

106. Réactions d'addition-élimination à partir d'hétérocycles germaniés du type R_2Ge . II. Les germa-2-diazolidines-1,3

par **Hélène Lavayssière, Gabriel Dousse et Jacques Satgé**

Laboratoire de chimie des Organominéraux, Université Paul Sabatier Toulouse (France)

(23. II. 76)

Addition-elimination reactions from germanium heterocycles R_2Ge . II. 2-Germa-

1,3-diazolidines (X = Y = NMe). – *Summary.* The reactivity of 2-Germa-1,3-diazolidines with unsaturated compounds such as heterocumulenes (CS_2 , $PhNCO$, $PhNCS$) and with carbonyl compounds (aldehydes and ketones) has been investigated. Generally the formation of mono- and diinsertion derivatives is observed. The elimination reactions of $(Et_2GeO)_n$ and $(Et_2GeS)_3$ from these addition derivatives lead to corresponding carbon diazolidines.

The mechanism of these addition-elimination reactions is precised. The interest of these reactions in organic synthesis is underlined.

Introduction. – Les premiers résultats concernant les réactions d'addition-élimination à partir d'hétérocycles germaniés du type R_2Ge  sont cités dans une note préliminaire [1]. Nous avons au cours d'un précédent mémoire traité de la réactivité des dioxolannes germaniés vis-à-vis de certains dérivés insaturés tels que les dérivés carbonylés et des hétérocumulènes [2]. La formation de dérivés de mono- et diinsertion dans les liaisons Ge-O a été mise en évidence. Leur décomposition thermique conduit avec élimination d'oxyde de dialcoylgermanium aux dioxolannes carbonés correspondants. Le mécanisme et la stéréochimie de ces réactions d'addition-élimination ont été précisés.

Nous décrivons ici le même type de réactions à partir de germa-2-diazolidines-1,3.

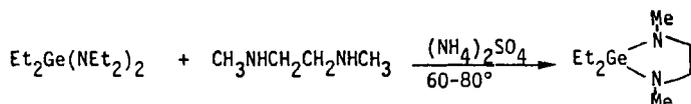
La réactivité de la liaison Ge-N a été essentiellement étudiée à partir d'alcoylgermylamines acycliques [3–6]. Les réactions avec les aldéhydes et cétones et divers hétérocumulènes ont été décrites plus en détail dans [7] et [8] [9] [10]. L'action de CO_2 et de $PhNCO$ sur la germa-2-diazolidine-1,3 a été très succinctement citée par *Zuckerman* [11].

Nous avons au cours de nos réactions généralement mis en évidence le dérivé de monoinsertion mais dans certains cas seule la formation du dérivé de diinsertion a été notée (cas de CS_2).

La stabilité thermique et les réactions de décomposition par β -élimination de ces dérivés seront analysées.

Résultats et discussion. – La diméthyl-1,3-diéthyl-2,2-germa-2-diazolidine-1,3 est obtenue avec d'excellents rendements par réaction de transamination entre le

diéthyl-bis(diéthylamino)germane et le N,N'-diméthyl-éthane-diamine-1,2 en présence de sulfate d'ammonium [12].



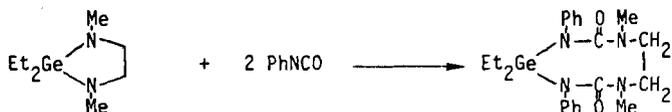
L'isocyanate de phényle s'additionne sur la liaison Ge-N des germa-2-diazolidines-1,3 par ouverture de la double liaison C=N suivant une réaction comparable à celle observée pour les trialkoylgermylamines et un mécanisme d'addition à quatre centres déjà proposé [3] [6].

Pour un rapport molaire PhNCO/germa-diazolidine de 1:1, seul le dérivé de monoinsertion a été obtenu. Ce dérivé stable à température ambiante se décompose



à la distillation pour conduire à la diméthyl-1,3-phénylimino-2-diazolidine-1,3 et libération d'oxyde de diéthylgermanium. Cette décomposition n'est explicable que si on suppose une transposition préalable du dérivé de monoinsertion de la forme N en forme O (Schéma 1, voie A). Cette hypothèse a déjà été proposée par *Itoh et al.* [10] lors de l'étude de la décomposition du dérivé de monoinsertion issu de l'addition de PhNCO sur les N-méthyl-bis(triméthylgermyl)amines.

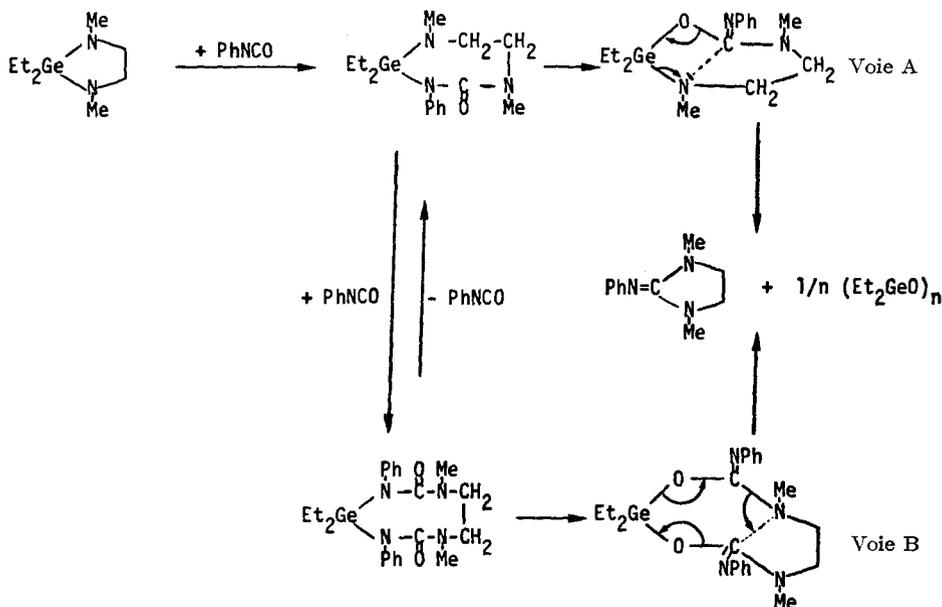
Lorsque le rapport molaire PhNCO/germa-diazolidine est égal à 2, on observe alors la formation du dérivé de diinsertion. Ce dérivé chauffé à 210° en tube scellé



libère une molécule de diméthyl-1,3-phénylimino-2-diazolidine-1,3, de l'oxyde de diéthylgermanium et une molécule de PhNCO. Le schéma 1 rend compte de deux voies possibles pour cette réaction d'élimination:

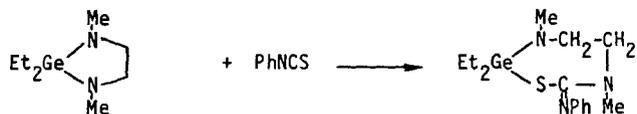
- 1) Réversibilité de la réaction de diinsertion et formation du dérivé de monoinsertion qui, après transposition de la forme N en forme O, se décomposerait en oxyde de diéthylgermanium et en phényliminodiazolidine (Voie A).
- 2) Transposition du dérivé de diinsertion (forme N en forme O) suivie de décomposition (Voie B).

Schéma 1



Dans l'action du phénylisothiocyanate sur les germa-2-diazolidines-1,3 la formation exclusive du dérivé d'addition à enchaînement $\text{>Ge-S-C-N}<$ est observée.

Ce dérivé peut provenir de l'addition soit à la double liaison C=S soit à la double liaison C=N suivie de la transposition du dérivé d'addition. Cette transposition étant favorisée par la plus grande affinité des groupements organogermaniés vis-à-vis du soufre comparativement à l'azote en accord avec les observations de *Itoh & Ishii* [10] à partir de réactions de même type. Ces mêmes auteurs indiquent par ailleurs une variation des énergies de liaisons dans ces motifs suivant: $\text{Ge-S} > \text{Ge-O} \simeq \text{Ge-N}$ [10]. Comme pour PhNCO, un mélange en quantité stoechiométrique de PhNCS et de germa-2-diazolidine-1,3, conduit au dérivé de monoinsertion. Ce dérivé instable



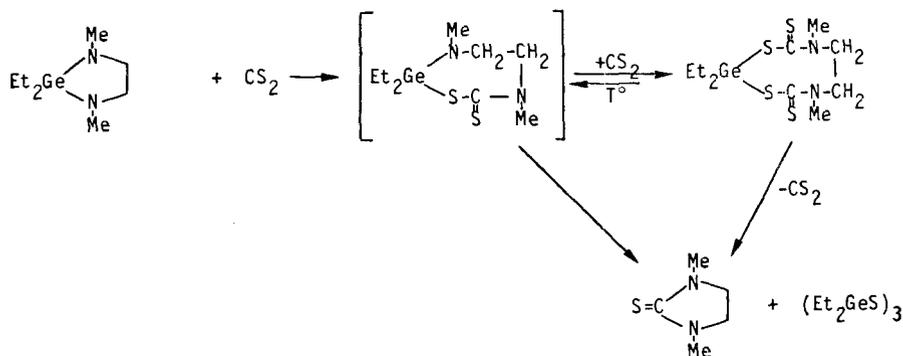
thermiquement conduit par décomposition à l'hexaéthylcyclo-trigermathiane (Et₂GeS)₃ et à la diméthyl-1,3-phénylimino-2-diazolidine-1,3 suivant un schéma de décomposition analogue à celui du schéma 1 (Voie A).

Le dérivé de diinsertion s'obtient par action de deux molécules de PhNCS sur une molécule de germa-2-diazolidine-1,3.



Ce dérivé se décompose à la chaleur pour conduire après régénération d'une molécule de PhNCS, à $(\text{Et}_2\text{GeS})_3$ et à la phényliminodiazolidine. Les deux schémas réactionnels déjà proposés dans la décomposition du dérivé de diinsertion de PhNCO peuvent également rendre compte de ce résultat (Voies A et B).

L'action de CS_2 en quantité stoechiométrique (1:1) sur la germa-2-diazolidine-1,3 conduit au dérivé de diinsertion et à la thiodiazolidine. Ce dernier dérivé provient vraisemblablement de la décomposition du dérivé de monoinsertion instable, préalablement formé.

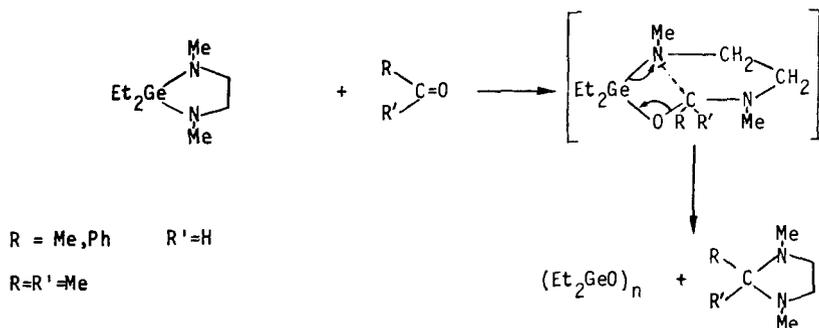


Le dérivé de diinsertion chauffé à 150° se décompose en donnant également la thiodiazolidine et $(\text{Et}_2\text{GeS})_3$.

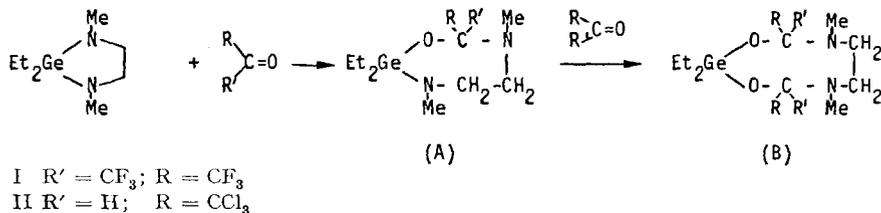
Les deux mécanismes d'addition-élimination proposés dans les cas de PhNCO et PhNCS sont également applicables (*cf.* schéma 1, Voies A et B). Des réactions du même type ont été décrites par *Sakai & Ishii* [13] à partir des stanna-2-diazolidines-1,3.

Comme dans le cas des germylamines [7], les germa-2-diazolidines-1,3 réagissent facilement avec les aldéhydes ou cétones non activés (MeCHO , PhCHO , $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CO}$). Dans tous les cas, le produit d'addition n'a pas été isolé; seuls ont été caractérisés les dérivés découlant de la réaction d'élimination dont le mécanisme implique l'attaque nucléophile intramoléculaire de l'atome d'azote sur l'atome de carbone électrophile >C=O-Ge [2] avec passage par un état de transition à quatre centres et formation d'oxyde de diéthylgermanium et de la diazolidine carbonée correspondante.

Schéma 2



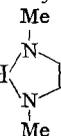
Par contre, le chloral et l'hexafluoroacétone s'additionnent aux germa-2-diazolidines-1,3 en conduisant aux dérivés de monoinsertion puis aux dérivés de diinsertion qui ont pu être caractérisés.



Le produit IA stable a pu être isolé par distillation. Par contre, la réaction de formation du dérivé de diinsertion est réversible et IB redonne IA avec libération d'une molécule de (CF₃)₂CO vers 50° sous 10⁻² Torr.

Dans les réactions de décomposition thermique du dérivé de monoinsertion du chloral, nous avons noté deux réactions principales:

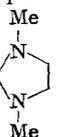
- la formation du chloral et de la germa-2-diazolidine-1,3 de départ dans les proportions de 20% (réversibilité de la réaction d'insertion);
- la réaction d'élimination classique avec formation d'oxyde de diéthylgermanium

et des polymères provenant de la diazolidine carbonée $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}$  instable.

(Schéma 2).

Par ailleurs la décomposition thermique du dérivé d'insertion IIB conduit à deux réactions principales:

- la formation, avec départ de chloral, de (Et₂GeO)_n et de polymères de la diazoli-

dine carbonée $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}$  suivant un mécanisme représenté sur le schéma 2 et

- une réaction d'échange direct entre le chloral et la germa-2-diazolidine-1,3 qui conduit à une forte proportion de Et₂GeCl₂ et de dérivés non identifiés.

Nous soulignerons que ces réactions d'addition-élimination qui conduisent avec d'excellents rendements à diverses diazolidines, en particulier aux phénylimino-diazolidines et thiodiazolidines, sont des réactions de synthèses intéressantes comparativement aux réactions classiques à partir de CSeCl₂ et PhNCCl₂. (cf. tableau 1). Par ailleurs, la synthèse des diazolidines à partir des dérivés carbonylés a lieu en milieu neutre avec d'excellents rendements (cf. tableau 2).

Partie expérimentale

Les analyses spectrales infra-rouges ont été réalisées sur spectrophotomètres *Perkin Elmer* 337 et 457.

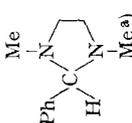
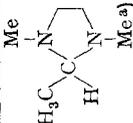
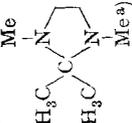
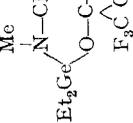
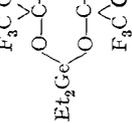
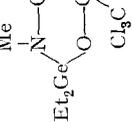
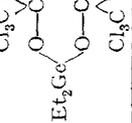
Les spectres de résonance magnétique nucléaire protonique ont été enregistrés sur spectromètres *Varian* A 60 et T 60. Les déplacements chimiques sont données en ppm par rapport au TMS.

Les analyses chromatographiques ont été effectuées sur chromatographe A90P₄ détection par thermistance, colonne SE 30 sur chromosorb (20%).

Tableau 1

Réactifs	Dérivé d'addition	Rdt. (%)	RMN. ($\delta \cdot 10^{-6}$)	Ref. TMS	IR. (cm^{-1})	Produits de décomposition
CS_2		63	$\text{NCH}_3 = 3,47 \text{ s}$ $\text{NCH}_2 = 4,26 \text{ s}$ (solvant CDCl_3)		$\text{Ge-S} = 380$ $\text{C-S} = 1190$ $\text{C-S} = 685$	 + $(\text{Et}_2\text{GeS})_3$ + CS_2
			37			(Rdt. = 95%)
Ph_2NCO		71	$\text{NCH}_3 = 2,93 \text{ s}$ $\text{NCH}_2 = 3,21 \text{ s}$ (solvant CDCl_3)		$\text{C=O} = 1650$	 + $(\text{Et}_2\text{GeO})_4$ + Ph_2NCO
			≈ 100	$\text{CONCH}_3 = 2,80 \text{ s}$ $\text{GeNCH}_3 = 2,46 \text{ s}$ $\text{CONCH}_2 \text{ vers } 3,11 \text{ m}$ $\text{GeNCH}_2 \text{ vers } 2,68 \text{ m}$ (solvant C_6H_6)	$\text{C=O} = 1650$	 + $(\text{Et}_2\text{GeO})_4$
PhNCS		≈ 100	$\text{NCH}_2 = 3,59 \text{ s}$ $\text{NCH}_3 = 2,90 \text{ s}$ (solvant C_6H_6)		$\text{Ge-S} = 380$	 + $(\text{Et}_2\text{GeS})_3$ + PhNCS
			≈ 100	$\text{GeNCH}_3 = 2,43 \text{ s}$ $\text{CNCH}_3 = 2,91 \text{ s}$ $\text{GeNCH}_2 \text{ vers } 2,71 \text{ m}$ $\text{CNCH}_2 \text{ vers } 3,36 \text{ m}$	$\text{Ge-S} = 380$	 + $(\text{Et}_2\text{GeS})_3$

Tableau 2

Réactifs	Produits de la réaction	Rdt. (%)	RMN. ($\delta \cdot 10^{-6}$) Ref. TMS (produits purs)
PhCHO		81	$NCH_3 = 2,06\ s$ $NCH_{DB} = \text{entre } 2,26 \text{ et } 2,60\ m$ $NCH_{AA} = \text{entre } 3,13 \text{ et } 3,41\ m$
CH ₃ CHO		72	$CCH_3 = 1,06\ d$ $J_{CH-CH_3} = 5\ Hz$ $NCH_3 = 2,20\ s$ $NCH_{DB} = \text{entre } 2,20 \text{ et } 2,51\ m$ $NCH_{AA} = \text{entre } 2,90 \text{ et } 3,16\ m$
(CH ₃) ₂ CO		84	$CCH_3 = 0,90\ s$ $NCH_3 = 2,22\ s$ $NCH_2 = 2,68\ s$
(CF ₃) ₂ CO		70	(solvant C ₆ H ₆) $NCH_3 = 2,48\ s$ $NCH_3 = 2,58$ (sept.) $J_{HF} = 1,3\ Hz$ $NCH_2CH_2 = \text{entre } 2,71 \text{ et } 3,03\ m$
(CF ₃) ₂ CO		100 ^{b)}	$NCH_3 = 2,35$ (sept.) $J_{HF} = 1,5\ Hz$ $NCH_3 = 2,93\ s$
Cl ₃ CCO		100 ^{b)}	(solvant C ₆ H ₆) $CH = 4,68\ s$ $NCH_3 = 2,43\ s$ (lié au germanium) $NCH_3 = 2,50\ s$
Cl ₃ CCO		100 ^{b)}	$CH = 4,78\ s$ avec épaulement $NCH_3 = 2,56\ s$ } 2 couples de $NCH_3 = 2,46\ s$ } diastéréoisomères $NCH_2CH_2 = \text{entre } 2,20 \text{ et } 3,60\ m$

a) A côté des produits cités se forme l'oxyde de diéthylgermanium. b) Réaction totale contrôlée par RMN.

1. *Synthèse de la diméthyl-1,3-diéthyl-2,2-germa-2-diazolidine-1,3.* A 22,14 g (0,081 mol) de diéthyl-bis(diéthylamino)germanium sont ajoutés goutte à goutte 7,10 g (0,081 mol) de N,N'-diméthyl-éthanediamine, en présence de 0,1 g de sulfate d'ammonium. Le milieu réactionnel est chauffé au reflux de la diéthylamine pendant 10 h. Après distillation de la diéthylamine formée (10,53 g, rdt. 88%), le résidu soumis à la distillation fractionnée conduit à 14,6 g (83%) de diméthyl-1,3-diéthyl-2,2-germa-2-diazolidine-1,3. Eb. 80–81°/16 Torr. RMN. (C_6H_6): 2,60, s, N–CH₃; 2,88, s, N–CH₂.

2. *Addition de l'isocyanate de phényle sur la diméthyl-1,3-diéthyl-2,2-germa-2-diazolidine-1,3.* – 2.1. *Monoinsertion.* A 0° et sous agitation 0,81 g (0,0068 mol) d'isocyanate de phényle sont ajoutés goutte à goutte à 1,48 g (0,0068 mol) de diméthyl-1,3-diéthyl-2,2-germa-2-diazolidine-1,3 en solution dans 10 ml de benzène. Après retour à temp. ambiante, une analyse RMN. du mélange brut confirme l'obtention du dérivé de monoinsertion, dont les caractéristiques de RMN. et IR. sont données dans le tableau 1. Soumis à la distillation, le dérivé de monoinsertion se décompose en donnant 1,08 g (84%) de diméthyl-1,3-phénylimino-2-diazolidine-1,3. (Eb. = 125°/0,15 Torr; $n_D^{20} = 1,5906$) et de l'oxyde de diéthylgermanium (Et₂GeO)₄ (Eb. 147–150°/10 Torr).

2.2. *Diinsertion.* A 0° et sous agitation, 3,38 g (0,028 mol) d'isocyanate de phényle sont ajoutés goutte à goutte à 3,08 g (0,014 mol) de diméthyl-1,3-diéthyl-2,2-germa-2-diazolidine-1,3. Après concentration du benzène à 30° sous pression réduite, on obtient après recristallisation dans benzène/hexane, 4,6 g (71%) de dérivé de diinsertion cristallisé blanc, F. = 205–206°.

C₂₂H₃₀GeN₄O₂ Calc. C 58,07 H 6,59 N 12,32% Tr. C 57,94 H 6,61 N 12,26%

Etude de la stabilité thermique: 4,6 g de dérivé de diinsertion, chauffés en tube scellé à 210° pendant 90 min. puis fractionnés sous pression réduite, conduisent à 0,66 g (55%) d'isocyanate de phényle, 1,51 g (79%) de diméthyl-1,3-phénylimino-2-diazolidine-1,3 (Eb. 125°/0,15 Torr; $n_D^{20} = 1,5906$) et de l'oxyde de diéthylgermanium tétramère (Eb. 147–150°/10 Torr).

3. *Addition de l'isothiocyanate de phényle au diméthyl-1,3-diéthyl-2,2-germa-2-diazolidine-1,3.* – 3.1. *Monoinsertion.* A 0° et sous agitation, 2,01 g (0,015 mol) de PhNCS sont ajoutés goutte à goutte à 3,23 g (0,015 mol) de diméthyl-1,3-diéthyl-2,2-germa-2-diazolidine-1,3 en solution dans 10 ml de benzène. Après retour à temp. ambiante, l'analyse IR. du mélange montre la disparition totale de l'absorption caractéristique de PhNCS à 2070 cm⁻¹. Le spectre de RMN. du mélange brut confirme l'obtention du dérivé de monoinsertion. (cf. Tableau 1). Après concentration du benzène sous 10 Torr, le résidu distillé sous pression réduite conduit à 2,39 g (84%) de diméthyl-1,3-phénylimino-2-diazolidine-1,3 (Eb. 122–124°/0,2 Torr; $n_D^{20} = 1,5906$) et 1,64 g (84%) de (Et₂GeS)₃ (Eb. 135°/0,2 Torr).

3.2. *Diinsertion.* A 0° et sous agitation, 4,38 g (0,032 mol) d'isothiocyanate de phényle sont ajoutés goutte à goutte à 3,51 g (0,016 mol) de diméthyl-1,3-diéthyl-2,2-germa-2-diazolidine-1,3 en solution dans 15 ml de benzène. Après retour à temp. ambiante, l'analyse IR. du mélange réactionnel montre la disparition de l'absorption caractéristique de PhNCS à 2070 cm⁻¹. Le spectre de RMN. du mélange brut confirme l'obtention du dérivé de diinsertion (cf. Tableau 1). A la distillation, ce dérivé se décompose avec formation de 1,02 g (46%) de PhNCS, 2,7 g (87%) de diméthyl-1,3-phénylimino-2-diazolidine-1,3 (Eb. 122–124°/0,2 Torr) et 1,28 (78%) de (Et₂GeS)₃ (Eb. = 135°/0,2 Torr).

4. *Action du sulfure de carbone sur la diméthyl-1,3-diéthyl-2,2-germa-2-diazolidine-1,3.* A 0° et sous agitation, 3,54 g (0,016 mol) de germa-2-diazolidine-1,3 sont ajoutés en 30 min., à 3,50 g (0,0480 mol) (50% d'excès) de sulfure de carbone. Une réaction exothermique a lieu avec formation d'un abondant précipité blanc. Par filtration, on obtient 4,5 g d'un composé cristallisé blanc (74% de la quantité théorique de dérivé d'insertion), F 140–145°. L'analyse de RMN. montre que ce mélange est constitué de 63% de dérivé de diinsertion et de 37% de diméthyl-1,3-diazolidine-1,3-thione-2.

Etude de la stabilité thermique: Le dérivé cristallisé obtenu après réaction est chauffé en tube scellé pendant 45 min. à 150° et conduit après distillation à CS₂, à la diméthyl-1,3-diazolidine-1,3-thione-2 et à (Et₂GeS)₃.

5. *Addition de dérivés carbonyles à la diméthyl-1,3-diéthyl-2,2-germa-2-diazolidine-1,3.* L'action des dérivés carbonyles sur les diazolidines germaniées est conduite suivant le procédé général suivant:

A la diazolidine germaniée, à l'état pur ou en solution benzénique, sous agitation, sous atmosphère inerte, et à 4–5° est ajouté le dérivé carbonylé goutte à goutte. L'évolution de la réaction est suivie en IR. (diminution d'intensité de la bande d'absorption C=O) et par RMN. Ces diverses techniques permettent de mettre en évidence le dérivé d'addition.

Cas de l'acétaldéhyde, du benzaldéhyde et de l'acétone: L'addition est rapide, à l'exception de l'acétone dont l'insertion sur un mol de germa-2-diazolidine-1,3 demande 12 h à temp. ambiante. Ces dérivés d'addition se décomposent dès leur formation (cf. Tableau 2).

Cas de l'hexafluoroacétone. – a) *Monoinsertion.* Dans 4,415 g (0,020 mol) de diméthyl-1,3-diéthyl-2,2-germa-2-diazolidine-1,3 maintenus à 4°, on introduit sous agitation magnétique un courant gazeux d'hexafluoroacétone. La réaction est suivie en CPV.: on observe la formation de dérivé de monoinsertion.

La distillation fractionnée du mélange réactionnel conduit à 5,10 g (0,020 mol, 70%) de diméthyl-3,6-diéthyl-2,2-bis(trifluorométhyl)-7,7-germa-2-perhydro-oxadiazépène-1,3,6, Eb. 59 à 60°/0,3 Torr. – IR.: 1075 cm⁻¹ (Ge—O—C).

C ₁₁ H ₂₀ F ₆ GeN ₂ O	Calc. C 34,5	H 5,23	F 29,79	N 7,32%
	Tr. ,, 34,54	,, 5,46	,, 30,19	,, 7,33%

b) *Diinsertion.* Dans les mêmes conditions, un courant d'hexafluoroacétone est introduit dans 5,09g (0,023 mol) de diméthyl-1,3-diéthyl-2,2-germa-2-diazolidine-1,3. Le courant gazeux est maintenu jusqu'à saturation (0,047 mol d'hexafluoroacétone sont absorbés). Le milieu réactionnel est ensuite fractionné: 7,74 g (86%) de dérivé de monoinsertion sont isolés (Eb. 59–60°/0,3 Torr), ainsi que 3,89 g (0,023 mol) d'hexafluoroacétone caractérisée après condensation avec triéthylméthoxygermane [14]. Les caractéristiques RMN. de ce dérivé sont indiquées dans le tableau 2.

Cas du chloral. – a) *Monoinsertion.* A 5,12 g (0,024 mol) de diméthyl-1,3-diéthyl-2,2-germa-2-diazolidine-1,3 en solution dans le benzène, maintenus à 4°, sont ajoutés lentement et sous agitation magnétique 3,48 g (0,024 mol) de chloral. Après retour à la temp. ambiante, la solution est concentrée sous vide. La distillation sous vide du résidu conduit à 1 g de germa-2-diazolidine-1,3 de départ, 3,5 g d'oxyde de diéthylgermanium (avec traces de Et₂GeCl₂) et à des polymères noirs non distillables.

b) *Diinsertion.* A 5,475 g (0,025 mol) de diméthyl-1,3-diéthyl-2,2-germa-2-diazolidine-1,3 en solution dans le benzène et refroidis à 4°, sont ajoutés lentement et sous agitation magnétique 7,46 g (0,051 mol) de chloral. Soumis à l'action de la chaleur, ce dérivé de diinsertion se décompose vers 90–100°. Parmi les produits de décomposition, seuls ont pu être identifiés le dichlorure de diéthylgermanium et l'oxyde de diéthylgermanium (Et₂GeO)_n. Le reste carboné n'a pu être identifié avec certitude.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. Dousse, H. Lavayssière et J. Satgé, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. (C) 280, 1227 (1975).
- [2] G. Dousse, H. Lavayssière et J. Satgé, Helv. 58, 2610 (1975).
- [3] M. Rivière-Baudet, Thèse Toulouse 1972.
- [4] M. F. Lappert et B. Prokai, Adv. organometal. Chemistry 5, 225 (1967).
- [5] F. Rijkens, M. J. Janssen et G. J. M. Van der Kerk, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 84, 1597 (1965).
- [6] M. Lesbre, P. Mazerolles et J. Satgé, 'The organic Compounds of germanium' Wiley Interscience New York N.Y. 1971.
- [7] M. Rivière-Baudet et J. Satgé, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 89, 1281 (1970).
- [8] J. Satgé, M. Lesbre et M. Baudet, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. (C) 259, 4733 (1964).
- [9] M. Rivière-Baudet et J. Satgé, Bull. Soc. chim. France 1969, 1356.
- [10] K. Itoh, I. Matsuda, T. Katsura, S. Kato et Y. Ishii, J. organometal. Chemistry 34, 63 et 75 (1972).
- [11] C. H. Yoder et J. J. Zuckerman, J. chem. Soc. Chem. Commun. 1966, 694.
- [12] C. H. Yoder et J. J. Zuckerman, J. Amer. chem. Soc. 88, 4831 (1966).
- [13] S. Sakai, Y. Fujimura et Y. Ishii, J. organometal. Chemistry 50, 113 (1973).
- [14] G. Dousse et J. Satgé, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 90, 221 (1971).