

α -, β - et γ -PHÉNYLCHLOROGERMYLALCOOLS

P. RIVIÈRE et J. SATGÉ

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

(Reçu le 24 juin 1972)

SUMMARY

In polar solvents, phenylchlorohydrogermanes can add onto the carbonyl group of aldehydes and ketones with formation of α -chlorogerminalcohols. This dominant reaction in the case of phenyldichlorogermane can only be observed with diphenylchlorogermane, which presents a lower $\text{Ge}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$ polarity, in the presence of H_2PtCl_6 . In this case, the formation of α -germyl alcohol is restricted by the competitive radical addition of the hydrogermane onto the carbonyl group, leading to a stable alkoxygermane.

The dipolar 1,2-addition onto the carbonyl group, leading to α -germyl alcohol, is a specific reaction of these hydrogermanes which must be related to the high electronegativity of germanium.

All α -chlorogerminalcohols decompose mainly by elimination of HCl, regeneration of the starting carbonyl derivative, and formation of the corresponding germylene. They are reduced in stable α -hydrogermyl alcohols.

β - or γ -chlorogerminalcohols are thermally more stable, but their dechlorhydratation leads to oxagermacycloalkanes.

RÉSUMÉ

Les phénylchlorohydrogermanes peuvent se condenser en milieu polaire sur le groupement carbonyle des aldéhydes et des cétones, avec formation d'alcools α -chlorogermaniés. Cette réaction prépondérante dans le cas du phényldichlorogermane n'a pu être observée avec le diphenylchlorogermane, à polarité $\text{Ge}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$ beaucoup plus faible, qu'en présence de catalyseur H_2PtCl_6 . Dans ce dernier cas, la formation de l'alcool α -germanié est fortement limitée par la réaction concurrente d'addition radicalaire de l'hydrogermane sur le groupement carbonyle, conduisant à un alkoxygermane stable.

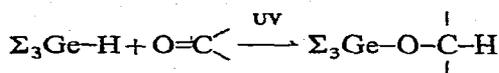
L'addition dipolaire-1,2 sur le groupement carbonyle avec formation d'alcool α -germanié, est une réaction très spécifique de ces hydrogermanes et peut être reliée à la haute électronégativité du germanium.

Tous les alcools α -chlorogermaniés se décomposent principalement avec élimination de HCl, régénération du dérivé carbonyle de départ et formation du germylène correspondant. Leur réduction conduit à des α -hydrogermyl alcools isolables.

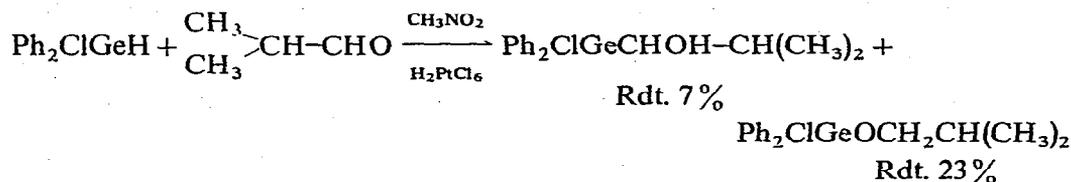
Les alcools β - ou γ -chlorogermaniés sont thermiquement plus stables, mais conduisent cependant, par déchlorhydratation à divers oxagermacycloalcanes.

INTRODUCTION ET THÉORIE

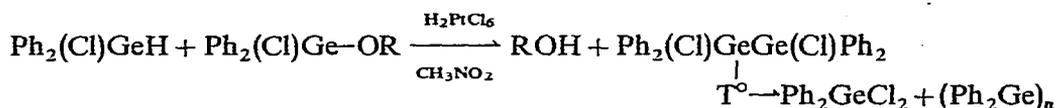
Nous avons déjà signalé l'addition, sous initiation radicalaire, des phényl- et des phénylchloro-hydrogermanes Ph_3GeH , $\text{Ph}_2(\text{Cl})\text{GeH}$, PhCl_2GeH sur le groupe-carbonyle des cétones et aldéhydes avec formation d'alcoxygermanes¹ :



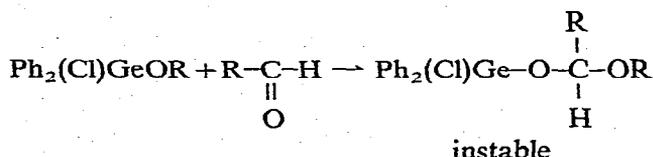
Dans le cas du diphenylchlorogermane cependant, l'accumulation sur le germanium des effets attracteurs des phényles et du chlore induit une faible polarité $\text{Ge}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$. En présence d'un solvant basique (THF ou CH_3NO_2) qui exalte légèrement ce "caractère acide" ($\Delta\delta\text{Ge-H}$ dans $\text{CH}_3\text{NO}_2 = +0.18$ ppm/produit pur) nous avons observé dans le cas du carbonyle aldéhydique, en présence de H_2PtCl_6 comme catalyseur, et parallèlement à la formation radicalaire d'alcoxygermane, un faible pourcentage d'addition polaire conduisant à la formation d'alcool α -germanié :



Il est difficile dans ce cas de déterminer la proportion totale et exacte d'alcoxygermane formé, car, en milieu polaire on observe concurremment, une hydrogermolyse partielle de la liaison Ge-O par le diphenylchlorogermane. Cette réaction n'est pas observée en l'absence de solvant polaire^{2,3}.



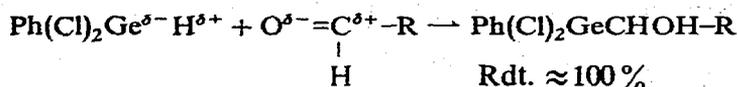
En outre, la présence de H_2PtCl_6 dans le milieu favorise l'insertion de l'aldéhyde sur la liaison Ge-O de l'alcoxygermane avec formation d'acétal germanié instable :



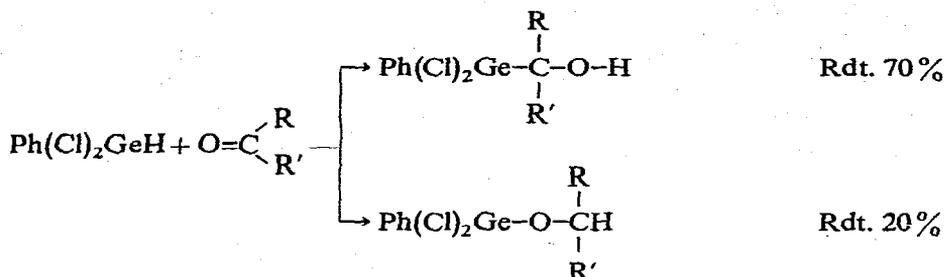
L'instabilité et le mode de décomposition des composés de ce type ont été décrits par Satgé et Dousse^{4,5}.

Le phényldichlorogermane $\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{GeH}$ à caractère $\text{Ge}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$ plus prononcé conduit avec les aldéhydes, sous simple effet thermique, à la formation exclusive

d'alcool α -germanié par addition dipolaire-1,2

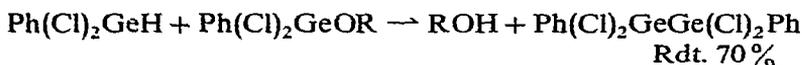


Dans le cas des cétones, la réaction sous effet thermique, conduit de façon prépondérante à l'alcool α -germanié mais aussi à l'alcoxygermane

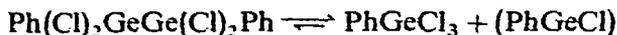


Nous avons pu vérifier que la formation d'alcoxygermane était due à une condensation radicalaire de l'hydrogermane sur le groupement carbonyle. En effet, sous irradiation UV, l'interaction de $\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{GeH}$ avec les cétones ou aldéhydes conduit à une plus forte proportion d'alcoxygermane alors que dans le nitrométhane CH_3NO_2 et en présence de galvinoxyl, seul l'alcool α -germanié est obtenu.

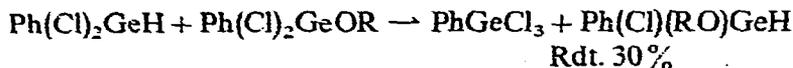
Cependant ces deux additions s'accompagnent de réactions secondaires importantes comme l'hydrogermolyse et l'hydrogénéolyse de l'alcoxygermane, les réactions d'échange chlore-alcoxy et la décomposition de l'alcool α -chlorogermanié instable; (1) l'hydrogermane, à activité électrophile assez nette, provoque le clivage de la liaison germanium-oxygène de l'alcoxygermane avec formation d'alcool et de digermane¹⁻³



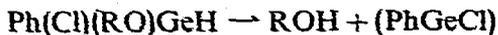
Le diphenyl-1,2 tétrachloro-1,1,2,2 digermane formé, thermiquement peu stable, évolue lentement à température ambiante en conduisant au phényltrichlorogermane et au phénylchlorogermyle²



(2) l'échange chlore-alcoxy, entre le phényldichlorogermane et l'alcoxygermane formé par addition radicalaire ($\text{>Ge-H} / \text{>C=O}$) conduit au phényltrichlorogermane et au phénylalcoxychlorogermane instable^{2,3}

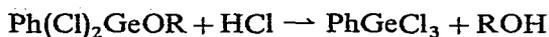
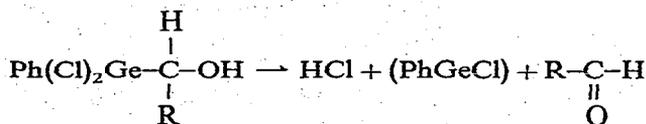


Le phénylalcoxychlorogermane formé, se décompose rapidement avec formation d'alcool et de phénylchlorogermyle^{3,6,7}

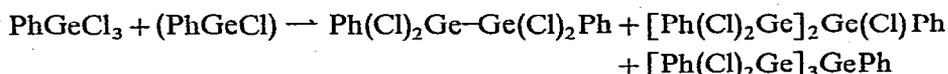


Enfin l'acide chlorhydrique issu de la décomposition thermique de l'alcool

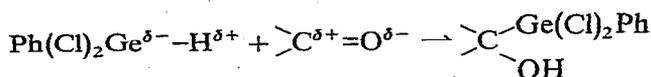
α -chlorogermanié provoque l'hydrogénolyse partielle de l'alcoxygermane et conduit à la formation d'alcool et de phényltrichlorogermane:



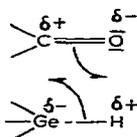
La plupart de ces réactions secondaires aboutissent à la formation de phénylchlorogermylène qui s'insère sur les liaisons Ge-Cl pour conduire à des phénylchloropolygermanes⁷



Dans le cas des cétones, la formation exclusive de l'alcool α -germanié est observée seulement en milieu polaire et en présence d'un inhibiteur de réactions radicalaires. En conséquence, on peut envisager une addition de type dipolaire sur le carbonyle conduisant à une réaction comparable à celle des haloformes sur les cétones⁸.



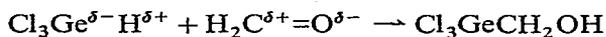
Il semble cependant difficile d'imaginer en l'absence de solvant (cas de l'addition aux aldéhydes) une rupture ionique de la liaison Ge-H. On pourrait envisager pour cette addition, le passage par un état de transition à quatre centres qui impliquerait l'attaque nucléophile du carbonyle par le groupement germanié, avec transfert électronique concerté:



L'activité catalytique de H_2PtCl_6 peut s'expliquer facilement. Cet acide de Lewis par complexation avec les doublets libres de l'oxygène du carbonyle accentue la polarité de ce groupement et le caractère électrophile du carbone.

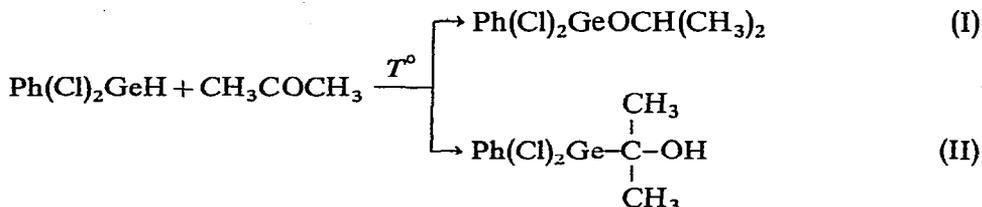
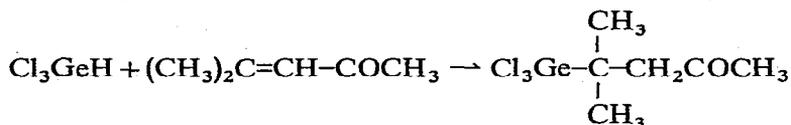
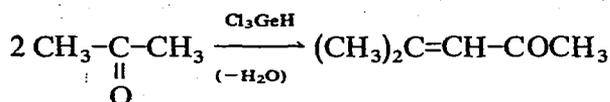
Dans le cas des aldéhydes cette réaction est nettement favorisée pour des raisons stéréoelectroniques.

Ces réactions sont à rapprocher de l'action du trichlorogermane sur le formol^{9,10}

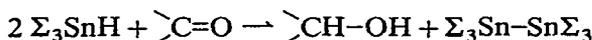


Soulignons cependant que le trichlorogermane conduit, en outre, avec les cétones à de nombreuses réactions de céto-lisation-crotonisation¹¹⁻¹⁴, suivies d'addition de cet hydrogermane sur la cétone éthylénique ainsi formée; ces dernières réactions n'ont jamais été observées avec les phényl- et phénylhalogéno-hydrogermanes. Ce résultat est compréhensible car l'agent actif de crotonisation semble être le dichlorogermylène GeCl_2 ¹⁴ qui peut provenir de la dissociation du trichlorogermane: $\text{HGeCl}_3 \rightleftharpoons \text{GeCl}_2 + \text{HCl}$. Or le même type de dissociation n'est pas observé avec les

phénylhalogénohydrogermanes



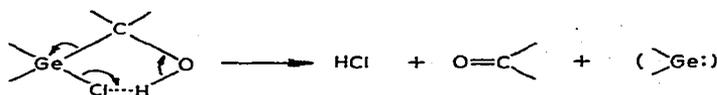
L'existence, pour les phénylhalogénohydrogermanes, des types d'addition (I) et (II) contribue à différencier la chimie des composés organiques du germanium de celle du silicium et de l'étain. En effet, si les hydrures d'étain comme Ph_3SnH ou Ph_2SnH_2 peuvent conduire sous initiation radicalaire (UV) aux alcoxyétains¹⁵ la réaction prépondérante demeure la réduction du carbonyle, réduction directe par l'hydrostannane ou consécutive à l'hydrostannolyse de l'alcoxystannane préalablement formé



Les hydrogénosilanes (Ph_3SiH , Cl_3SiH) peuvent également s'additionner sur le groupement carbonyle des cétones suivant le mécanisme radicalaire I, ou par un mécanisme vraisemblablement polaire catalysé par les acides de Lewis (ZnCl_2) avec formation d'alcoxsilanes^{16,17}; mais en aucun cas, ces additions ne conduisent à la formation d'alcool α -silicié issu d'une attaque nucléophile du carbonyle par l'hydrogénosilane selon (II), et cela même avec Cl_3SiH .

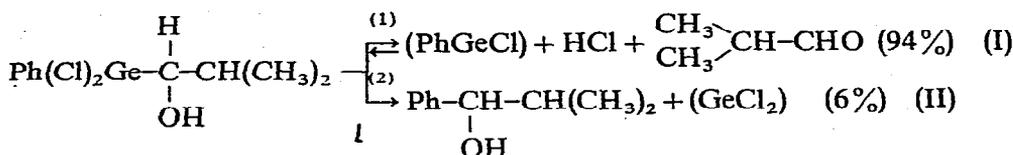
Nous pouvons donc constater un affaiblissement du "caractère hydrure" et parallèlement un accroissement de "l'acidité" de l'hydrogène lié au métal lorsqu'on passe d'un hydrure d'étain à un hydrogénosilane puis à un hydrogénogermane. Cette conclusion, basée sur des observations chimiques, ne peut être interprétée que par une électronégativité croissante des groupes $\Sigma_3\text{Sn} < \Sigma_3\text{Si} < \Sigma_3\text{Ge}$ impliquant pour les électronégativités relatives des hétéroatomes l'ordre maintenant admis $\text{Sn} < \text{Si} < \text{Ge}$ ¹⁸⁻²⁰.

Les alcools possédant un substrat chlorogermanié en α sont toujours thermiquement peu stables et ils évoluent parfois à température ambiante. La décomposition procède par élimination intramoléculaire d'acide chlorhydrique. Nous observons simultanément la formation de dérivé carbonylé et de germylène



Ce mode de décomposition est prépondérant, mais non unique. En effet, nous avons pu également déceler sous effet thermique la migration d'un phényle porté par

le germanium. C'est ainsi que dans le cas de $\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{Ge}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, la décomposition par distillation à 80° sous pression réduite (2 mmHg) conduit aux résultats suivants :

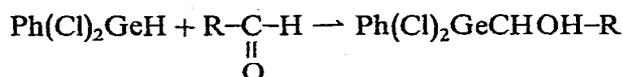


En tube scellé à 130° , la décomposition (I) conduit à un équilibre mais le processus (II) devient plus important (15-20%).

L'acide chlorhydrique formé n'étant pas éliminé, réagit à nouveau sur le germyle (PhGeCl) pour reformer partiellement du phényldichlorogermane^{3,6}



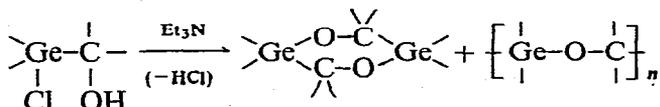
Ce dernier peut réagir à nouveau sur l'aldéhyde pour reformer l'alcool α -germanié



Notons cependant, que la polymérisation thermique du phénylchlorogermyle formé et la polymérisation de l'aldéhyde en présence de HCl déplacent finalement l'équilibre dans le sens (1) et la décomposition par élimination intramoléculaire de HCl et formation de phénylchlorogermyle reste prépondérante.

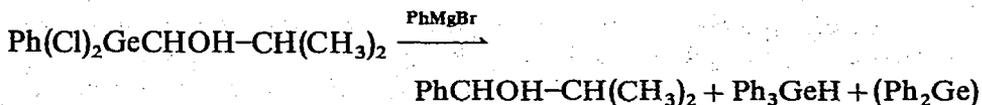
Le phénylchlorogermyle a pu être mis en évidence par caractérisation de son produit de cycloaddition sur le diméthylbutadiène²¹.

L'élimination intermoléculaire de HCl a été observée seulement lorsqu'on traite ces alcools chlorogermaniés par la triéthylamine. Les dioxadigermacycloalcanes ont été caractérisés à côté de polymères par spectroscopie IR et de RMN et par mesure de leur masse moléculaire.

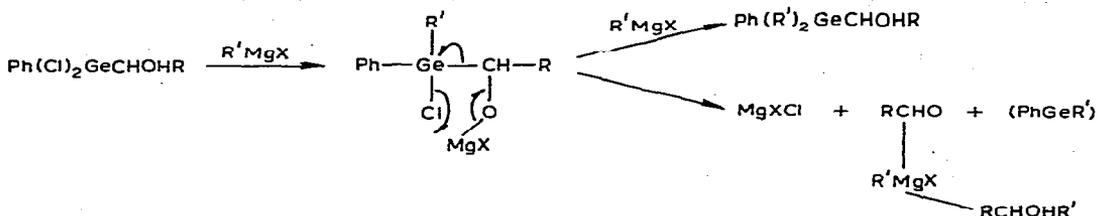


La réduction de ces alcools α -chlorogermaniés par LiAlH_4 ou leur estérification par CH_3COCl conduit respectivement à des phénylhydrogermylalcools $\text{Ph}(\text{H})_2\text{GeCHOH-R}$ et des esters halogénés : $\text{CH}_3\text{-COO}-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{Ge}(\text{Cl})_2\text{Ph}$ stables.

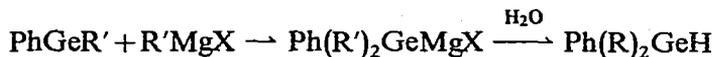
Par contre l'action des organomagnésiens ou lithiens provoque la décomposition de ces mêmes alcools



La décomposition semble être due à la formation d'un alcoolate magnésien chlorogermanié intermédiaire issu d'une interaction rapide du magnésien et du groupement hydroxyle et d'une alcoylation (ou arylation) plus lente des liaisons Ge-Cl



La faible quantité d'hydrogermane $\text{Ph}(\text{R}')_2\text{GeH}$ formé peut s'expliquer par l'action du magnésien sur le germylène⁷



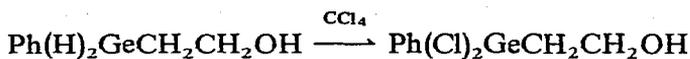
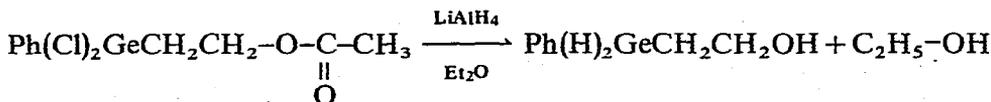
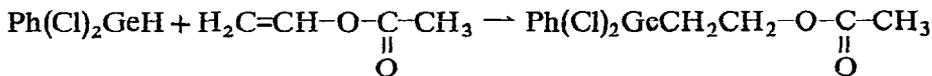
Cette hypothèse trouve sa justification dans le fait que la décomposition est d'autant plus importante que le radical du magnésien est encombrant.

TABEAU 1

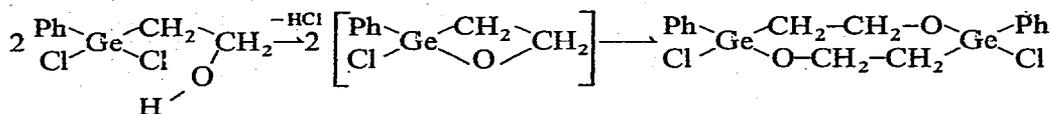
R'	% d'alcoylation	% de décomposition
CH ₃	48	52
n-C ₄ H ₉	30	70
C ₆ H ₅	≈ 0	≈ 100

Il nous a semblé intéressant d'étudier la possibilité d'élimination intramoléculaire de HCl, sous simple effet thermique dans la série homologue des alcools β - et γ -chlorogermaniés.

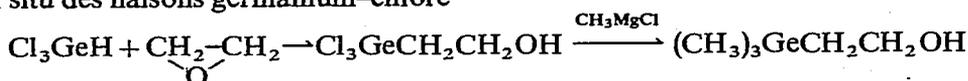
Le phényldichlorogermyl-2 éthanol qui présente le substrat chlorogermanié en position β par rapport à la fonction alcool est obtenu par chloration, par le tétrachlorure de carbone, du phényldihydrogermyl-2 éthanol. Ce dernier provient de la réduction par LiAlH₄ de l'acétate de phényldichlorogermyl-2 éthyl, lui même obtenu par action du phényldichlorogermane sur l'acétate de vinyle.



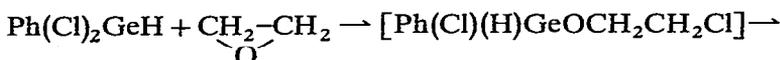
Le phényldichlorogermyl-2 éthanol présente une stabilité supérieure à celle des alcools α -chlorogermaniés. Il est stable jusqu'à 80–90° mais se décompose partiellement à la distillation (95°/3.10⁻²) en conduisant à un dioxadigermacyclooctane. L'élimination de HCl, qui dans le cas précédent se faisait de façon intramoléculaire, devrait ici conduire à l'oxagermacyclobutane correspondant, cependant ces composés cycliques à quatre chaînons, très tendus, semblent évoluer vers la dimérisation qui conduit au diphenyl-2,6, dichloro-2,6 digerma-2,6 dioxo-1,5 cyclooctane isolé. Un résultat du même type a été observé par Massol *et al.* en série alcoylée²²



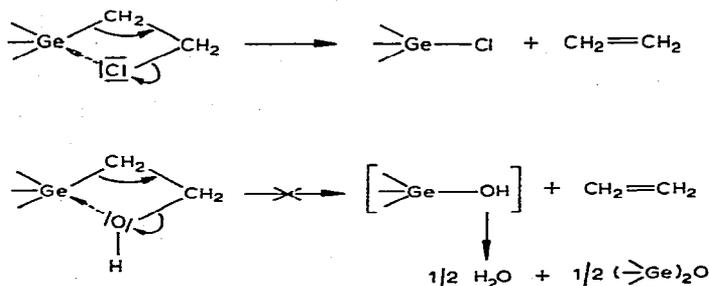
Mironov *et al.*^{9,10} ont également obtenu un alcool à substrat germanié chloré en position β dans l'action du trichlorogermane sur l'oxyde d'éthylène. Ils soulignent l'instabilité de ce composé qui n'a pu être mis en évidence qu'après alcoylation *in situ* des liaisons germanium-chlore



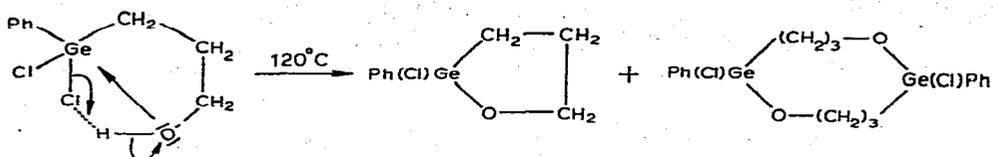
Pour notre part, l'action du phényldichlorogermane sur l'oxyde d'éthylène ne nous a pas permis d'atteindre le phényldichlorogermyl-2 éthanol. Nous avons observé la formation de phénylchlorogermylène et de monochlorhydrine du glycol provenant vraisemblablement de la formation de chloro-1 phénylchlorohydrogermyloxy-2 éthane instable, (ouverture du cycle par la liaison Ge-Cl) qui se décomposerait par α -élimination.



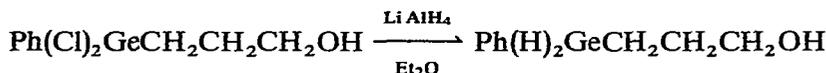
Notons que nous n'avons jamais mis en évidence à partir de ces alcools β -chlorogermaniés de réactions de β -élimination observées à partir des homologues halogénés²³



Le phényldichlorogermyl-3 propanol obtenu par addition du phényldichlorogermane sur l'alcool allylique est également très stable à température ambiante. Sa décomposition thermique vers 120° conduit à deux oxagermacycloalcanes et à des polymères:

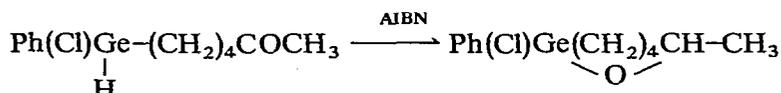


L'instabilité de cet alcool est toujours due à la présence simultanée des groupes $\text{Ge}-\text{Cl}$ et OH dans la molécule car sa réduction aboutit au phényldihydrogermyl-3 propanol stable



Un éloignement encore plus important de la fonction alcool et du groupement chlorogermanié augmente la stabilité. Ainsi pour $\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{Ge}(\text{CH}_2)_4\text{CHOHCH}_3$, l'élimination n'est observée qu'à des températures supérieures à 200° qui provoquent également la décomposition partielle du produit.

La cyclisation intramoléculaire avec départ d'acide chlorhydrique nécessite alors l'emploi d'une base (Et_3N). Le dérivé obtenu a déjà été isolé par cyclisation intramoléculaire (addition $\text{>Ge-H/}<C=O$) du dérivé de monoaddition de $\text{Ph}(\text{Cl})\text{GeH}_2$ sur l'allylacétone²⁴



Cette stabilisation, liée à l'éloignement de la fonction alcool et du substrat germanié chloré, pourrait être due en partie à des effets stériques, mais aussi à l'affaiblissement de l'effet inductif attracteur du groupement phényldichlorogermyle sur le groupement OH.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Diphénylchloro-isobutyloxygermane: $\text{Ph}_2(\text{Cl})\text{Ge}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

Diphénylchlorogermyle isopropylcarbinol: $\text{Ph}_2(\text{Cl})\text{GeCHOH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

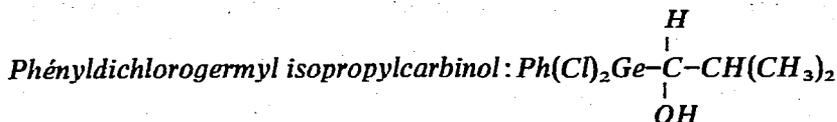
Sous irradiation UV à 30° , 5.09 g de diphénylchlorogermyle (0.019 mol) et 1.37 g d'isobutyraldéhyde (0.019 mol) conduisent, après 2 h, à 4.86 g de liquide incolore $\text{Ph}_2(\text{Cl})\text{Ge}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Rdt. 76%; Éb./ 4.10^{-2} mmHg, 106° ; n_D^{20} , 1.5560; d_4^{20} , 1.2432. (Trouvé: C, 56.94; H, 5.51; Cl, 10.63. $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{GeClO}$ calc.: C, 57.30; H, 5.71; Cl, 10.57%). IR: $\nu(\text{Ge}-\text{O}-\text{C})$, 1040 cm^{-1} . RMN: $\text{Ph}_2(\text{Cl})\text{Ge}$

$\text{OCH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (3): δ_1 , 3.55 (d); δ_2 , 1.84 (m); δ_3 , 0.92 (d) ppm. $J_{1,2}$, 6; $J_{2,3}$, 6.75 Hz.
(1) (2)

La même réaction effectuée dans le nitrométhane en présence de H_2PtCl_6 à 80° en tube scellé pendant 8 h nous a permis de mettre en évidence par RMN à côté de

$\text{Ph}_2(\text{Cl})\text{Ge}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (23%), la formation d'alcool α -germanié $\text{Ph}_2(\text{Cl})\text{Ge}-\text{CHOH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (7%). Mais la réaction est complexe: l'analyse CPV du mélange réactionnel permet de mettre en évidence la formation simultanée de Ph_2GeCl_2 et d'alcool isobutylique. IR: $\nu(\text{OH})$, 3340 cm^{-1} . RMN: $\text{Ph}_2(\text{Cl})\text{Ge}-\text{CHOH}-$

(1)
 $\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \text{ (3)} \\ \text{CH}_3 \text{ (4)} \end{matrix} : \delta_1, 4.00 \text{ (d)}; \delta_2, 1.90 \text{ (m)}; \delta_3, 0.90 \text{ (d)}; \delta_4, 0.93 \text{ (d)} \text{ ppm. } J_{1,2}, 6.5; J_{2,3}, 7 \text{ Hz.}$



Le phényldichlorogermane 11.08 g (0.050 mol) et 3.60 g d'isobutyraldéhyde (0.050 mol) sont portés en tube scellé à 70° pendant 5 h. 14.68 g de phényldichlorogermyl isopropyl carbinol sont ainsi obtenus (Rdt. $\sim 100\%$). Ce composé thermiquement peu stable ne peut être isolé par distillation. Sa structure est prouvée par analyse IR et de RMN. IR: $\nu(\text{OH})$, 3440 cm^{-1} .

(1) H
 RMN: $\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{Ge}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 : \delta_1, 4.12 \text{ (d)}; \delta_2, 2.20 \text{ (m)}; \delta_3, 1.05 \text{ (d)}; \delta_3, 0.95 \text{ (d)}$
 (2) (3)
 ppm. $J_{1,2} = J_{2,3}, 6.5 \text{ Hz.}$

Le Tableau 2 résume les résultats obtenus dans le cas de la confrontation $\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{GeH}/(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$ sous irradiation UV.

TABLEAU 2

$\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{GeH} + (\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$ conditions expérimentales	T°	Durée (h)	$\text{Ge}-\text{CHOH}$ -(%) ^a	$\text{Ge}-\text{O}-\text{CH}_2$ -(%) ^b
irradiation UV	60	6	90	10
irradiation UV	0	12	60	40

^a Détection par analyse en RMN. ^b Le pourcentage d'alcoxygermane formé est évalué à partir de la quantité de ce produit détecté par RMN dans le mélange réactionnel en tenant compte de la quantité de PhGeCl_3 et $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$ formés, ces derniers étant issus des réactions d'hydrogermolyse $\text{>Ge-H}/\text{>Ge-O-}$, ou d'échange $\text{>Ge-Cl}/\text{>Ge-O-}$ sur ce même alcoxygermane.

Phényldichloro(isobutyloxy)germane: $\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{Ge}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

Nous avons pu obtenir ce composé par réaction de transalcoxylation à partir de 2.46 g de $\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{GeOCH}_3$ et 5 ml d'alcool isobutylique. La distillation fractionnée conduit à 2.50 g de $\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{Ge}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Rdt. 85%; Éb./0.2 mmHg, 68° ; n_D^{20} , 1.5100; d_4^{20} , 1.3179. (Trouvé: C, 41.00; H, 4.71; Cl, 23.88. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{GeCl}_2\text{O}$ calc.: C, 40.89; H, 4.80; Cl, 24.14%.) IR: $\nu(\text{Ge}-\text{O}-\text{C})$, 1030 cm^{-1} ; RMN: $\delta(\text{O}-\text{CH}_2)$, 3.75 (d); $\delta(\text{CH})$, 1.82 (m); $\delta(\text{CH}_3)$, 0.92 ppm. $J_{\text{CH}_2-\text{CH}}$, 6; $J_{\text{CH}-\text{CH}_3}$, 6.5 Hz.

Phényldichlorogermyl diméthylcarbinol: $\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{Ge}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$

Le phényldichlorogermane 2.21 g (0.010 mol) et 0.58 g d'acétone (0.010 mol)

sont chauffés en tube scellé à 80° pendant 3 h. L'analyse par CPV et RMN du mélange réactionnel permet de déceler la formation d'alcool α -germanié $\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{GeC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$. Rdt. 29 %; IR: $\nu(\text{OH})$, 3420 cm^{-1} ; RMN: $\delta(\text{CH}_3)$, 1.50 (s) ppm.

Nous avons pu déceler en outre la formation de 4 % de $\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{GeOCH}(\text{CH}_3)_2$ et 12 % d'isopropanol correspondant à la formation initiale de 16 % de phényldichloro(isopropoxy)germane.

Phényldichloro(isopropoxy)germane: $\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{Ge}-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

Ce composé a pu être isolé par réaction de transalcoxylation entre le phényldichlorométhoxygermane et le propanol-2. Rdt. 92 %; Éb./14 mmHg 118°; n_D^{20} , 1.5190; Trouvé: C, 46.12; H, 3.67; Cl, 21.83. $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{GeCl}_2\text{O}$ calc.: C, 45.66; H, 3.80; Cl, 21.83 %. RMN: $\delta(\text{OCH})$, 4.55 (sept.); $\delta(\text{CH}_3)$, 1.35 (d) ppm. $J_{\text{CH}_3-\text{CH}}$, 6.5 Hz.

Phényldichlorogermyl-1 cyclohexanol: $\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{Ge}-\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \diagdown \\ | \\ \text{OH} \end{array}$

Phényldichloro(cyclohexyloxy)germane: $\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{GeOC}_6\text{H}_{11}$

Les résultats obtenus dans la confrontation du phényldichlorogermane avec la cyclohexanone sont rassemblés dans le Tableau 3.

TABLEAU 3

$\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{GeH} + \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ conditions expérimentales	T°	Durée (h)	I $\begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ (%)	II $\begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \\ \text{CH} \end{array}$ (%)	Constantes physiques, IR et RMN
Tube scellé	60	3	72	18	(I) $\nu(\text{OH})$, 3430 cm^{-1}
Irradiation UV	30	2	62	38	
Irradiation UV	0	6	54	46	Éb./0.1 mmHg, 108°; n_D^{20} , 1.5350 (II) $\nu(\text{Ge}-\text{O}-\text{C})$, 1040 cm^{-1} $\delta(\text{O}-\text{CH})$, 4.16 (m) ppm
CH_3NO_2 , galvinoxyl	60	3	100	0	

La proportion de phényldichloro(cyclohexyloxy)germane est calculée en tenant compte du cyclohexanol issu de l'hydrogermoïse de ce dérivé.

Étude d'alcools α -germaniés

Décompositions de $\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{GeCHOH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

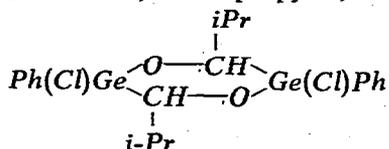
(1) *Sous pression réduite*. L'alcool α -germanié 10.07 g (0.034 mol) est distillé sous 2 mmHg par chauffage à 80°. Une fraction de 0.21 g est recueillie à 68–70° puis analysée par CPV et RMN: elle se montre constituée de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ souillé de 8 % de PhGeCl_3 . Rdt. 4 %. Une fraction plus légère est piégée à -60°. Par analyse en CPV nous avons pu déterminer sa composition $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$ (96 %), $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ (4 %). Rdt. 80 %. Cette analyse doit être rapidement effectuée; car dès la température ordinaire, l'isobutyraldéhyde souillé de traces de HCl se polymérise rapidement. Il reste dans le ballon une huile visqueuse incolore. Cette dernière est dissoute dans 2.79 g de diméthylbutadiène (0.034 mol) et le mélange

chauffé en tube scellé pendant 12 h à 120°. Sa distillation conduit alors à 7.47 g de $\text{Ph}(\text{Cl})\text{Ge} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$. Éb./18 mmHg, 160°; n_D^{20} , 1.5610; Rdt. 82%. Il reste au fond du ballon une faible quantité de résidu polymérisé.

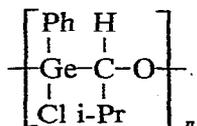
(2) *En tube scellé.* Ce même alcool α -germanié chauffé 24 h à 120–130° en tube scellé conduit à un mélange d'alcool germanié résiduel (43%) accompagné de ses produits de dégradation thermique. Nous avons pu par RMN et CPV identifier: $\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{GeH}$, 22% ($\delta(\text{Ge}-\text{H})$, 7.0 ppm); $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CHO}$ et son polymère $(\text{O}-\text{CH})_n$, 49% ($\delta(\text{CH})$, 4.55 ppm); $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 20% ($\delta(\text{O}-\text{CH})$,

$\overset{i\text{Pr}}{\text{C}}\text{H}$
4.12 (d); $\delta(\text{CH})$, 2.20 (m) ppm).

Dichloro-2,5 di-isopropyl-3,6 diphényl-2,5 digerma-2,5 dioxo-1,4 hexane:



Ce composé est obtenu par action de Et_3N sur le phényldichlorogermyl isopropylcarbinol $\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{GeCHOHCH}(\text{CH}_3)_2$ en solution benzénique. Après filtration du chlorhydrate de triéthylamine. La concentration du solvant conduit à un résidu pâteux qui présente en RMN les signaux correspondant à la structure:



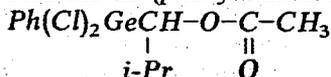
$\delta(\text{OCH})$, 4.35 (d); $\delta(\text{CH})$, 2.10 (m); $\delta(\text{CH}_3)$, 1.07 et 0.93 (d) ppm. $J_{\text{CH}-\text{CH}}$, 6; $J_{\text{CH}-\text{CH}_3}$, 6.5 Hz.

Par cryométrie dans C_6H_6 , nous avons obtenu une valeur $n=2.30$, ce qui permet de conclure à la prédominance du dimère.

Phényldihydrogermyl isopropylcarbinol: $\text{Ph}(\text{H})_2\text{GeCHOH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

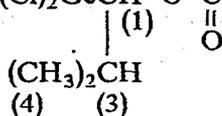
4.03 g de $\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{GeCHOH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (0.0135 mol) sont réduits par 0.24 g de LiH (0.030 mol) au sein d'un mélange éther, THF (50/50). Après hydrolyse, la distillation de la phase organique conduit à 2.42 g de $\text{Ph}(\text{H})_2\text{GeCHOH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Rdt. 79%; Éb./6 · 10⁻² mmHg, 58°; n_D^{20} 1.5400. IR: $\nu(\text{Ge}-\text{H})$, 2035; $\nu(\text{OH})$, 3380 cm^{-1} . RMN: $\delta(\text{Ge}-\text{H}_2)$, 4.55 (d); $\delta(\text{O}-\text{CH})$, 3.74 (d. détriplé); $\delta(\text{C}-\text{H})$, 1.90 (m); $\delta(\text{CH}_3)$, 1.00 et 0.86 (d) ppm. $J_{\text{H}_2\text{GeCH}}$, 2.5; $J_{\text{HC}-\text{CH}}$, 6.5; $J_{\text{CH}-\text{CH}}$, 7.0 Hz.

Acétate de (phényldichlorogermyl) (isopropyl)méthyle:



L'alcool α -germanié $\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{GeCHOH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 2.93 g (0.010 mol) en solution dans l'éther est mélangé à 0.78 g de CH_3COCl (0.010 mol). 1 g de triéthylamine

est ajouté au mélange sous forte agitation. Le mélange réactionnel est lavé par une solution à 20 % de HCl: puis extrait à l'éther et distillé. 2.68 g d'ester sont ainsi obtenus. Rdt. 80 %; Éb./0.2 mmHg, 116°; n_D^{20} , 1.5410. IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1740; $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$, 1250 cm^{-1} . RMN Ph(Cl)₂GeCH-O-C-CH₃ (2): δ_1 , 4.53 (d); δ_2 , 2.0 (s); δ_3 , 2.48 (m); δ_4 , 1.08 et



0.96 (d) ppm. $J_{1,3}$, 6.5; $J_{3,4}$ = 7 Hz.

Phénylation du phényldichlorogermyl isopropylcarbinol

Le phényldichlorogermyl isopropylcarbinol brut, 3.79 g, soit environ (0.013 mol) est traité par (0.050 mol) de bromure de phénylmagnésium dans l'éther. Après hydrolyse puis extraction et concentration du solvant nous avons obtenu un résidu liquide dont l'analyse par CPV et RMN permet de déceler la présence de triphénylgermane Ph₃GeH ($\delta(\text{Ge}-\text{H})$, 5.66 ppm dans CCl₄; Rdt. 10%), de phénylisopropylcarbinol PhCHOH-CH(CH₃)₂: δ_1 , 4.12 (d); δ_2 , 2.20 (m) ppm. Rdt. 37%. Ces pour-

(1) (2)

centages étant évalués en RMN par rapport à l'intégration totale des signaux phényles, ces 37% de phénylisopropylcarbinol présents dans le mélange réactionnel correspondent donc à une décomposition quasi quantitative de l'alcool α -chlorogermanié.

La distillation du mélange réactionnel permet d'isoler 0.92 g de phénylisopropylcarbinol. Rdt. 62%; Éb./20 mmHg, 110-112°. Il reste au fond du ballon un résidu polymère indistillable, soluble dans CCl₄ et ne présentant en RMN que les signaux phényles (à l'exception de la faible quantité de Ph₃GeH). Il semble que ce polymère corresponde à (Ph₂Ge)_n.

Butylation du phényldichlorogermyl isopropylcarbinol

Le phényldichlorogermyl isopropylcarbinol 5.90 g (0.020 mol) est ajouté à -30° à 0.070 mol de BuMgBr dans l'éther. Après hydrolyse et concentration du solvant le résidu liquide obtenu est analysé par CPV et RMN.

Par comparaison en RMN de l'intégration des signaux $\delta(\text{O}-\text{C}-\text{H})$ des deux composés: (I) PhBu₂GeCHOH-CH(CH₃)₂ ($\delta(\text{O}-\text{C}-\text{H})$, 3.60 (d) ppm) et (II) Bu-CHOH-CH(CH₃)₂ ($\delta(\text{O}-\text{C}-\text{H})$, 3.23 (m) ppm) nous obtenons les pourcentages relatifs: (I), 30% et (II), 70%.

Méthylation du phényldichlorogermyl isopropylcarbinol

Par la même méthode 2.92 g de phényldichlorogermyl isopropylcarbinol (0.010 mol) traités par (0.030 mol) de MeMgI à -30°, puis analysés par RMN conduisent par comparaison de l'intégration des signaux $\delta(\text{O}-\text{C}-\text{H})$ des composés: (III) Ph(CH₃)₂GeCHOH-CH(CH₃)₂ ($\delta(\text{O}-\text{C}-\text{H})$ 3.65 (d) ppm) et (IV) CH₃-CHOH-CH(CH₃)₂ ($\delta(\text{O}-\text{C}-\text{H})$ 3.20 (quint.) ppm), aux pourcentages relatifs suivants: (III), 48% et (IV), 52%.

Étude d'alcools β -germaniés

Phényldihydrogermyl-2- éthanol-1: Ph(H)₂GeCH₂CH₂OH

Le phényldichlorogermiane 6.27 g (0.028 mol) réagit exothermiquement sur

2.44 g d'acétate de vinyle (0.028 mol). La formation de $\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ est quasi quantitative. Ce composé est réduit dans l'éther par 3 g de LiAlH_4 . Après hydrolyse, la distillation de la phase étherée conduit à 4.12 g de $\text{Ph}(\text{H})_2\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

(1) (2) (3)

Rdt. 74 %; Éb./ $6 \cdot 10^{-2}$ mmHg, 91° ; n_D^{20} , 1.5590. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{GeO}$ calc.: C, 49.33; H, 6.10). Trouvé: C, 48.67; H, 6.12. IR: $\nu(\text{OH})$, 3400; $\nu(\text{GeH}_2)$, 2055 cm^{-1} . RMN: δ_1 , 4.48 (t); δ_2 , 1.25 (m); δ_3 , 3.55 (t) ppm. $J_{\text{H-Ge-CH}}$, 3; $J_{\text{HC-CH}}$, 7.5 Hz.

Phényldichlorogermyl-2-éthanol-1: $\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

3.64 g de phényldihydrogermyl-2 éthanol-1 (0.018 mol) sont mis en solution dans un excès de CCl_4 (4 ml), la réaction est exothermique (60°). La réaction suivie en RMN montre la formation transitoire de phénylchlorohydrogermyl-2 éthanol-1 $\text{Ph}(\text{Cl})(\text{H})\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$: δ_1 , 6.04 (t); δ_2 , 1.70 (t, d); δ_3 , 3.80 (t) ppm. $J_{1,2}$, 3; $J_{2,3}$, 7 Hz.

(1) (2) (3)

puis sa transformation en phényldichlorogermyl-2éthanol-1. Par distillation nous avons obtenu: 3.02 g de $\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Rdt. 62 %; Éb./ $3 \cdot 10^{-2}$ mmHg, 95° ; n_D^{20} , 1.5740. (Trouvé: C, 36.70; H, 3.53; Cl, 25.45. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{GeCl}_2\text{O}$ calc.: C, 36.16; H, 3.77; Cl, 26.70 %). IR: $\nu(\text{OH})$, 3360 cm^{-1} . RMN: $\delta(\text{OCH}_2)$, 3.90 (t); $\delta(\text{CH}_2)$, 2.03 (t) ppm. $J_{\text{H}_2\text{C-CH}_2}$, 7 Hz. ainsi que 1.12 g de $\text{Ph}(\text{Cl})\text{Ge} \begin{array}{l} \text{O-CH}_2\text{-CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O} \end{array} \text{Ge}(\text{Cl})\text{Ph}$. Rdt.

26 %; Éb./ $3 \cdot 10^{-2}$ mmHg, $145\text{--}150^\circ$; n_D^{20} , 1.5800. (Trouvé: C, 40.72; H, 3.68; Cl, 16.37. $\text{C}_8\text{H}_9\text{GeClO}$ calc.: C, 41.92; H, 3.93; Cl, 15.48 %) IR: $\nu(\text{Ge-O-C})$, 1050 cm^{-1} . RMN: $\delta(\text{OCH}_2)$, 4.43 (t); $\delta(\text{CH}_2)$, 2.25 (t) ppm. $J_{\text{H}_2\text{C-CH}_2}$, 7 Hz.

Action du phényldichlorogermane sur l'oxyde d'éthylène

À 6.80 g de $\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{GeH}$ (0.031 mol) portés à -30° sont ajoutés 1.40 g d'oxyde d'éthylène (0.031 mol). Le mélange est ramené à température ambiante (tube scellé).

Une réaction violente, exothermique, provoque alors la disparition des deux composés. L'étude par IR et en résonance magnétique nucléaire du mélange obtenu montre la disparition des produits de départ, mais l'absence totale de signaux correspondant à l'alcool $\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Ce mélange est repris par un excès de diméthylbutadiène et porté à 120° pendant 12 h. L'analyse, en CPV, du mélange

réactionnel, révèle deux produits principaux: $\text{Ph}(\text{Cl})\text{Ge} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-C-CH}_3 \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{-C-CH}_3 \end{array}$ (42 %) et $\text{Cl-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (58 %) (pourcentages relatifs).

Étude d'alcools γ -germaniés

Phényldichlorogermyl-3 propanol-1: $\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{Ge}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$

Le phényldichlorogermane 3.32 g (0.015 mol) et 0.87 g d'alcool allylique (0.015 mol) sont mélangés à température ambiante. La réaction est exothermique et conduit quantitativement au phényldichlorogermyl-3 propanol-1 $\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

(1) (2) (3)

Ce composé présente en IR une bande $\nu(\text{OH})$, 3360 cm^{-1} et en RMN les signaux $\delta_1 = \delta_2$, 1.80 (m); δ_3 , 3.40 (t) ppm. $J_{2,3}$, 6 Hz. Cet alcool γ -germanié se décompose à la distillation avec perte de HCl et formation d'un oxagermacycloalcane:

$$\text{Ph(Cl)Ge} \begin{array}{l} \text{(3) } \text{CH}_2\text{-CH}_2 \text{ (2)} \\ | \\ \text{O-CH}_2 \text{ (1)} \end{array}$$
 1.63 g. Rdt. 67%; Éb./ $8 \cdot 10^{-2}$ mmHg, 115° ; n_D^{20} , 1.5880.
 (Trouvé: C, 44.95; H, 4.37; Cl, 14.12. $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{GeClO}$ calc.: C 44.42 H 4.52 Cl 14.58 %).
 RMN: δ_1 , 3.80 (m); $\delta_2 = \delta_3$, 1.74 (m) ppm.

Une faible quantité 0.36 g, d'une fraction plus visqueuse est obtenue à $160^\circ / 8 \cdot 10^{-2}$ mmHg. Elle présente un spectre de RMN, identique à celui de l'oxagermacyclopentane, qui peut correspondre au cycle dimère.

La réduction de l'oxagermacyclopentane précédent 4.37 g (0.018 mol) par un excès de LiAlH_4 0.96 g (0.025 mol) dans l'éther, conduit après hydrolyse et distillation de la phase étherée à 3.57 g de phényldihydrogermyl-3 propanol-1 $\text{Ph(H)}_2\text{GeCH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

$$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$$
 Rdt. 93%; Éb./ $4 \cdot 10^{-2}$ mmHg, 88° ; n_D^{20} , 1.5492. (Trouvé: C, 50.84; H, 6.52. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{GeO}$ calc.: C, 51.27; H, 6.69 %) IR: $\nu(\text{Ge-H})$, 2055; $\nu(\text{OH})$, 3380 cm^{-1} .
 RMN: δ_1 , 4.38 (t); δ_2 , 1.12 (m); δ_3 , 1.68 (quint.); δ_4 , 3.44 (t) ppm. $J_{2,3} = J_{3,4}$, 6.5; $J_{1,2}$, 2.75 Hz.

La réduction suivant la même méthode de 2.40 g de phényldichlorogermyl-3 propanol-1 (0.009 mol) conduit à 1.60 g du même alcool phénylhydrogermanié. Éb./ $2 \cdot 10^{-2}$ mmHg, 82° ; Rdt. 90%.

Étude d'alcools germaniés supérieurs

Phényldichlorogermyl-1 hexanol-5: $\text{Ph(Cl)}_2\text{Ge(CH}_2)_4\text{CHOH-CH}_3$

Le phényldichlorogermanc 4.40 g (0.020 mol) s'additionne exothermiquement sur l'hexène-1 ol-5, 1.52 g (0.020 mol) et conduit d'une façon quantitative au phényldichlorogermyl-1 hexanol-5. Par distillation fractionnée nous avons isolé 3.72 g d'alcool germanié pur. Rdt. 96%; Éb./ 10^{-3} mmHg, 128° ; n_D^{20} , 1.5480. (Trouvé: C, 49.63; H, 6.08; Cl, 11.63. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{GeClO}$ calc.: C, 50.36; H, 6.29; Cl, 12.39 %) IR: $\nu(\text{OH})$, 3380 cm^{-1} . RMN: $\delta(\text{O-CH})$, 3.62 (m); $\delta(\text{CH}_3)$, 1.07 (d); $\delta(\text{CH}_2)$, 1.50 (m) ppm.

Chauffé à 220° pendant 1 h, l'alcool germanié présente un spectre de RMN modifié. Nous notons à 3.84 ppm l'apparition d'un nouveau multiplet $\delta(\text{-O-CH-})$ ainsi que vers 1.00 ppm celle d'un nouveau doublet méthyle. Ces signaux correspondent à l'oxagermacycloheptane formé en faible quantité ($\approx 10\%$).

Par action de Et_3N sur l'alcool chlorogermanié en solution dans le benzène nous avons isolé après distillation le méthyl-7 chloro-2 phényl-2 oxa-1 germa-2 cycloheptane avec un rendement de 73%. Éb./ $3 \cdot 10^{-2}$ mmHg, 108° . Identique au dérivé obtenu dans Réf. 24.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 P. Rivière et J. Satgé, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 4039.
- 2 P. Rivière et J. Satgé, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 3221.
- 3 P. Rivière, Thèse, Toulouse, 1971.
- 4 G. Dousse, *Thèse de 3^e cycle*, Toulouse, 1969.
- 5 G. Dousse et J. Satgé, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.*, 90 (1971) 221.
- 6 M. Massol, J. Satgé, P. Rivière et J. Barrau, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 599.
- 7 P. Rivière et J. Satgé, *Synth. Inorg. Metalorg. Chem.*, 1 (1971) 13.

- 8 M. Guedras, *C. R. Acad. Sci.*, 133 (1901) 1011.
- 9 V. F. Mironov, E. M. Berliner et T. K. Gar, *Zh. Obshch. Khim.*, 38 (1968) 1900.
- 10 V. F. Mironov, E. M. Berliner et T. K. Gar, *Zh. Obshch. Khim.*, 39 (1969) 2701.
- 11 T. K. Gar et V. F. Mironov, *Zh. Obshch. Khim.*, 36 (1966) 1709.
- 12 V. F. Mironov, T. K. Gar, V. Z. Anisimova et E. M. Berliner, *Zh. Obshch. Khim.*, 37 (1967) 2323.
- 13 O. M. Nefedov, S. P. Kolesnikov et B. L. Perlmutter, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 617.
- 14 S. P. Kolesnikov, B. L. Perlmutter et O. M. Nefedov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 180 (1968) 112.
- 15 J. C. Pommier et J. Valade, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 975.
- 16 R. Calas, E. Frainnet et J. Bonastre, *C.R. Acad. Sci.*, 251 (1960) 2987.
- 17 R. Calas et N. Duffaut, *C.R. Acad. Sci.*, 245 (1957) 906.
- 18 A. L. Allred et E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 5 (1958) 269.
- 19 A. L. Allred et E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 20 (1961) 167.
- 20 J. F. Labarre, M. Massol, J. Satgé, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 736.
- 21 M. Massol, P. Rivière, J. Barrau et J. Satgé, *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser C*, 270 (1970) 237.
- 22 M. Massol, D. Mesnard, J. Barrau et J. Satgé, *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser C*, 272 (1971) 2081.
- 23 V. F. Mironov et N. G. Dzhuvrinskaya, *Izv. Akad. Nauk. SSSR., Ser Khim.*, (1963) 75.
- 24 J. Satgé et P. Rivière, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 71.