), $\delta(\text{CH}_2)$ 0.26 ppm (s). Spectre de masse $m/e = 264$ [M^+].

13b: Spectre de masse $m/e = 311$ [$M - 15$] $^+$.

Bibliographie

- 1 E.H. Brooks, et J. Cross, *Organomet. Chem. Rev. A*, 6 (1970) 227.
- 2 N.S. Vyazankin, G.A. Razuvaev, et O.A. Kruglaya, *Organomet. Chem. Rev. A*, 3 (1968) 323.
- 3 J.F. Young, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 11 (1968) 91.
- 4 B.J. Aylett, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 11 (1968) 249.
- 5 F.G.A. Stone, dans E.A.V. Ebsworth, A.G. Maddock, A.G. Sharpe (Eds.), *New Pathways in Inorganic Chemistry*, Cambridge University Press, London, 1968, p. 283.
- 6 M.C. Baird, *Prog. Inorg. Chem.*, 9 (1968) 1.
- 7 U. Belluco, G. Deganello, R. Pietropaolo, et P. Uguagliati, *Inorg. Chim. Acta. Rev.*, (1970) 47.
- 8 (a) M.J. Newlands, in A.K. Sawyer (Ed.), *Organotin Compounds 3*, Marcel Dekker, New York, 1972, Chap. 11; (b) J.A. Zubieta, et J.J. Zuckerman, *Prog. Inorg. Chem.*, 24 (1978) 251.
- 9 F. Glockling et S.R. Stobart, *MTP International Review of Science 6, Inorg. Chem. Series one*, Butterworth, London, (1972) 63.
- 10 B.J. Aylett, *Organometallic Compounds*, 4 th edit., John Wiley and Sons, New York, 1980.
- 11 H.G. Ang, et P.T. Lau, *Organomet. Chem. Rev. A*, 8 (1972) 235.

- 12 C.S. Cundy, B.M. Kingston, et M.F. Lappert, *Adv. Organomet. Chem.*, 11 (1973) 253.
- 13 F. Hoefler, *Top. Curr. Chem.*, 50 (1974) 129.
- 14 B.J. Aylett, J.M. Campbell et A. Walton, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 2110.
- 15 A. Bonny, *Coord. Chem. Rev.* 25 (1978) 229.
- 16 B.K. Nicholson, K.M. Mackay, et R.F. Gerlach, *Rev. Silicon, Germanium, Tin and Lead Comp.*, 5 (1981) 67.
- 17 M. Lesbre, P. Mazerolles, et J. Satgé, dans D. Seyferth (Ed.), *The Organic Compounds of Germanium*, John Wiley and Sons, London, New York, 1971.
- 18 (a) K.M. Mackay et B.K. Nicholson, dans G. Wilkinson, F.G.A. Stone et E.W. Abel (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Oxford, 1982, Vol. 6, Chap. 43, p. 1043; (b) D.F. Shriver, et K.H. Whitmore, *ibid.*, Vol. 4, Chap. 31, p. 308; (c) P. Rivière, M. Rivière-Baudet, et J. Satgé, *ibid.*, Vol. 2, Chap. 10, p. 399; (d) A. Bonny, et K.M. MacKay, *J. Organomet. Chem.*, 144 (1978) 389.
- 19 W. Petz, *Chem. Rev.*, 86 (1986) 1019.
- 20 J. Greene, et D. Curtis, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 2324.
- 21 L. Vancea, et W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 511.
- 22 C.S. Candy, et M.F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1972) 445.
- 23 F.H. Carré, et J.J.E. Moreau, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 3099.
- 24 H. Sakurai, T. Kobayashi, et Y. Nakadaira, *J. Organomet. Chem.*, 162 (1978) C43.
- 25 C.S. Liu, et C.W. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 6746; T.H. Hseu, Y. Chi, et C.S. Liu, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 199.
- 26 W. Fink, *Helv. Chim. Acta*, 59 (1976) 606.
- 27 J. Barrau N. Ben Hamida, A. Agrébi, et J. Satgé, *Organometallics*, 8 (1989) 1585.
- 28 I.S. Butler, S. Kishner, et K.R. Plowman, *J. Mol. Struct.* 43 (1978) 9.
- 29 D.L. Johnson, et J.A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6433.
- 30 J. Barrau, N. Ben Hamida, A. Agrébi, et J. Satgé, *Inorg. Chem.*, sous presse.
- 31 J. Barrau, N. Ben Hamida, et J. Satgé, *Synth. React. Inorg. Met. - Org. Chem.*, sous presse.
- 32 A. Carrick et F. Glockling, *J. Chem. Soc.*, (1966) 623.
- 33 R. Kummer and W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1208.