

## SPECTRES DE VIBRATION DE COMPOSÉS ORGANIQUES DE LA COLONNE IVB

### IV\*. DÉRIVÉS OXYGÉNÉS DU GERMANIUM: CYCLIQUES (OXA-1-GERMA-2-CYCLOPENTANES ET OXA-1-GERMA-2-CYCLOPENTENES) ET LINÉAIRES (MONOALCOXYTRIÉTHYLGERMANIUMS ET DI-ALCOXYDIÉTHYLGERMANIUMS)

ANNETTE MARCHAND (avec la collaboration technique de MARIE-HÉLÈNE SOULARD)

*Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain, associé au C N R S, Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33 Talence (France)*

MICHEL MASSOL, JACQUES BARRAU et JACQUES SATGÉ

*Laboratoire de Chimie des Organominéraux, Université Paul Sabatier, 118, Route de Narbonne, 31 Toulouse (France)*

(Reçu le 9 avril 1973)

#### SUMMARY

The IR and Raman spectra of four 1-oxa-2-germacyclopentanes, four 1-oxa-2-germacyclopentenes, two monoalkoxytriethylgermaniums, three dialkoxydiethylgermaniums and hexaethyldigermoxane have been examined in the  $3600-100\text{ cm}^{-1}$  region. Assignments are discussed for the characteristic vibrations of these derivatives. Some specific bands of cyclic compounds of germanium are identified.

#### RÉSUMÉ

Les spectres IR et Raman de quatre oxa-1-germa-2-cyclopentanes, quatre oxa-1-germa-2-cyclopentènes, de deux monoalcoxytriéthylgermaniums, trois dialcoxydiéthylgermaniums et de l'hexaéthyldigermoxane ont été examinés dans la région  $3600-100\text{ cm}^{-1}$ . Les attributions des vibrations caractéristiques ont été discutées et certaines bandes, spécifiques des dérivés germaniés cycliques, mises en évidence.

---

Dans le cadre des travaux réalisés<sup>1,2,3</sup>, dans le domaine des propriétés physico-chimiques de composés organométalliques, nous avons envisagé l'étude des spectres de vibrations de séries de dérivés oxygénés cycliques à cinq chaînons du silicium, du germanium et de l'étain.

---

\* Pour partie I voir réf 23, pour partie II voir réf 1, pour partie III voir réf 22

Dans ce premier article, nous examinerons les dérivés du germanium linéaires (monoalcoxytriéthylgermaniums et dialcoxydiéthylgermaniums) et cycliques (germaoxacyclopentanes et germaoxacyclopentènes).

Dans une deuxième publication, l'étude de composés isologues des précédents : oxa-1-sila-2-cyclopentanes et oxa-1-stanna-2-cyclopentanes et -cyclopentènes sera exposée.

Nous compléterons cet ensemble de résultats par la comparaison des fréquences de vibration caractéristiques des dérivés oxygénés à cinq chaînons (saturés ou non saturés) des éléments de la colonne IVB et la comparaison de leur basicité vis à vis du méthanol.

Nous présentons ici une analyse systématique des spectres de vibration infrarouges et Raman de composés oxygénés du germanium dont la liste est indiquée sur le Tableau 1.

La synthèse des dérivés germaniés linéaires ainsi que celle des cycliques I à VII a déjà fait l'objet de publications<sup>4,5</sup>. Le dérivé VIII a été préparé par réaction d'échange entre le diméthylchlorogermane et le dérivé stannique dibutylé isologue, dont la synthèse a été décrite par ailleurs<sup>6,7</sup>.

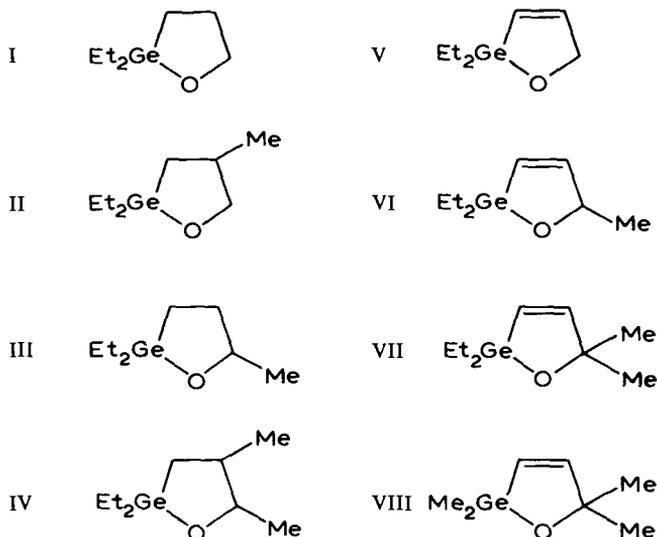
Les spectres infrarouges de tous ces dérivés à l'état pur et en solution ont été enregistrés entre 4000 et 2600  $\text{cm}^{-1}$  et entre 1800 et 400  $\text{cm}^{-1}$  et les spectres Raman des liquides purs de 3600 à 100  $\text{cm}^{-1}$ .

TABLEAU 1

## LISTE DES DERIVES ETUDIES

*Dérivés linéaires du germanium*

$(\text{Et}_3\text{Ge})_2\text{O}$ ,  $\text{Et}_3\text{GeOMe}$ ,  $\text{Et}_3\text{GeO-n-C}_8\text{H}_{17}$   
 $\text{Et}_2\text{Ge}(\text{OMe})_2$ ,  $\text{Et}_2\text{Ge}(\text{OEt})_2$ ,  $\text{Et}_2\text{Ge}(\text{O-n-C}_8\text{H}_{17})_2$

*Dérivés cycliques du germanium*

Tous les composés cycliques examinés possédant des groupes  $\text{Et}_2\text{Ge}=\text{}$ , il nous a paru nécessaire de préciser d'abord la position des vibrations caractéristiques des groupes éthyles liés au germanium en étudiant les dérivés oxygénés linéaires du Tableau 1. Des monoalcoxytrialkylgermaniums et des dialcoxydialkylgermaniums avaient déjà fait l'objet d'une étude antérieure<sup>1,8</sup>, mais ils ne présentaient que des groupements méthyles ou butyles.

## A DÉRIVÉS LINÉAIRES

### 1. Attributions des vibrations caractéristiques des groupes éthyles liés au germanium

#### 1. Vibrations de valence des groupes éthyles

La région où se situent ces vibrations est particulièrement délicate à interpréter, car on attend entre  $3000$  et  $2700\text{ cm}^{-1}$  les vibrations de valence  $\nu_a(\text{CH}_3)$ ,  $\nu'_s(\text{CH}_3)$ ,  $\nu_s(\text{CH}_3)$ ,  $\nu_a(\text{CH}_2)$ ,  $\nu_s(\text{CH}_2)$  et les harmoniques des vibrations de déformation  $\delta(\text{CH}_2)$  et  $\delta(\text{CH}_3)$ . La présence de deux ou trois groupes éthyles liés au germanium n'entraîne pas plus de deux vibrations  $\nu_s(\text{CH}_3)$  car le couplage des  $\text{CH}_3$  n'a jamais été observé.

Nous attribuons les bandes moyennes de fréquences voisines de  $2960\text{ cm}^{-1}$  à l'ensemble des vibrations antisymétriques  $\nu_a(\text{CH}_3)$  et  $\nu_a(\text{CH}_2)$  par analogie avec les résultats de Mackay et Watt<sup>9</sup> dans les éthylgermanats.

Les spectres Raman présentent deux ou trois bandes relativement fortes et polarisées qui pourraient correspondre aux vibrations symétriques  $\nu_s(\text{CH}_3)$  et  $\nu_s(\text{CH}_2)$ . La plus intense située à  $2903 \pm 3\text{ cm}^{-1}$  dans les triéthylgermaniums et à  $2907 \pm 6\text{ cm}^{-1}$  dans les diéthylgermaniums peut être affectée à la vibration symétrique  $\nu_s(\text{CH}_3)$ . La seconde bande pointée à  $2933 \pm 4\text{ cm}^{-1}$  proviendrait de la vibration  $\nu_s(\text{CH}_2)$  car elle est présente dans tous les dérivés et absente du dérivé VIII qui ne renferme aucun groupe  $\text{CH}_2$ .

L'absorption à  $2907\text{ cm}^{-1}$  à laquelle correspond dans le digermoxane et le méthoxygermanium une bande Raman, pourrait avoir pour origine une vibration du  $\text{CH}_3$  de l'autre extrémité de la molécule. Il ne nous semble pas possible de retenir la fréquence  $2877 \pm 5\text{ cm}^{-1}$  pour la vibration  $\nu_s(\text{CH}_3)$  comme le fait Mackay<sup>9</sup>, l'éclatement des deux niveaux  $\nu_s(\text{CH}_3)$  ne pouvant être de  $30\text{ cm}^{-1}$ . Cette dernière suite pourrait être affectée à une combinaison des déformations  $\delta(\text{CH}_2)$  et  $\delta'_s(\text{CH}_3)$ .

#### 2. Vibrations de déformation des groupes éthyles

Nous situons les vibrations de déformation  $\delta_a$  et  $\delta'_s(\text{CH}_3)$  à  $1458 \pm 4\text{ cm}^{-1}$ , la vibration  $\delta(\text{CH}_2)$  à  $1424 \pm 3\text{ cm}^{-1}$  et la vibration symétrique  $\delta_s(\text{CH}_3)$  à  $1382 \pm 5\text{ cm}^{-1}$  en accord avec la plupart des auteurs<sup>3,10</sup>.

La suite à  $1226 \pm 4\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de "wagging"  $w(\text{CH}_2)$ , en même temps, peut-être, qu'à une torsion du  $\text{CH}_2$ , comme l'indique Mackay<sup>9</sup>

#### 3. Vibrations de balancement ou rocking des $\text{CH}_3$ et des $\text{CH}_2$

Les spectres des dérivés linéaires comportant le groupe  $\text{Et}_3\text{Ge}$  présentent tous un couple de bandes fortes  $1021\text{--}1011\text{ cm}^{-1}$  que nous attribuons à des rockings de  $\text{CH}_3$  par analogie avec d'autres études<sup>1,3</sup>. Si le dédoublement provenait d'une isométrie de rotation du groupe éthyle autour de la liaison  $\text{Ge-C}^{24}$ , on devrait également l'observer dans les diéthylgermaniums, ce qui n'est pas le cas. Nous faisons cor-

(Suite à la page 180)

TABLEAU 2

## FREQUENCES INFRAROUGES ET RAMAN ET ATTRIBUTIONS DES BANDES DES DERIVES LINEAIRES ETHYLES DU GERMANIUM\*

	$(C_2H_5)_3GeOGe(C_2H_5)_3$		$(C_2H_5)_3GeOCH_3$		$(C_2H_5)_3GeO-n-C_8H_{17}$		$(C_2H_5)_3Ge(OCH_3)_2$		$(C_2H_5)_2Ge(OC_2H_5)_2$		$(C_2H_5)_2Ge(O-n-C_8H_{17})_2$	
	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R
$\nu_s(CH_3)$ et $\nu_s(CH_2)$	2985 FF	2950 f	*2959 F	e2951 f			2950 m	2956 m	2955 m	2964 f	2966 mF	2958 f
$\nu_s(CH_2)$ éthyle	2941 F	2929 mFP		2931 m	2930 m		2928 m	2934 FP	2927 m	2936 f	2932 F	2933 mP
$\nu_s(CH_3)$	{ 2907 mF	2909 mf	*e2907 mf	*2907 F						2917 mP	e2914	2912 mP
		2900 FFP	2899 FP	2906 FFP	2907 m	2913 FP	2907 m	2913 FP	2898 m	2903 FFP	2882 F	2901 FFP
$\delta(CH_2) + \delta_s(CH_3)$	e2874	2872 mP	*e2882 mF	2874 mP	2873 m		2878 mf	2878 mFP	2867 mf	2877 mP	2882 F	2874 mP
		2824 ff	*2809 mf		2859 m		2816 m	2816 FP	2851 m	2865 FP	2861 F	2850 mP
$\delta_s$ et $\delta_s'(CH_3)$	1462 F	1459 m	*1462 mf	1461 m	1461 F		1467 f	1462 FF	1493 f	1460 mP	1467 m	1459 m
$\delta(CH_2)$ éthyle	1427 F	1423 mf	*1427 f	1424 mf	1441 mF		1446 f	1424 m	1425 f	1423 f	1424 f	1434 m
	1379 m	1379 f	*1381 f	1378 m	1379 f		1382 f	1381 f	1385 m	1383 f	1384 m	1424 m
$\delta_f'(CH_3)$					1345 ff		1300 ff		1361 f		1378 m	
		1297 mf			1302 m					1279 mf	1302 f	1301 mf
$\omega(CH_2)$ et t(CH <sub>2</sub> )	1223 m	1223 mP	1227 f	1223 mP?	1225 FP		1226 f	1229 FFP	1227 f	1231 mP	1229 f	1296 mFP
r(CH <sub>3</sub> ) <sub>o</sub>			1185 f				1176 f	1169 f	1158 f		1120 mf	1123 f
			1119 ff		1124 mf							
			1115 ff									
$\nu(C-O)$ et r(CH <sub>3</sub> )			1062 F	e1083	1072 F		1093 f		1097 mF	1102 FP		
r(CH <sub>3</sub> )	1021 F	1015 mf	1021 m	1025 mFP	1076 mf		{ 1062 F	1051 m	{ 1066 F	1069 f	{ 1069 F	1075 f
r(CH <sub>3</sub> )	1010 mF	1010 mF	1012 m	1012 mFP	1019 mP		1016 mF	1014 FP	1017 m	1017 f	1015 mF	1022 f
					1010 m						996 m	993 f



respondre l'absorption moyenne  $969 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  à la vibration de valence  $\nu(\text{C}-\text{C})$  comme dans des études antérieures et à l'inverse de Mackay<sup>9</sup> qui affecte à  $\nu(\text{C}-\text{C})$  et  $r(\text{CH}_3)$  respectivement les deux absorptions moyennes  $1024$  et  $979 \text{ cm}^{-1}$  dans des éthylgermanes.

Sur les spectres des dialcoxydiéthylgermaniums, on n'observe plus que deux bandes dans la région ci-dessus à  $1016 \pm 1$  et  $967 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ . Cette dernière correspond à la vibration  $\nu(\text{C}-\text{C})$  comme dans les triéthylgermaniums. L'autre absorption proviendrait des rockings des  $\text{CH}_3$  puisqu'elle se situe à une fréquence intermédiaire entre les deux valeurs retenues pour de telles vibrations.

Pour tous les dérivés linéaires étudiés, la forte absorption à  $696 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée au rocking du  $\text{CH}_2$  lié au germanium comme dans les composés butylés<sup>1</sup>.

## II. Attributions des vibrations caractéristiques des monoalcoxy- et des dialcoxygermaniums

### 1. Monoalcoxygermaniums

Nous observons, dans cette série de composés, les mêmes vibrations caractéristiques que dans les dérivés méthylés et butylés<sup>1</sup>. Dans le méthoxy- et l'octoxytriéthylgermaniums, la vibration  $\nu(\text{C}-\text{O})$  est attribuée à l'intense absorption observée respectivement à  $1062$  et  $1072 \text{ cm}^{-1}$ . Sa fréquence est abaissée d'une dizaine de  $\text{cm}^{-1}$  quand on utilise un solvant polaire ( $\text{HCCl}_3$ ) au lieu d'un solvant inerte ( $\text{CS}_2$ ) (Tableau 3).

Les vibrations de valence  $\nu(\text{GeC}_3)$  sont attendues dans la même région que  $\nu(\text{GeO})$ . Un calcul a montré<sup>1</sup> qu'en raison des masses et des constantes de force, le système  $\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} - \text{Ge} - \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$  peut être considéré comme un groupe tétraédrique donnant lieu aux vibrations symétrique  $A_1$  et triplement dégénérée  $F_2$ . Si la molécule conserve un axe ternaire, on observera deux vibrations  $A_1$  et une vibration doublement dégénérée  $E$ . Si elle perd cet axe de symétrie, on pourra avoir trois vibrations  $A'$  et une vibration  $A''$ .

TABLEAU 3

INFLUENCE D'UN SOLVANT DONNEUR DE PROTON SUR LA FREQUENCE DE LA VIBRATION  $\nu(\text{C}-\text{O})$  DANS DES MONOALCOXYTRIETHYLGERMANIUMS ET DES DIALCOXYDIETHYLGERMANIUMS

	Solution dans $\text{CS}_2^a$	Solution dans $\text{HCCl}_3^a$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeOCH}_3$	1062	1052
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeO-n-C}_8\text{H}_{17}$	1072	1063
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Ge}(\text{OCH}_3)_2$	1062	1054
	1053	1042
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	1066	1063
	1059	1054
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Ge}(\text{O-n-C}_8\text{H}_{17})_2$	1069	1063
	1049	1045

<sup>a</sup>  $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$

Dans les monoalcoxytriéthylgermaniums, la bande Raman très forte et polarisée  $540 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration symétrique  $A_1$  ( $\nu_s(\text{C}_3\text{GeO})$ )

L'intense absorption à  $589 \text{ cm}^{-1}$  et la bande Raman à  $583 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ , proviendraient de la levée de dégénérescence de la vibration  $F_2$ .

Sur les spectres de l'hexaéthylgermoxane, les bandes Raman polarisées à  $550$  et  $437 \text{ cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux vibrations  $\nu_s(\text{C}_3\text{Ge})$  et  $\nu_s(\text{GeOGe})$ . Les absorptions à  $585$  et  $646 \text{ cm}^{-1}$ , analogues aux bandes  $581$  et  $653 \text{ cm}^{-1}$  de l'hexabutylgermoxane<sup>1</sup>, seraient peut-être dues à un couplage entre les mouvements  $\nu_a$  et  $\nu_s(\text{C}_3\text{Ge})$  et des vibrations de balancement du groupement  $\text{CH}_2$

## 2. Dialcoxygermaniums

Dans les dialcoxydiéthylgermaniums, nous relevons deux bandes fortes respectivement à  $1062$ – $1053$  pour le diméthoxy,  $1066$ – $1059$  pour le diéthoxy- et  $1069$ – $1049 \text{ cm}^{-1}$  pour le dioctoxygermanium. Comme ces absorptions sont sensibles à un effet de solvant polaire (abaissement simultané des deux fréquences de  $3$  à  $11 \text{ cm}^{-1}$  comme le montre le Tableau 3), on peut penser qu'elles proviennent de la vibration  $\nu(\text{C-O})$ , en même temps que d'une autre vibration, probablement un rocking du  $\text{CH}_3$  des substituants attendu dans cette région. Nous retrouvons ici le même doublet intense déjà observé dans les dialcoxydiméthyl- ou dibutylgermaniums<sup>1</sup>.

Pour le système  $\begin{array}{c} \text{C} \diagup \text{Ge} \diagdown \\ \text{C} \quad \text{O} \end{array}$ , nous observons une bande Raman intense et polarisée à  $553 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration symétrique  $A_1$  ( $\nu_s(\text{C}_2\text{GeO}_2)$ ). La forte absorption à  $606 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$  présente sur tous les spectres et les deux bandes moyennes à  $657 \pm 3$  (IR) et  $654 \text{ cm}^{-1}$  (R) pointées pour deux des composés proviendraient de la levée de dégénérescence de la vibration triplement dégénérée  $F_2$  du groupe tétraédrique

## B DÉRIVÉS CYCLIQUES

### I. Attribution des vibrations caractéristiques des groupes éthyles liés au germanium

Les attributions proposées pour les groupes  $\text{Et}_2\text{Ge}$  dans l'étude des dérivés linéaires ont été reportées pour les dérivés cycliques comme le montre le Tableau 4. En effet, entre  $2980$  et  $2820 \text{ cm}^{-1}$ , les spectres de ces derniers indiquent les mêmes fréquences infrarouges et Raman avec des intensités comparables.

Nous retiendrons donc pour les vibrations de valence  $\nu(\text{CH}_3)$  et  $\nu(\text{CH}_2)$  les suites de bandes  $2957 \pm 5$ ,  $2928 \pm 2$ ,  $2911 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ , les autres bandes correspondant à des harmoniques ou des combinaisons des vibrations de déformation des  $\text{CH}_3$  ou des  $\text{CH}_2$ . Comme on ne note aucune autre bande supplémentaire sur les spectres des dérivés I à IV, par rapport à ceux des dialcoxydiéthylgermaniums, il ne semble pas que les vibrations propres au cycle et à leurs substituants perturbent sensiblement cette région spectrale.

Les vibrations de déformation ont été situées à  $1461 \pm 2$  pour  $\delta_a(\text{CH}_3)$ ,  $1422$  pour  $\delta(\text{CH}_2)$ ,  $1377 \pm 4$  pour  $\delta_s(\text{CH}_3)$ ,  $1227 \pm 1$  pour  $\omega(\text{CH}_2)$ ,  $1022 \pm 3$  et  $1012 \pm 2$  pour  $r(\text{CH}_3)$ ,  $965 \pm 5$  pour  $\nu(\text{C-C})$  et  $685 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$  pour  $r(\text{CH}_2)$ . (voir Tableau 4).

### II. Attribution des vibrations caractéristiques des hétérocycles oxygénés germaniés

#### 1. Oxagermacyclopentanes (I à IV)

(a) Vibrations de squelette et vibrations des méthylènes du cycle. La comparai-

(Suite à la page 185)

TABLEAU 4

FREQUENCES INFRAROUGES ET RAMAN ET ATTRIBUTIONS DES BANDES DES OXA-1 GERMA-2-CYCLOPENTANES (Cf légende Tableau 2)

	(I)		(II)		(III)		(IV)	
	IR sol.	R sol.	IR sol.	R pur	IR sol.	R pur	IR sol.	R pur
$\nu_s(\text{CH}_3)$ et $\nu_s(\text{CH}_2)$	2951 F	e2959 m	2954 F	2954 m	2957 F	2963 m	2954 F	2959 m
$\nu_s(\text{CH}_2)$ éthyle	2926 F	2935 FP	2928 m	2931 FP	2926 F	2931 FFP	2926 m	2928 FFP
$\nu_s(\text{CH}_3)$ éthyle	2903 F	2914 FFP	2902 mF	2910 FFP	2913 mF	2913 FFP	2905 m	2910 FFP
$\delta_s(\text{CH}_3) + \delta(\text{CH}_2)?$	2872 m	2877 mFP	2873 mF	2876 FP	2872 m	2875 mF	2870 F	2873 FFP
2 $\delta(\text{CH}_2)$ éthyle	2825 m	2834 m	2815 m	2824 mFP	2842 f	2828 f	2816 f	
		2738 f		2738 f	2826 f	2734 f		
		†1650 f		†1652 f		1686 f		†1650 f
		1583 f				1649 f		
		1476 mf				1583 f		
$\delta_s$ et $\delta_s(\text{CH}_3)$	{ 1463 mF	1455 m	1470 f	1463 mF	1460 m	1459 FF	1461 m	1462 m
	{ 1458 mF		1455 m		1456 m	1449 FF	1454 m	
		1444 m	1427 mf		1443 mf			
$\delta(\text{CH}_2)$ éthyle	1422 m	1417 mf	1422 mf	1424 m	e1438	1422 F	1422 f	1422 f
	1413 m		1409 f		1413 f	1412 f	1412 f	
$\delta_s(\text{CH}_3)$ éthyle	{ 1377 mf	1376 f	1373 mf	1376 f	1376 m	1379 f	1376 m	1377 f
$\delta_s(\text{CH}_3)_c$					1370 m		1372 m	
			1352 ff			1347 f		
$\bar{\omega}(\text{CH}_2)$ cycle	1348 mf	1350 f	1344 ff		1351 f	1353 f	1343 f	1348 f
$\delta(\text{CH})$ cycle	1311 f		1326 mf	1328 f	1331 mf	1334 f	1332 f	1332 f
						1318 f	1318 f	
			1273 ff	1301 mf		1298 f	1293 f	1302 f
			1243 f	1275 f		1257 f	1275 f	
		e 1238 mf		e1246 f	1236 mf	1238 FF	1275 f	



TABLEAU 4 (Suite)

	(I)		(II)		(III)		(IV)	
	<i>IR</i>	<i>R</i>	<i>IR</i>	<i>R</i>	<i>IR</i>	<i>R</i>	<i>IR</i>	<i>R</i>
	sol	sol	sol	pur	sol	pur	sol	pur
(chaîne)?	516 m	518 mf	512 m	516 m	502 f	505 f	488 f	489 m 482 m,
		454 f 438 mf		436 f 422 f	465 mf	466 mf 433 f		
		367 m 339 f		380 m 340 m		385 fP 350 FP		339 mfP 324 mfP 281 m
		278 f		328 mf 272 mf 266 mf 254 f		274 m		262 mFP
		253 f 242 f						
		230 f		233 f		~230 f		
		216 f		214 f				
t(CH <sub>3</sub> )?		187 m		185 m		179 m		183 m

son des spectres des dérivés (I à IV) avec ceux des dialcoxydiéthylgermaniums fait ressortir la présence des bandes 1346, 1161, 1114, 996 et 761  $\text{cm}^{-1}$  dans les dérivés cycliques. La suite à 1346  $\pm$  4  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations "wagging" de  $\text{CH}_2$  par analogie avec les résultats de la cyclopentanone<sup>11</sup> et du cyclopentanol<sup>12</sup>. Nous retenons les bandes 1162  $\pm$  2, 1114  $\pm$  6 et 996  $\pm$  5  $\text{cm}^{-1}$  pour des vibrations du cycle sans pouvoir préciser s'il s'agit de vibrations de déformations des groupes méthylènes ou des vibrations du squelette cyclopentanique.

La suite à 761  $\pm$  5  $\text{cm}^{-1}$  pourrait être affectée à un balancement des  $\text{CH}_2$  comme dans les halogénocyclopentanes<sup>13</sup>.

Les autres vibrations du cycle  $\nu(\text{C}-\text{C})$  et  $\gamma(\text{CCC})$  sont assez difficiles à identifier car, en général, elles ne sont pas pures. Dans les halogénocyclopentanes<sup>13</sup>, trois vibrations  $\nu(\text{C}-\text{C})$ , à peu près pures, ont été situées autour de 900  $\text{cm}^{-1}$ . Elles sont peu perturbées par l'introduction d'un halogène sur le cycle. Il est possible que les faibles bandes pointées à 913  $\pm$  4 et 895  $\pm$  4  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à de tels modes.

Par contre, les vibrations de déformation du cycle  $\gamma(\text{CCC})$ , très couplées, sont perturbées par la présence d'un halogène. On doit donc s'attendre à les trouver à des fréquences très différentes de celles du cyclopentane dans des composés germaniés. Les suites à 633  $\pm$  8 et 588  $\pm$  2  $\text{cm}^{-1}$  observées pour I à IV, absentes des spectres des dialcoxydiéthylgermaniums, pourraient provenir des déformations de la chaîne par analogie avec le tétrahydrofurane<sup>14,17a</sup>.

Remarquons que la plupart des bandes que nous venons de désigner comme caractéristiques d'un oxagermacyclopentane se trouvent également sur les spectres des diméthyl- et dibutylgermadioxacyclopentanes déjà étudiés par l'un d'entre nous, en particulier, les bandes 1355, 1112, 964, 907, 892, 750, 635 et 587  $\text{cm}^{-1}$  dans le composé dibutylé<sup>1</sup>.

(b) *Vibrations de balancement des groupes CH.* La suite à 1329  $\pm$  3  $\text{cm}^{-1}$ , absente du spectre du dérivé I, est attribuée à une vibration de balancement de CH, par analogie avec les halogénocyclopentanes<sup>13</sup>. L'autre balancement est situé dans ces derniers vers 1220  $\text{cm}^{-1}$ . Il est très couplé avec des balancements des  $\text{CH}_2$  et des vibrations du cycle  $\nu(\text{C}-\text{C})$ . Il est possible qu'il en soit de même ici pour la bande 1227  $\text{cm}^{-1}$ .

(c) *Vibrations de valence  $\nu(\text{C}-\text{O})$ .* Par analogie avec d'autres dérivés alcoylés métalliques étudiés précédemment<sup>1,3,15,16</sup>, nous attendons pour l'élongation  $\nu(\text{C}-\text{O})$ , dans un dérivé cyclique, une intense absorption proche de celle de la vibration  $\nu(\text{C}-\text{O})$  observée dans des dérivés dialcoylés du même métal.

Pour les dérivés I et II, les absorptions intenses à 1033  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées à  $\nu(\text{C}-\text{O})$  car leur fréquence est sensible à un solvant donneur de protons comme le montre le Tableau 6.

Pour les dérivés III et IV, deux bandes d'intensité assez semblables, sont sensibles à un effet de solvant polaire. Nous pensons que la vibration  $\nu(\text{C}-\text{O})$  se couple avec la vibration  $\nu(\text{C}-\text{C})$  du méthyle fixé sur le cycle. Ces vibrations ayant un atome de carbone commun, donneraient lieu aux deux absorptions observées sans qu'il soit possible de les différencier<sup>17b</sup>.

Ces valeurs sont à rapprocher de celles obtenues pour les diméthyl- et dibutylgermadioxacyclopentanes<sup>1</sup>, pour lesquels la très forte bande relevée à 1041  $\text{cm}^{-1}$  était affectée à  $\nu(\text{C}-\text{O})$ . Notons que ces derniers étaient des dimères<sup>1,8,18</sup>, alors que

TABLEAU 5

FREQUENCES INFRAROUGES ET RAMAN ET ATTRIBUTIONS DES BANDES DES OXA-1-GERMA-2-CYCLOPENTENES (Cf légende Tableau 2)

	(V)		(VI)		(VII)		(VIII)	
	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R
$\nu(=CH)$	3047 f	3096 f	3050 f	3056 f	3048 f	3052 mf	3042 f	3001 f
$\nu_s(CH_3)$ et $\nu_s(CH_2)$	2996 m	3083 f	2997 m	3005 mf	2989 m	2994 m	2958 F	2973 f
$\nu_s(CH_2)$ éthyle	2952 F	2955 mf	2963 FF	e 2954	2963 F	2971 m	2926 mF	2932 FP
$\nu_s(CH_3)$	2930 F	2931 mFP	2930 F	2931 mFP	2926 mF	2932 FP	2904 mF	2912 FP
$\delta_s(CH_3) + \delta(CH_2)'$	2905 F	2914 mFP	2907 mF	2918 mFP	2904 mF	2912 FP	2871 m	2877 mFP
	2872 F	2875 mP	2873 mF	2875 mP	2871 m	2877 mFP	2855 e	2859 f
$2 \delta(CH_2)$ éthyle	2825 F	2831 mP	2833 m	2825 ff	2824 f	2824 f	2824 f	2824 f
		2736 f	2734 f	2739 f	2738 f	2738 f	2699 ff	2699 ff
		1738 f	1616 f	1613 m	1616 f	1605 f	1650 ff	1623 f
		1646 mf	1610 f		1610 f			
$\nu(C=C)$	1571 m	1575 mP?	1596 f	1570 m	1574 f	1564 FP	1582 m	1568 m
			1564 mf		1565 m		1515 f	
$\delta_s$ et $\delta'_s(CH_3)$	1461 m	1454 mF	1456 mF	1458 mF	1459 m	1459 mF	1490 m	1455 m
	1455 m		e1441		e1454		1460 m	
$\delta(CH_2)$ éthyle	1422 mf	1424 mf	1420 mf	1420 mf	1433 f	1436 m	1413 f	
					1422 mf	1422 mf	1406 f	
$\delta_s(CH_3)$ éthyle	1380 mf	1370 mf	1379 mf	1378 mf	1379 mf	1379 f	1377 f	
			1367 m	1372 mf	1372 m	1373 f		



TABLEAU 5 (Suite)

	(V)		(VI)		(VII)		(VIII)	
	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R
$\nu(\text{CH}_2)$ éthyle	684 m 667 mF 649 mF	665 mP	680 F	676 mF	679 m e670	681 FP	682 f	684 mP
$\nu(\text{CH}_2)$ cycle								
$\nu(\text{C}_3\text{GeO})$	588 m		e604 m 585 mF	581 F	586 m	e587 mf	613 mF	611 m 565 f
$\gamma(\text{CCC})$	568 m				575 m			
$\nu_s(\text{C}_3\text{GeO})$	559 mF	561 FP	564 m	561 FFP	567 m	569 FP	590 m	590 FP
			504 f 489 f	548 F	547 m	550 mP	552 f	554 f
$\gamma(\text{CCH})$		393 f			501 f	504 mP		
				402 f	408 mF	408 mP		407 m
				371 mf	374 f	372 f		402 f
				360 mFP	320 f			335 mf
				314 mf	296 f	298 mP		293 f
				288 mP		282 m		269 f
				260 f		256 m		261 f
								246 f
								233 f
								196 mF
								182 mF
								172 m
								160 f
								132 f
								115 f
						143 F		

TABLEAU 6

INFLUENCE D'UN SOLVANT DONNEUR DE PROTON SUR LA FREQUENCE DE LA VIBRATION  $\nu(\text{C-O})$  DANS DES OXAGERMACYCLOPENTANES ET DES OXAGERMACYCLOPENTENES<sup>a</sup>

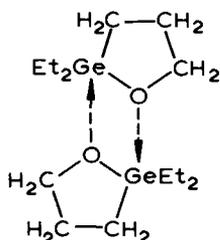
Composés	Solution dans $\text{CS}_2$	Solution dans $\text{HCCl}_3$	Composés	Solution dans $\text{CS}_2$	Solution dans $\text{HCCl}_3$ ou dans $\text{HCB r}_3$
I	1033 991	1029 987 5	V	1019	1015
II	1033	1023	VI	1025	1024
III	1048 909	1046 907	VII	967 959	966 955
IV	1062 922	1060 920	VIII	965	960

<sup>a</sup> $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ .

les composés monoxygénés II à IV, se sont révélés monomères<sup>2</sup>, à température ordinaire.

Cependant, le spectre infrarouge du liquide I pur, recueilli à la sortie de la colonne de distillation, présente une forte bande à  $1072 \text{ cm}^{-1}$ , absorption qui disparaît complètement dès que le composé I est mis en solution dans le tétrachlorure de carbone. Toutefois, cette bande réapparaît sous forme d'un épaulement de la forte absorption à  $1033 \text{ cm}^{-1}$  présente dans tous les cas, quand on considère une solution de I dans du sulfure de carbone.

Nous pensons que la transformation de monomère en dimère se fait par liaison de coordination suivant le schéma en accord avec des travaux récents<sup>18</sup>:

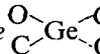


Par dilution ou par effet thermique, on isole le monomère. C'est pourquoi nous donnons sur le Tableau 4 les spectres infrarouges et Raman de solutions du dérivé I. Par contre, dans les dérivés II à IV, l'effet stérique des substituants du cycle empêche la dimérisation<sup>18</sup>.

Notons que, pour I, une deuxième bande à  $991 \text{ cm}^{-1}$  est déplacée à  $987 5 \text{ cm}^{-1}$  en présence de bromoforme et son intensité est augmentée. Il ne peut s'agir d'une bande associée car elle devrait disparaître dans un solvant polaire. Nous verrons<sup>19</sup> qu'il en sera de même dans le cas du dérivé stannique isologue et qu'un couplage doit se produire entre la vibration  $\nu(\text{C-O})$  et une vibration  $\nu(\text{C-C})$  du cycle

Ces résultats sont compatibles avec les attributions proposées<sup>2</sup> précédemment

pour  $\nu(\text{C-O})$  mais différent en ce qui concerne une faible suite observée à 1060 (I, II et IV) et 1062  $\text{cm}^{-1}$  (III) et affectée à  $\nu_s(\text{GeOC})$ . Dans ces composés, on ne doit pas attendre un tel mode de vibration mais une vibration  $\nu(\text{C-O})$  et les vibrations du système tétraédrique  $\text{C}_3\text{GeO}$  comme on l'a montré par le calcul pour les dialcoyldialkylgermaniums<sup>1</sup>.

(d) *Vibrations de valence du groupe*  Nous attribuons l'intense bande

Raman polarisée à  $560 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$  à la vibration symétrique  $A_1$  du groupe  $\text{C}_3\text{GeO}$ .

Les trois autres modes de vibration se trouveront à des fréquences très proches dont l'écart sera plus ou moins grand suivant le degré de levée de dégénérescence de la vibration  $F_2$ . Les bandes à 600 dans (I), 621 et 664 dans (II), 613 et 662 dans (III) et 634  $\text{cm}^{-1}$  dans (IV) pourraient correspondre à cette description.

### 2-Oxagermacyclopentènes (V, VI, VII et VIII)

(a) *Vibrations de squelette et vibrations des méthylènes du cycle.* Comme seul le dérivé V contient un groupe  $\text{CH}_2$  dans le cycle, on peut donc s'attendre à observer quelques bandes souvent faibles, caractéristiques de ce groupement, qui n'apparaîtront pas sur les spectres des autres dérivés cyclopenténiques. Ce sont les bandes 1342  $\text{cm}^{-1}$  attribuées à des "wagging"  $w(\text{CH}_2)$ , 1164 et 1115  $\text{cm}^{-1}$  à des déformations<sup>13</sup> des  $\text{CH}_2$ . Les absorptions à  $896 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$  auxquelles correspond toujours une bande Raman pourrait provenir d'une vibration  $\nu(\text{C-C})$ , la déformation  $\gamma(\text{CCC})$  se situerait vers 570  $\text{cm}^{-1}$  et la déformation  $\gamma(\text{CCH})$  à  $401 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$ , en accord avec Sverdlov<sup>20</sup>.

(b) *Vibrations caractéristiques d'un cyclopentène germanié.* La suite de bandes à  $3047 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de valence  $\nu(=\text{CH})$  et celle à  $1570 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$  à la vibration de valence  $\nu(\text{C=C})$ .

Ces valeurs sont à rapprocher de celles d'autres auteurs<sup>21</sup>, qui situent  $\nu(\text{C=C})$  d'un sila-1-cyclopentène-2 à 1560  $\text{cm}^{-1}$  et celle d'un sila-1-cyclopentène-3 à 1610  $\text{cm}^{-1}$ .

La position en  $\alpha$  de l'atome métallique par rapport à la double liaison explique l'abaissement de fréquence observé sur la vibration  $\nu(\text{C=C})$ .

(c) *Vibrations de valence  $\nu(\text{C-O})$ .* Pour le dérivé V, nous attribuons à  $\nu(\text{C-O})$ , l'absorption intense pointée dans  $\text{CCl}_4$  à 1019  $\text{cm}^{-1}$  dont la fréquence s'abaisse de 4  $\text{cm}^{-1}$  quand on emploie du bromoforme (Tableau 6). Nous affectons dans VI la forte bande 1025  $\text{cm}^{-1}$  à  $\nu(\text{C-O})$  en même temps qu'à un rocking du  $\text{CH}_3$  lié à l'éthyle. L'effet de solvant n'est alors que de 1  $\text{cm}^{-1}$ , les fréquences de ces deux vibrations étant soumises à des déplacements en sens inverse.

Pour le dérivé VII, les deux maxima observés dans  $\text{CCl}_4$ , à 967 et 959  $\text{cm}^{-1}$ , se situent dans  $\text{HCB}_3$  à 966 et 955  $\text{cm}^{-1}$  en présentant un balancement d'intensité. Nous pensons qu'il s'agit là d'une résonance de Fermi entre la vibration  $\nu(\text{C-O})$  et une vibration  $\nu(\text{C-C})$ .

Dans le dérivé VIII, on ne note plus qu'une seule bande forte à 965  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à  $\nu(\text{C-O})$  puisqu'elle est sensible à un effet de solvant polaire.

On peut remarquer sur le Tableau 6 la variation de fréquence importante que subit le vibreur ( $\text{C-O})$  quand on passe des dérivés V et VI aux dérivés VII et VIII. Nous avons déjà noté<sup>1</sup> l'influence des masses et des effets électroniques des substituants R sur la vibration  $\nu(\text{C-O})$  d'un groupement MOR, ( $M = \text{C, Si, Ge, Sn}$ ).

(d) *Vibrations de valence du groupe*  $\begin{array}{c} \text{O} \diagup \text{C} \\ \text{C} \diagdown \text{Ge} \diagup \text{C} \\ \text{C} \diagdown \end{array}$  Comme dans les germaoxacyclopentanes, nous attribuons à la vibration symétrique  $A_1$  du groupe, la bande Raman intense et polarisée située à 561 pour V et VI, 569 pour VII et  $590 \text{ cm}^{-1}$  pour VIII. On sait<sup>1</sup>, en effet, que sa position est différente suivant que l'atome de germanium est lié à des méthyles, des éthylyes ou des butyles : environ 590, 560 et  $580 \text{ cm}^{-1}$  respectivement.

Pour les autres vibrations, la levée de dégénérescence donne plusieurs bandes dont le maximum se situe à 588 et 665 pour V, 585 et 676 pour VI, 587 et 681 pour VII, 613 et  $684 \text{ cm}^{-1}$  pour VIII. Ces valeurs de VIII sont en accord avec celles obtenues pour les dialcoxydiméthylgermaniums<sup>1</sup>.

### III. Attributions des vibrations propres aux substituants du cycle

La comparaison des spectres des dérivés (II à IV) avec celui du dérivé (I) met en évidence la présence de bandes dues aux vibrations des groupes méthyles. Les suites à  $1184 \pm 5$  et  $1171 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  correspondraient à des "rocking" de  $\text{CH}_3$  comme dans d'autres dérivés<sup>22</sup>. Celle à  $978 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  proviendrait soit de  $r(\text{CH}_3)$ , soit de  $\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$ .

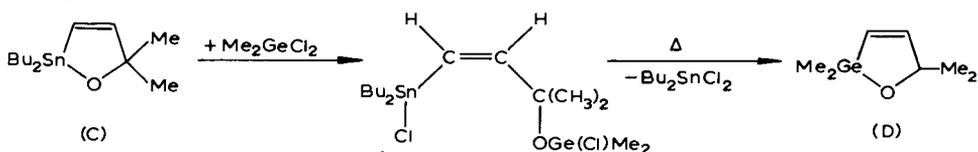
Dans les cyclopentènes, les spectres des dérivés VI, VII et VIII présentent une suite à  $1173 \text{ cm}^{-1}$  attribuable à un rocking du  $\text{CH}_3$  et absente des spectres du composé V. Il en est de même pour les bandes à  $1372 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_s(\text{CH}_3)$ ). L'autre vibration  $r(\text{CH}_3)$  se situe à  $1187 \text{ cm}^{-1}$  dans VI et VIII.

Les résultats que nous venons d'exposer concernant les oxa-1-germa-2-cyclopentanes et -cyclopentènes seront comparés avec ceux de leurs isologues siliciés et stanniques dans une publication ultérieure<sup>19</sup>.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

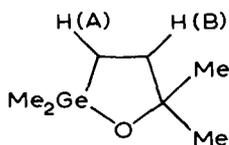
### I. Origine des composés étudiés

Tétraméthyl-2,2,5,5 oxa-1-germa-2-cyclopentène-3 (D). Ce dérivé a été obtenu selon les réactions suivantes :



À 4.80 g (0.0151 mole) de dibutyl-2,2 diméthyl-5,5 oxa-1-stanna-2-cyclopentène-3 (C) sont ajoutés goutte à goutte 2.10 g de diméthylchlorogermane (0.0121 mole). On note une réaction très exothermique ; par distillation sous pression réduite, le dibutylchlorostannyl-1 diméthylchlorogermoxo-3 méthyl-3 butène-1 est isolé avec un rendement de 90 %. ( $n\text{-Bu}_2(\text{Cl})\text{SnCH}=\text{CHC}(\text{CH}_3)_2\text{OGe}(\text{Cl})\text{Me}_2$  :  $E_{b_{0.04}}$ ,  $124^\circ\text{C}$  ;  $n_D^{20}$ , 1.5238 ;  $d_4^{20}$ , 1.3676 ; RMN ( $\text{CCl}_4$ ) :  $\delta(\text{Sn}-\text{CH})$ , 5.95 ppm ;  $\delta(=\text{CH})$ , 6.50 ppm ;  $\delta(\text{CH}_2\text{Ge})$ , 1.03 ppm ;  $J(\text{CH}=\text{CH})$ , 11.5 Hz ; IR :  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ,  $1610 \text{ cm}^{-1}$ ).

La thermolyse de ce dérivé par distillation à pression atmosphérique conduit à l'élimination de dibutylchlorostannane et au cycle germanié attendu :  $E_{b_{76.0}}$ ,  $138^\circ\text{C}$  ;  $n_D^{20}$ , 1.4843 ;  $d_4^{20}$ , 1.7779 ; RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) :  $\delta(\text{A})$ , 6.59 ppm (d) ;  $\delta(\text{B})$ , 5.88 ppm (d) ;  $J(\text{H}_A-\text{H}_B)$ , 9.5 Hz ;  $\delta((\text{CH}_3)_2\text{Ge})$ , 0.37 ppm ;  $\delta((\text{CH}_3)_2\text{C})$ , 1.28 ppm.



## II. Caractéristiques physico-chimiques

*Spectrographie infrarouge.* Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrographe infrarouge Leitz double faisceau simple passage, équipé de prismes ou de réseaux. Les caractéristiques de l'appareil pour les diverses régions étudiées sont rassemblées dans le Tableau 7.

TABLEAU 7

CARACTERISTIQUES DE L'APPAREIL IR LEITZ

Région spectrale (en $\text{cm}^{-1}$ )	Prisme ou réseau	Largeur spectrale de fente ( $\text{cm}^{-1}$ )	Erreur ( $\text{cm}^{-1}$ )	Etalonnage
3700–2500	300 t/mm	1	1	$\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CH}_4$
1800–1300	150 t/mm	1	1	$\text{H}_2\text{O}$
1300– 750	NaCl	2.5	1	$\text{NH}_3$
750–400	KBr	5	1	1,2,4-trichloro- benzène

Les composés sensibles à l'hydrolyse ont été manipulés en caisson anhydre, sous atmosphère d'argon ou d'hélium. Selon les régions spectrales, nous avons utilisé pour l'enregistrement des spectres des composés en solution dans les solvants organiques, des cellules d'épaisseur variable en NaCl et KBr. Les concentrations ont été de l'ordre de 0.1–1 M pour des épaisseurs de 0.1 mm.

En ce qui concerne les solvants, nous avons utilisé le tétrachlorure de carbone pour la région 4000–850  $\text{cm}^{-1}$ , le sulfure de carbone de 1300 à 400  $\text{cm}^{-1}$  et, lorsque les composés réagissaient avec le sulfure de carbone, le cyclohexane et l'hexane de 850 à 400  $\text{cm}^{-1}$ , et enfin le chloroforme ou le bromoforme comme donneur de protons.

Sur chaque spectre ont été enregistrés les spectres de référence (vapeur d'eau, méthane, ammoniac et 1,2,4-trichlorobenzène) par rapport auxquels nous avons repéré la position des bandes d'absorption des produits étudiés.

*Spectrographie Raman.* Les spectres de diffusion des composés à l'état pur furent enregistrés sur un spectrographe Raman Coderg type CH-1 à source laser He-Ne (raie excitatrice à 6328 Å) de puissance 100 mW. En général, la fente utilisée a une largeur spectrale de 4 à 8  $\text{cm}^{-1}$ .

## REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient Mademoiselle M.T. Forel, Maître de Recherches, au C.N.R.S., pour ses précieux conseils.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 A. Marchand, M-T Forel, M Lebedeff et J Valade, *J Organometal Chem*, 26 (1971) 69
- 2 M Massol, J Barrau et J Satgé, *J Organometal Chem*, 25 (1970) 81
- 3 A Marchand et J Valade, *J Organometal Chem*, 12 (1968) 305
- 4 M Massol, J Satgé et J Barrau, *C R Acad Sci Sér C*, 268 (1969) 1710
- 5 M Massol, J Barrau et J Satgé, *J Heterocycl Chem*, 7 (1970) 783
- 6 M Massol, J Satgé et B Bouyssières, *Syn. Inorg Metalorg Chem*, 3 (1973) 1
- 7 B Bouyssières, *Thèse de 3me cycle*, Toulouse, 1971
- 8 M Lebedeff, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Bordeaux, 1969
- 9 K M Mackay et R Watt, *Spectrochim Acta, Part A*, 23 (1967) 2761
- 10 A Marchand, M-T Forel, F Métras et J Valade, *J Chim Phys*, 61 (1964) 343
- 11 M Rey-Lafon et M-T Forel, *Bull Soc Chim Fr*, 4 (1967) 1145
- 12 J R Durig, J M Karkker et W C Harris, *Spectrochim Acta, Part A*, 27 (1971) 1955
- 13 F Vovelle, A Le Roy et S Odiot, *J Mol. Struct*, 11 (1972) 53
- 14 N Baggett, S Barker, A B. Foster, R. H Moore et D H Whiffen, *J Chem Soc*, (1960) 4565
- 15 J Mendelsohn, A Marchand et J Valade, *J Organometal Chem*, 6 (1966) 25
- 16 J Mendelsohn, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Bordeaux, 1967
- 17 S A Barker, E J Bourne, R. Pinkard et D H Whiffen, *J Chem Soc*, (1959) 802, 807
- 18 J Satgé et G Dousse, *Helv Chim Acta*, 55 (1972) 2406
- 19 A Marchand, M Massol et J Barrau, résultats à paraître
- 20 L M Sverdlov et E N Krainov, *Opt Spectros VI* 3 (1959) 214
- 21 J Laane, *J Chem Phys*, 52 (1970) 358
- 22 A Marchand, C Lemerle et M-T Forel, *J Organometal Chem*, 42 (1972) 353
- 23 A Marchand, J Mendelsohn, M Lebedeff et J Valade, *J Organometal Chem*, 17 (1969) 379
- 24 N N Vyshinskii, *Tr Khim Khim Tekhnol*, 1 (1963) 18