

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

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

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

(Reçu le 29 janvier 1987)

### Abstract

Dehydrochlorination of germylene-transition metal complexes of the type  $\text{Cl}_2\text{GeCr}(\text{CO})_5 \cdot \text{Ph}_2\text{C}=\text{NH}$  or  $\text{Cl}_2\text{GeCr}(\text{CO})_5 \cdot \text{PhCH}=\text{NOH}$  stabilized by complexation with imine or oxime was investigated. New germylene complexes were obtained by reaction with amine or by reaction with bis(triethylgermyl)mercury. Such compounds were also prepared from germylene complexes  $\text{Cl}_2\text{M}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$  by exchange reaction with organogermanes  $\text{Et}_3\text{GeY}$  where  $\text{Y} = \text{N} <, \text{OR}, \text{SR}$ .

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

### Résumé

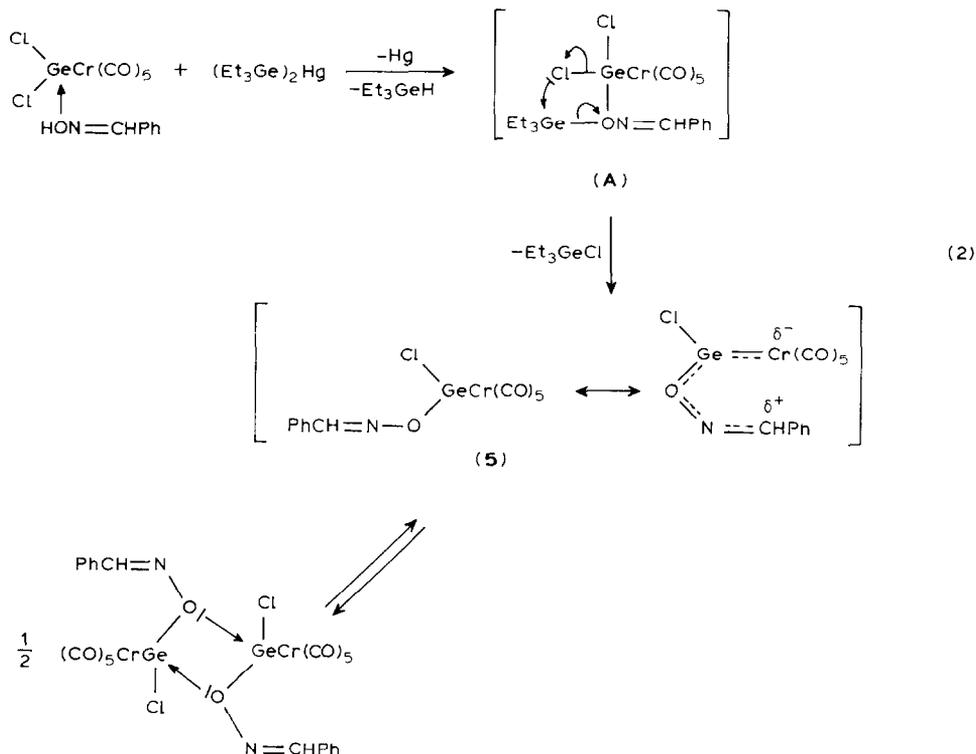
Les réactions de déchlorhydratation de complexes de métaux de transition à ligande germylène stabilisés par une imine ou une oxime des types  $\text{Cl}_2\text{GeCr}(\text{CO})_5 \cdot \text{Ph}_2\text{C}=\text{NH}$  et  $\text{Cl}_2\text{GeCr}(\text{CO})_5 \cdot \text{PhCH}=\text{NOH}$  ont été étudiées. L'action des amines ou du bis(triéthylgermyl)mercure conduit à de nouveaux germylènes fonctionnels complexes. De tels dérivés ont pu être également synthétisés à partir des complexes  $\text{Cl}_2\text{GeM}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$ , par réaction d'échange avec divers organogermanes fonctionnels  $\text{Et}_3\text{GeY}$  ( $\text{Y} = \text{N} <, \text{OR}, \text{SR}$ ).

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

### Introduction

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





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

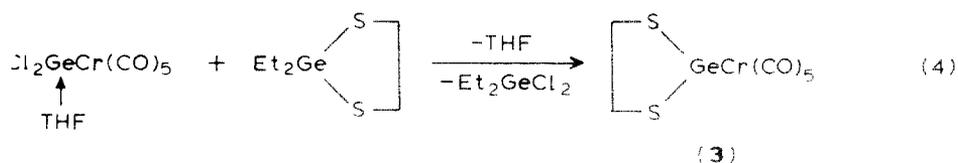
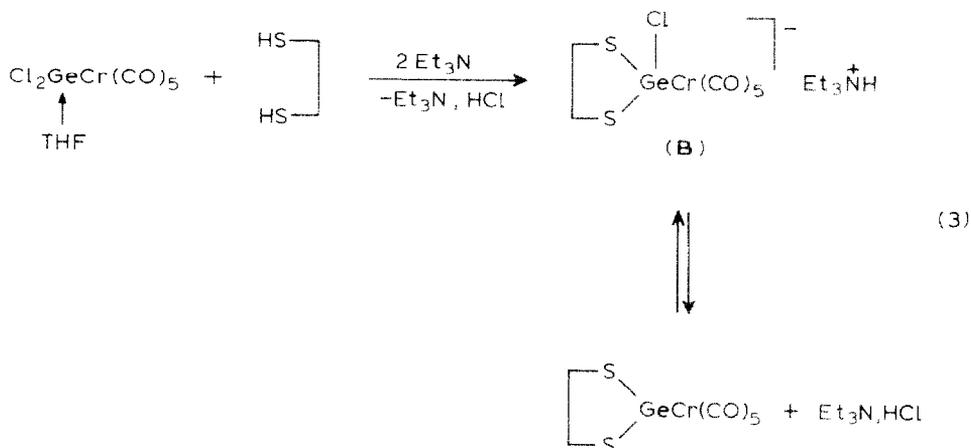
L'action de ce même germylmercure sur le complexe à ligande germylène stabilisé par l'imine **1** est plus lente. Le clivage de la liaison germanium-mercure par le groupement NH apparaît plus difficile. Une décomposition partielle du complexe attendu ( $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N})\text{ClGeCr}(\text{CO})_5$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

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

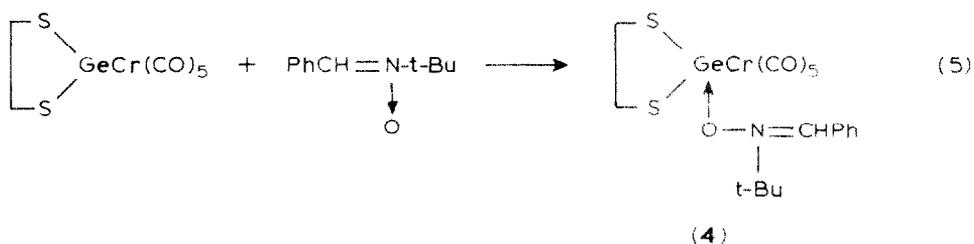
Les réactions classiques de substitution de l'halogène  $\text{>Ge-X}$  par action d'un composé  $\text{-Y-H}^+$  en présence de l'amine [5] se sont révélées peu adaptées à la fonctionnalisation du germanium dans ces complexes (éq. 3).

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

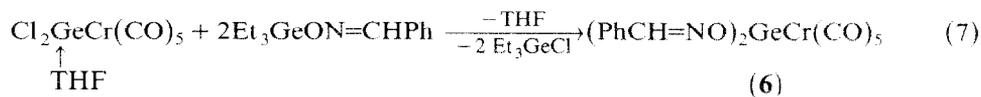
Par contre, les réactions d'échange avec divers organogermanes fonctionnels sont quasi-quantitatives après élimination d'organochlorogermane (éq. 4). Signalons que Jutzi et al. avaient observé des réactions similaires avec des silanes et stannanes fonctionnels [6,7].



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

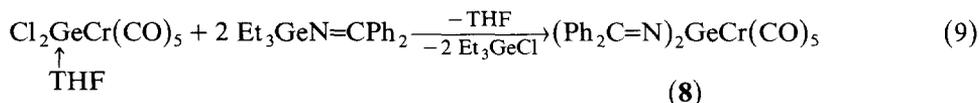
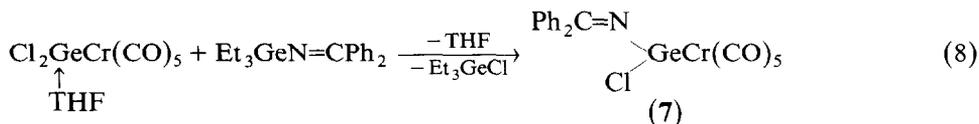


Nous avons pu ainsi obtenir une série de complexes à ligande germylène diversement substitués sur le germanium et en particulier les premiers complexes à liaison germanium-oxygène de ce type, stables (éq. 6 et 7).



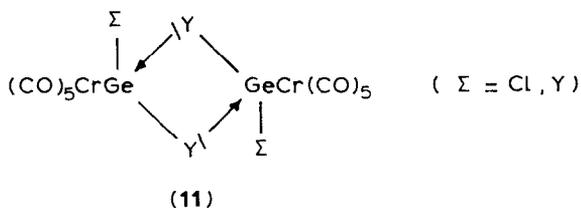
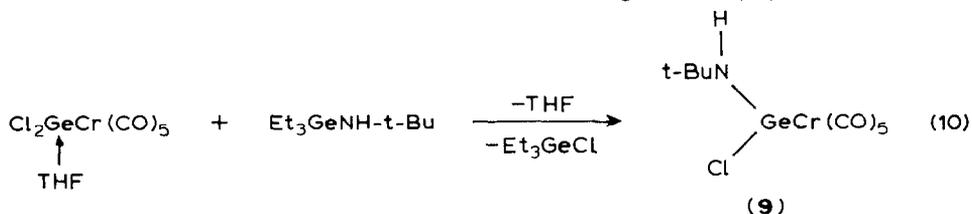
Ces réactions sont parfaitement sélectives et conduisent aux dérivés mono- ou bi-fonctionnels.

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



Cependant, dans ce dernier cas, la réaction suivie à partir de la formation de  $\text{Et}_3\text{GeCl}$  n'est pas totale et conduit à un mélange de dérivés 7 et 8. Le dérivé disubstitué 8 n'a donc pu être isolé pur.

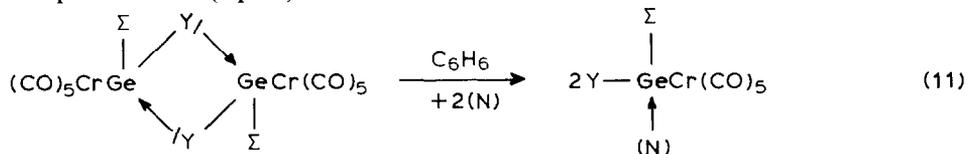
Ces mêmes complexes germaniés réagissent facilement avec les germylamines (éq. 10). Ces complexes cristallisent sous forme dimère (détermination par spectrométrie de masse) vraisemblablement par association par liaison dative entre le doublet de l'hétéroélément Y et les orbitales vacantes du centre germanié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



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

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

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





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

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

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

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

#### *Action du bis(triéthylgermyl)mercure sur 1*

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

#### *Action du bis(triéthylgermyl)mercure sur 2*

A 0.19 g (0.40 mmole) de complexe **2** en solution dans 10  $\text{cm}^3$  de  $\text{C}_6\text{H}_6$ , sont ajoutés 0.21 g (0.40 mmole) de  $(\text{Et}_3\text{Ge})_2\text{Hg}$ . Après 12 h à 20 °C, sous agitation magnétique et à l'abri de la lumière, la solution surnageante analysée par CPV, montre la formation de  $\text{Et}_3\text{GeH}$ ,  $\text{Et}_3\text{GeCl}$  et la disparition totale de  $(\text{Et}_3\text{Ge})_2\text{Hg}$ . Après élimination du mercure ainsi formé, la solution concentrée sous pression réduite puis traitée par un mélange pentane/éther conduit après décantation et séchage à une poudre jaune pâle:  $\text{PhCH}=\text{NOGe}(\text{Cl})\text{GeCr}(\text{CO})_5$ . 0.13 g (Rdt. 77%) identifiée par RMN, IR et spectrométrie de masse à un échantillon de produit pur **5** synthétisé par réaction d'échange (cf. ci-dessous et Tableau 1).

#### *Réaction de déchlorhydratation par la triéthylamine*

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

Tableau 1  
Caractéristiques physicochimiques de complexes à ligande germylène

Prod- uits	IR (cm <sup>-1</sup> ) (Nujol)	RMN ppm (solvant)	Spectrométrie de masse	Formule moléculaire	Analyse (Trouvé (calc.)(%))				
					C	H	Cl	N	S
<b>3</b>	$\nu(\text{CO})$ 2070(m), 1980(sh), 1940 (v.s)	$\delta(\text{CH}_2)$ 3.07(s)((CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO)		C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> CrGeO <sub>5</sub> S <sub>2</sub>	23.75 (23.56)	1.16 (1.13)			17.64 (17.97)
<b>4</b>	$\nu(\text{CO})$ 2055(m), 1985(sh), 1920 (v.s), $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1613(w)	$\delta(\text{t-Bu})$ 1.76(s), $\delta(\text{CH}_3)$ 3.28 (s,1), $\delta(\text{CH})$ 8.00 (s) $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.50-8.60(m)	[M - PhCH=N(O)-t-Bu]: m/e 358, puis perte de 5CO; [PhCH=N(O)-t-Bu]: m/e 177	C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> CrGeNO <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	40.50 (40.48)	3.79 (3.56)			3.07 (2.62) (12.00)
<b>5</b>	$\nu(\text{CO})$ 2070(m), 1935(v.s) $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1595(w)	$\delta(\text{CH})$ 7.98(s) $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.50-8.60(m)	[M] <sup>+</sup> m/e 840 [M] <sup>+</sup> m/e 421	C <sub>13</sub> H <sub>6</sub> ClCrGeNO <sub>6</sub>	34.88 (34.28)	1.62 (1.43)	7.86 (8.44)		3.29 (3.33)
<b>6</b>	$\nu(\text{CO})$ 2070(s), 1970(sh), 1930(v.s) $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1600(w)	$\delta(\text{CH})$ 7.88(s) $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.18-8.35(m)	[M] <sup>+</sup> m/e 506	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> CrGeN <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	44.77 (45.18)	2.18 (2.38)			4.97 (5.55)
<b>7</b>	$\nu(\text{CO})$ 2065(s) 1995(sh), 1930 (v.s) $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1540	$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.43-8.03(m)	[M] <sup>+</sup> m/e 960 perte 10CO	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> ClCrGeNO <sub>5</sub>	44.42 (44.99)	2.31 (2.08)	8.24 (7.38)		2.75 (2.92)
<b>9</b>	$\nu(\text{NH})$ 3190(w) $\nu(\text{CO})$ 1965(s) 1930(v.s)	$\delta(\text{t-Bu})$ 1.36(s)	[M] <sup>+</sup> m/e 744 [(M) <sub>2</sub> - Cl], m/e 709; puis perte de 5CO [M] <sup>+</sup> m/e 373	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> ClCrGeNO <sub>4</sub>	29.32 (29.00)	2.80 (2.68)	9.02 (9.53)		3.91 (3.76)
<b>10</b>	$\nu(\text{NH})$ 3200(w) $\nu(\text{CO})$ 2080(s) 1980(sh), 1940(v.s)	$\delta(\text{t-Bu}(p))$ 1.36(s) $\delta(\text{t-Bu}(o))$ 1.61 (s) $\delta(\text{C}_6\text{H}_2)$ 7.55(s)							

### Synthèse de 3

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

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

### Synthèse de 5

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

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

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

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

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

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

### Préparation de $Et_3GeONCHPh$

Dans un tube de Schlenk, sont ajoutés 1.80 g (18 mmoles) de triéthylamine à une solution benzénique (20 cm<sup>3</sup>) de 3.48 g (18 mmoles) de  $Et_3GeCl$  et de 2.16 g (18 mmoles) de  $PhCH=NOH$ . Le mélange réactionnel est abandonné une nuit sous agitation magnétique à température ambiante. Après élimination du chlorhydrate de la triéthylamine par filtration, la solution concentrée conduit par distillation à 4 g de  $Et_3GeON=CHPh$  (Rdt. 80%). Eb. 82–84°C/10<sup>-2</sup> mmHg. RMN ( $CDCl_3$ ):  $\delta(Et_3Ge)$  1.16(s),  $\delta(CH)$  8.26(s),  $\delta(C_6H_5)$  7.23–7.76 (m) ppm. IR (pur)  $\nu(C=N)$  1600 (w) cm<sup>-1</sup>. Analyse. Trouvé: C, 55.97; H, 7.55; N, 4.87.  $C_{13}H_{21}ONGe$  calc.: C, 55.82; H, 7.51; N, 5.00%.

### Préparation de $Ph_2C=NGeEt_3$

Le dérivé lithié de l'imine  $Ph_2C=NH$  a été préparé selon réf. 15: à 2.57 g (25 mmoles) de benzonitrile en solution dans l'éther, sont ajoutés 12.50 cm<sup>3</sup> de phényllithium en solution dans benzène/éther (70/30) (1.4 mmole). La solution est abandonnée 12 h à 20°C sous agitation magnétique.

Le triéthylchlorogermane, 4.86 g (25 mmoles) en solution dans 10 cm<sup>3</sup> d'éther est ensuite ajouté lentement. Après 24 h d'agitation, l'éther est chassé puis remplacé par 20 cm<sup>3</sup> de pentane. Après élimination du chlorure de lithium par centrifugation, la solution concentrée conduit après distillation à 5.94 g de  $Et_3GeN=CPh_2$ . Rdt. 70%. Eb.: 112–120°C/10<sup>-2</sup> mmHg. RMN ( $CDCl_3$ ):  $\delta(C_6H_5)$  7.40 (s),  $\delta(Et_3Ge)$  0.40–1.20 (m) ppm. IR (pur):  $\nu(C=N)$  1635 (s) cm<sup>-1</sup>. Analyse. Trouvé: C, 67.37; H, 7.32; N, 4.28.  $C_{19}H_{23}NGe$  calc.: C, 67.16; H, 7.36; N, 4.12.

### Synthèse de **9**

A 0.36 g (0.89 mmole) de complexe  $Cl_2GeCr(CO)_5 \cdot THF$  en suspension dans 10 cm<sup>3</sup> d'hexane, sont ajoutés 0.21 g (0.89 mmole) de  $t-BuNHGeEt_3^*$ . La réaction est immédiate et on note un changement de coloration. Après 5 h à 20°C, sous agitation magnétique, l'analyse par CPV de la solution indique la disparition totale de  $t-BuNHGeEt_3$  et la formation de  $Et_3GeCl$ . Le mélange réactionnel est alors décanté et le résidu lavé par 4 cm<sup>3</sup> d'hexane puis séché sous pression réduite. 0.19 g (Rdt. 92%) de poudre jaune pâle sont ainsi obtenus:  $t-BuNHGe(Cl)Cr(CO)_5$ ; P.F. 105–110°C (déc.), les caractéristiques physicochimiques de ce complexe sont données dans le Tableau 1.

### Synthèse de **10**

A 0.33 g (0.60 mmole) de complexe  $Cl_2GeW(CO)_5 \cdot THF$  en suspension dans 10 cm<sup>3</sup> d'hexane, sont ajoutés 0.25 g (0.60 mmole) de  $Et_3GeNHAr^*$  (Ar = tri-*t*-butylphényl). Le mélange réactionnel est décanté après 16 h sous agitation magnétique, à température ambiante. Le résidu est lavé par 20 cm<sup>3</sup> d'éther de pétrole et conduit après séchage sous pression réduite, à une poudre jaune pâle. Complexe **10**: 0.38 g (Rdt. 92%). P.F. 120–125°C souillé de traces de complexe  $Cl_2Ge[W(CO)_5]_2$  [12] caractérisé par spectrométrie de masse et difficile à éliminer (cf. Tableau 1).

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

## Bibliographie

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