

## Réaction de dérivés à liaison germanium–azote (germylamines, cyclogermazanes et germa-imines transitoires) avec la di-*t*-butyl-3,5-orthoquinone

M. Rivière-Baudet, P. Rivière, A. Khallaayoun, J. Satgé et K. Rauzy

*Laboratoire de chimie des Organominéraux, U.A. du CNRS No. 477, Université Paul Sabatier,  
 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse-cedex (France)*

(Reçu le 19 mai 1988)

### Abstract

Several germanium–nitrogen compounds were treated with 3,5-di-*t*-butylorthoquinone (1). In the case of the germylamines  $R_3GeNMe_2$  ( $R = Et, Ph$ ), 1,2 and 1,4 adducts were formed, as shown by  $^1H$  NMR spectroscopy. The thermally unstable 1,4 adduct, decomposes with nitrene elimination to give 2,2-dialkyl or 2,2-diaryl (6,8-di-*t*-butyl)-4,5-benzo-2-germa-1,3-dioxolane.

The 1,2 adduct, through intermolecular redistribution, leads to digermoxylide  $(R_3Ge)_2O$  and a *gem*-diamine with partial regeneration of the starting quinone 1. These addition reactions proceed through a monoelectronic transfer mechanism, with formation of a transient *o*-semiquinonic radical identified by ESR spectroscopy. This transient radical leads to *O*-germyl 3,5-di-*t*-butylcatechol by hydrogen abstraction from the solvent.

The proposed mechanism explains the formation of the germylated compounds as well as the organic by-products. Similar reactions were observed between cyclodigermazanes and 1. The 1,4 cycloaddition generates germadioxolanes with nitrene expulsion, whereas the 1,2-cycloaddition leads to the germoxane and conjugated ketoimine, or diimine. The latter is a good trapping agent for the nitrene formed in the decomposition of the 1,4 adduct.

Both the 1,4 and 1,2 cycloadduct decompositions imply transient germimine formation. The same germimine, formed at room temperature from intramolecular dehydrohalogenation of the hindered  $R_2ClGeNHR'$  by 1,8-diaza[5.4.0]bicyclo-7-undecene) gives the same reaction products.

### Résumé

Divers composés à liaison germanium–azote ont été confrontés à la di-*t*-butyl-3,5-orthoquinone (1). Dans le cas des germylamines  $R_3GeNMe_2$  ( $R = Et, Ph$ ), une compétition entre réaction d'addition 1,2 et 1,4 est mise en évidence par RMN.

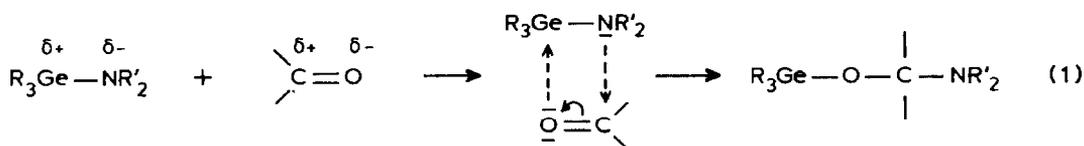
L'adduit 1,4 thermiquement peu stable, se décompose par expulsion de nitrène et formation de dialkyl- ou diaryl-2,2 (di-*t*-butyl-6,8) benzo-4,5 germa-2 dioxolanne-1,3. Le dérivé d'addition 1,2 subit une réaction de redistribution intermoléculaire conduisant à l'oxyde digermanié ( $R_3Ge$ )<sub>2</sub>O et à un aminal avec régénération d'une partie de la quinone initiale (1). Ces réactions semblent procéder principalement selon un mécanisme par transfert monoélectronique mis en évidence par RPE à partir de l'espèce transitoire *O*-semiquinonique impliquée dans ce processus réactionnel. Cet intermédiaire radicalaire conduit par une réaction secondaire d'abstraction d'hydrogène au solvant, à un *O*-germyl di-*t*-butyl-3,5 catéchol. Le mécanisme proposé tient compte de la formation des produits germaniés, mais également des sous-produits organiques isolés ou caractérisés au cours de ces réactions.

Une réaction similaire a été observée à partir des cyclodigermazanes et de la quinone 1. Il y a formation de dialkyl- ou diaryl-2,2 (di-*t*-butyl-6,8) benzo-4,5 germa-2 dioxolanne-1,3 après cycloaddition en 1,4 sur 1. La réaction compétitive de cycloaddition en 1,2 conduit à la formation de germoxanne et aux céto-imine ou di-imine correspondantes. Le piégeage du nitrène libéré, dans la décomposition du cycloadduit 1,4 sur la di-imine formée in situ, a pu être observé.

La décomposition des cycloadduits 1,4 et 1,2 des cyclodigermazanes sur la quinone 1 implique la formation transitoire d'une germa-imine. Nous avons pu vérifier qu'une même germa-imine, formée transitoirement dans la réaction de déchlorhydratation de  $R_2ClGeNHR'$  par le DBU (diaz-1,8-bicyclo[5.4.0]undécène-7) conduit avec 1 aux mêmes produits réactionnels.

## Introduction

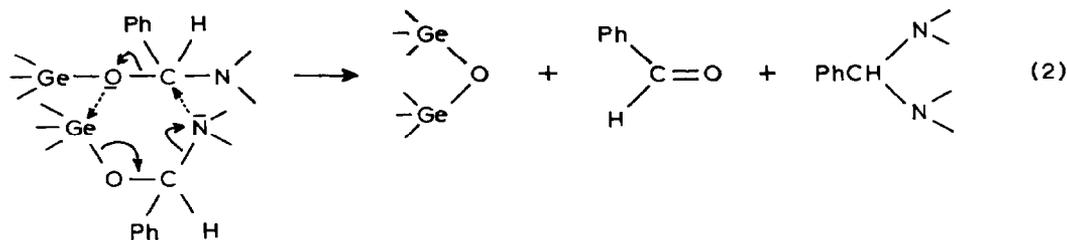
L'addition en 1,2 des organogermylamines sur le groupement carbonyle des aldéhydes et des cétones procède principalement suivant un mécanisme dipolaire fortement dépendant de la nucléophilie de l'atome d'azote et de l'électrophilie du centre germanié (éq. 1) [1,2]. Il a été notamment observé [3] que, comparativement à



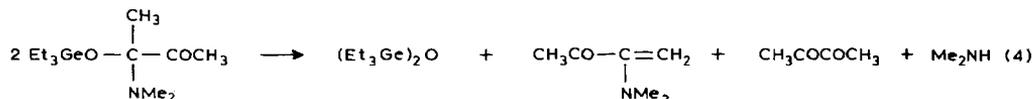
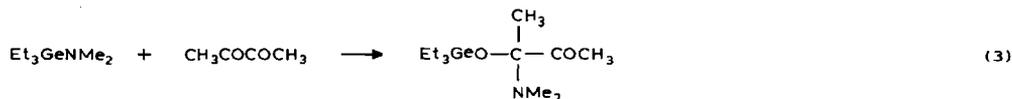
$Et_3GeNMe_2$ , l'amine germaniée  $Et_3GeNHPH$  présente une plus faible réactivité. Ceci s'explique par une nucléophilie du centre azoté affaiblie par la délocalisation du doublet libre de l'azote sur le noyau aromatique voisin [3]. Il en est de même pour  $(Cl_2GeNMe)_3$  pour lequel l'interaction  $p_\pi-d_\pi$  entre le doublet de l'azote et le germanium est renforcée par suite de l'exaltation du caractère électrophile du centre germanié [4]. Dans ces réactions, l'activité du carbonyle joue également un rôle important. Les cétones sont moins réactives que les aldéhydes, parmi lesquels, le chloral se montre particulièrement réactif [1-3].

Les  $\alpha$ -aminoalcoxygermanes ainsi formés sont peu stables. Leur réarrangement intermoléculaire conduit aux oxydes  $(R_3Ge)_2O$  et à un aminal avec régénération d'une partie du dérivé carbonylé initial [3,5]. Ce mécanisme a pu être démontré dans

le cas de la décomposition des adduits des germylamines  $R_3GeNR'_2$  sur le benzaldéhyde. Dans ce cas, l'aminol formé  $PhCH(NR'_2)_2$  est stable et a pu être isolé [3,5].



Nous avons pu montrer que la diméthyl(triéthylgermyl)amine,  $\text{Et}_3\text{GeNMe}_2$ , réagit d'une façon similaire sur les composés  $\alpha$ -dicarbonylés [5]. Ainsi dans le cas de la réaction entre  $\text{Et}_3\text{GeNMe}_2$  et le diacétyl, nous avons pu observer la formation exclusive d'un adduit 1,2 et sa décomposition thermique classique suivant les réactions 3 et 4. Dans ces réactions, le benzile  $\text{PhCOCOPh}$  qui présente une



structure électronique fortement délocalisée, se montre beaucoup moins réactif ( $90^\circ\text{C}$ , 12 h, 50%) que le diacétyl  $\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$  ( $20^\circ\text{C}$ , 10 min, quantitatif) vis à vis de la même germylamine  $\text{Et}_3\text{GeNMe}_2$  [5]. Il est d'autre part important de signaler qu'aucune trace d'addition en 1,4 aux bornes du système  $\alpha$ -dicarbonylé n'a été détectée [5]. La même observation a été faite dans le cas de l'addition des organogermylphosphines sur les composés  $\alpha$ -dicarbonylés [6].

Nous nous proposons au cours de ce travail d'étudier le comportement de ces mêmes composés à liaisons germanium-azote vis à vis d'une quinone: la di-*t*-butyl-3,5 orthoquinone (1). Contre toute attente, dans le cas de ce composé  $\alpha$ -dicarbonylé conjugué nous avons observé une grande réactivité vis à vis des composés à liaison Ge-N étudiés, beaucoup plus proche de celle du diacétyl que du benzile. D'autre part, si l'addition en 1,2 attendue a pu être mise en évidence, nous avons également observé une forte proportion d'addition en 1,4 aux bornes du système  $\alpha$ -dicarbonylé.

Dans le cas de la germylamine  $\text{Et}_3\text{GeNMe}_2$  (2a) l'addition en 1,2 conduit à l'adduit 3a observé in situ par RMN ( $\delta(\text{NMe}_2)$  2.26 (s) ppm). La formation d'un adduit 4a correspondant à une addition en 1,4 aux bornes du système est mise en évidence à partir de son signal ( $\delta(\text{NMe}_2)$  2.93 (s) ppm) fortement déblindé par l'oxygène. Ces adduits se décomposent progressivement dès la température ambiante (Schéma 1).

L'adduit 3a se décompose conformément au mécanisme précédemment décrit (eq. 2) en donnant l'oxyde germanié  $(\text{Et}_3\text{Ge})_2\text{O}$  et la *gem*-diamine attendus. L'adduit 4a conduit dans les mêmes conditions au germa-dioxolanne (5a) et à la

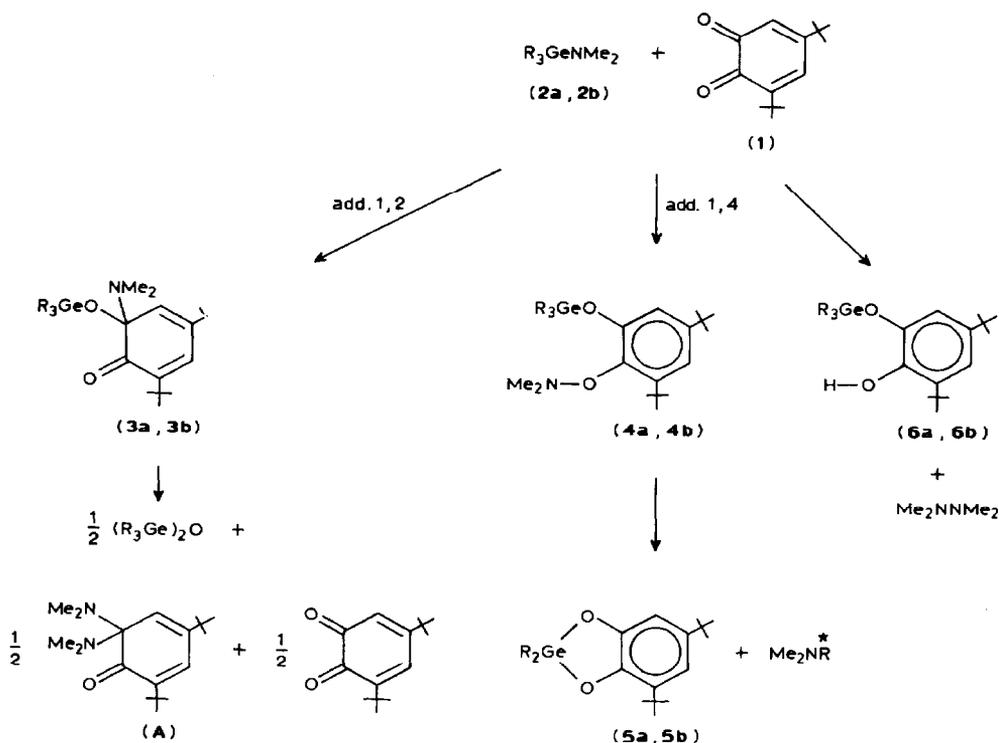
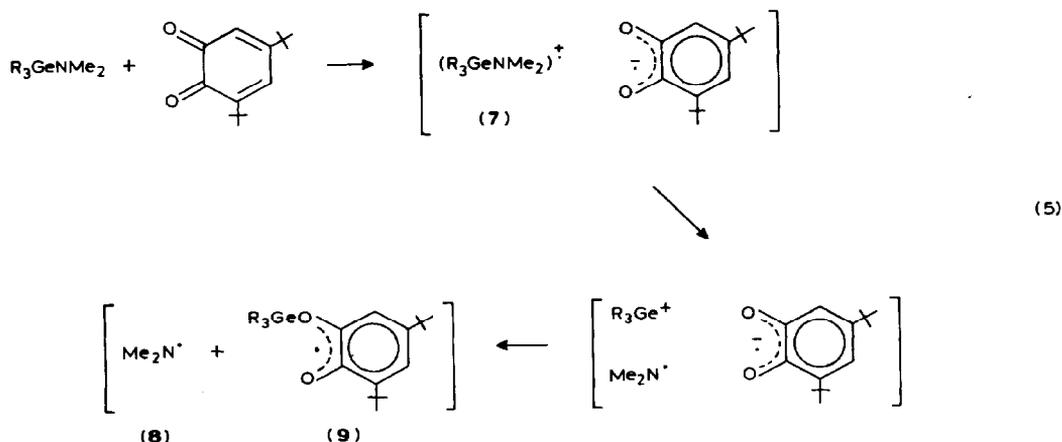


Schéma 1. a: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; b = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

diméthyléthylamine. Il a été en outre possible de caractériser dans cette réaction la formation de l'*O*-germylcatéchol (**6a**) et de la tétraméthylhydrazine (cf. partie expérimentale).

La diéthyl(triphénylgermyl)amine Ph<sub>3</sub>GeNMe<sub>2</sub> (**2b**) réagit de façon semblable (Schéma 1) conduisant transitoirement aux dérivés **3b** ( $\delta(NMe_2)$  2.43 (s) ppm) et **4b** ( $\delta(NMe_2)$  2.90 (s) ppm) puis à leurs produits de dégradation. Comparativement à la réaction précédente, la faible proportion de PhNMe<sub>2</sub> par rapport à **5b** laisse penser que le germa-dioxolanne (**5b**) n'est pas issu de la seule décomposition de l'adduit 1,4 (**4b**).

Il a été observé précédemment que l'addition en 1,4 d'hydrosilanes et germanes sur la quinone **1** procédait principalement par un mécanisme par transfert mono-électronique [7,8]. Les réactions d'addition des germylamines R<sub>3</sub>GeNMe<sub>2</sub> sur **1** progressant lentement à température ambiante au sein de l'éther ou du toluène, il était intéressant d'effectuer leur étude par RPE. Dès le mélange des réactifs, un signal apparaît qui grandit en même temps que la couleur du mélange réactionnel passe du rouge (coloration de **1**) au vert, puis au jaune. Ce signal en forme de doublet distordu de faible intensité, grandit en se symétrisant ( $g = 2.0040$ ,  $a^{H^4} = 2.8$  G (R = Ph)). Il a pu être attribué au radical **9** (R = Ph) obtenu par ailleurs dans la photolyse de l'hexaphényldigermane en solution dans le toluène en présence de **1** (300 K) et dans l'oxydation de **6b** par KMnO<sub>4</sub> dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/DMF (300 K) [7]. **9** est également observé dans la réaction de Ph<sub>3</sub>GeNEt<sub>2</sub> sur **1**. A la fin de la réaction (Schéma 1), une régénération partielle de la quinone **1** est observée et la coloration du mélange réactionnel vire du jaune à l'orangé. On observe simultanément un



spectre RPE complexe de faible intensité dans lequel le doublet initial est encore repérable. Nous pensons donc, comme cela a été montré récemment dans le cas de l'addition de silanes et germanes sur cette même quinone **1** [7,8] que la réaction du Schéma 1 procéderait principalement par transfert monoélectronique, impliquant dans l'étape initiale la formation d'une paire d'ions radicalux (équation 5). Comparativement aux hydrogermanes dont la réaction avec **1** est généralement thermo-induite [7], la potentialité électronique favorable dans les germylamines

$\overset{\delta+}{\text{>}}\text{Ge}-\overset{\delta-}{\text{N}}\text{<}$  permet un transfert électronique immédiat vers la quinone **1**, connue par ailleurs pour développer un fort caractère oxydant dans ce type de réactions [9,10].

Dans les étapes suivantes, la fragmentation du radical cation **7**, puis la recombinaison ionique dans la cage de solvant conduit aux deux intermédiaires radicalaires **8** et **9**. Seul l'intermédiaire **9** est suffisamment stable pour être observé par RPE. Le sens prévisible de la rupture germanium-azote dans l'ion radical **7** est démontré indirectement par la formation de la tétraméthylhydrazine qui ne peut être issue que de la duplication de radicalux  $\text{Me}_2\text{N}^\cdot$  (Schéma 2).

La recombinaison dans la cage de solvant des radicalux **8** et **9** peut conduire (Schéma 2, (c) et (d)) aux adduits 1,2 et 1,4. Chaque adduit subit ensuite son propre processus de décomposition ((c') et (d')). La diffusion partielle des intermédiaires réactionnels **8** et **9** hors de la cage de solvant facilite l'observation du radical **9**. Elle explique d'autre part les produits subsidiaires observés au cours de la réaction du Schéma 3. L'intermédiaire **8** (Schéma 3) conduit par duplication (g) à la tétraméthylhydrazine isolée, mais aussi par abstraction d'hydrogène (h) à  $\text{Me}_2\text{NH}$  et d'une façon marginale aux amines  $\text{Me}_2\text{NR}$  (i).

Le radical germanié **9** donne, suivant les réactions (e) (f) et (f') observées précédemment [7], le germadioxolanne **5** et le *O*-germyl-catéchol (**6**). Il apparaît donc raisonnable de proposer le schéma réactionnel général (4) pour expliquer la formation des produits observés au cours de ces réactions. Dans un tel processus réactionnel, la participation des réactions (d)(d')(e)(f)(f') à la formation des germadioxolannes **5** explique la variation des % relatifs de **5**/ $\text{Me}_2\text{NR}$  lorsque  $\text{R} = \text{Et}$  ou  $\text{Ph}$ .

La décomposition du dérivé **4** faisant certainement intervenir une rupture homolytique de la liaison N-O; nous pensons que la réaction (d) présente une certaine

(continué sur la page 84)

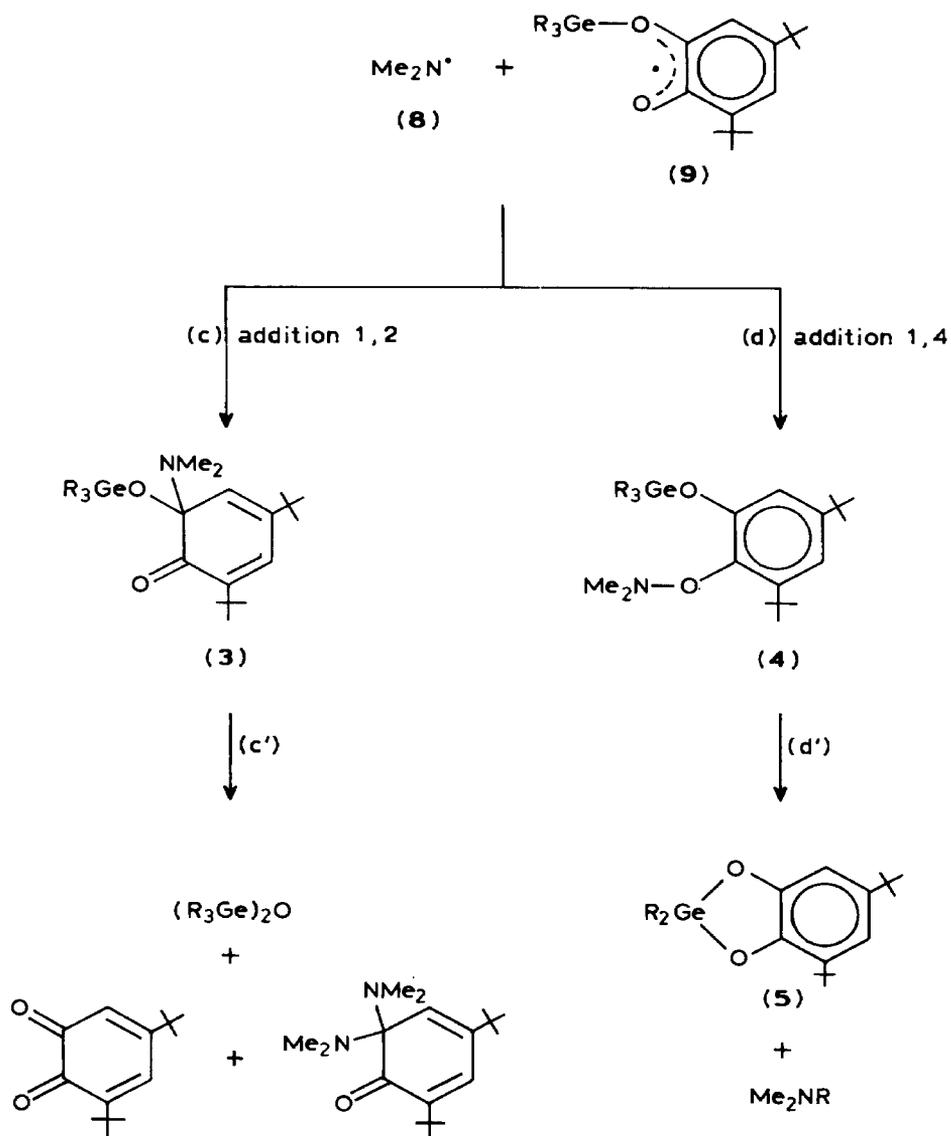


Schéma 2. Réactions dans la cage de solvant.

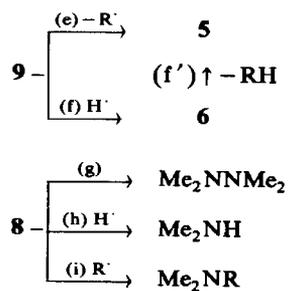


Schéma 3. Réactions hors de la cage de solvant (R = Et, Ph).

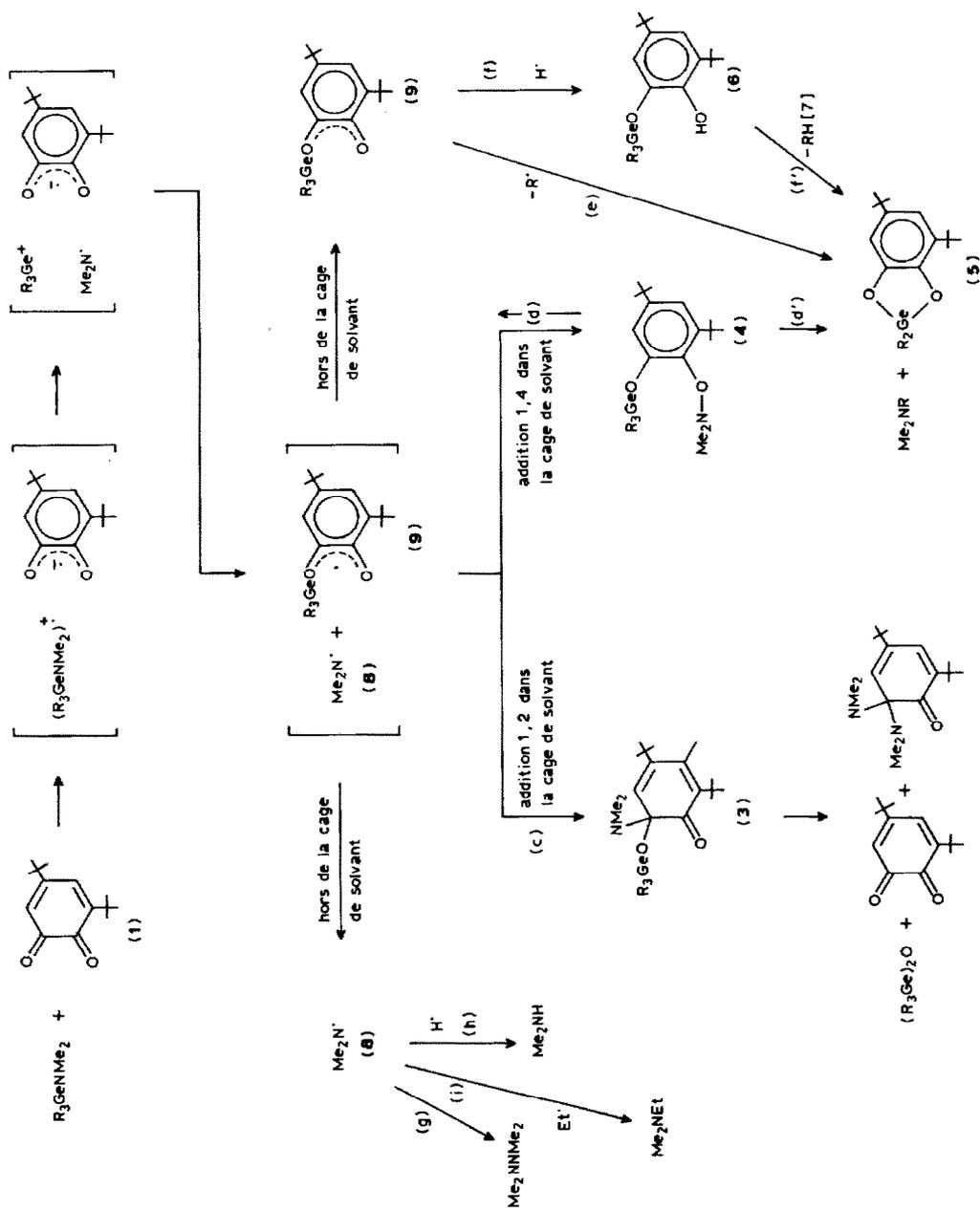


Schéma 4. a: R = Et; b: R = Ph.

réversibilité qui favorise la diffusion hors de la cage de solvant. Le % d'addition 1,2 peut donc être déterminé d'une façon précise à partir de la quantité de  $(R_3Ge)_2O$  formée. Par contre, le % d'addition 1,4 est difficilement dissociable des réactions hors de la cage de solvant. Ainsi  $Et_3GeNMe_2 + 1$  donne: addition 1,2  $\approx$  25%, addition 1,4 et décomposition  $\approx$  75%.

L'implication d'un mécanisme purement radicalaire faisant intervenir **9** dans un processus en chaîne impliquant une rupture homolytique de la liaison Ge-N est hautement improbable. Le galvinoxyl est sans action inhibitrice et la liaison Ge-N est connue pour réagir généralement selon un mécanisme dipolaire [1,2]. Par contre l'intervention partielle d'un processus dipolaire du type de l'éq. 1 dans l'addition 1,2 de ces germylamines sur **1** peut être raisonnablement envisagée. Rappelons cependant que l'addition de  $Et_3GeNMe_2$  sur le benzile selon ce même mécanisme (eq. 1) n'est observé qu'à haute température et ne conduit jamais au produit d'addition en 1,4 [5]. Il semble donc que même cette dernière possibilité doive être écartée étant donné l'effet pratiquement nul des solvants polaires qui ne modifient pas de façon appréciable le bilan réactionnel (Tableau 1).

La phénylbis(triéthylgermyl)amine ne réagit avec **1** qu'à haute température (120 °C) rendant impossible l'observation des adduits 1,2 et 1,4 intermédiaires. Dans ce cas, seuls les produits issus de leurs décomposition ont été caractérisés.

Tableau 1

Réaction de  $Ph_3GeNMe_2$  sur la quinone (**1**); étude de solvants et en température dans  $C_6H_6$ 

Durée	Température (°C)	Produits formés	Type de réaction	% dans $C_6H_6$	% dans THF	
10 min	20	<b>5b</b>	add. 1,4	10	20 { 18 } = 48	
		<b>6b</b>	R.h.c.s. <sup>a</sup>	traces		= 35
		$(Ph_3Ge)_2O$	add. 1,2	24		
2 h	20	<b>5b</b>	add. 1,4	28	34 { 31 } = 76	
		<b>6b</b>	R.h.c.s.	4		= 70
		$(Ph_3Ge)_2O$	add. 1,2	38		
8 h	20	<b>5b</b>	add. 1,4	30	39 { 33 } = 82	
		<b>6b</b>	R.h.c.s.	4		= 72
		$(Ph_3Ge)_2O$	add. 1,2	38		
8 h (20 °C) + 12 h	50	<b>5b</b>	add. 1,4	34	41 { 32 } = 94	
		<b>6b</b>	R.h.c.s.	5		= 99
		$(Ph_3Ge)_2O$	add. 1,2	54		
8 h	20	<b>5b</b>	add. 1,4	30	72	
		<b>6b</b>	R.h.c.s.	4		= 72
		$(Ph_3Ge)_2O$	add. 1,2	38		
8 h	50	<b>5b</b>	add. 1,4	40	92	
		<b>6b</b>	R.h.c.s.	11		= 92
		$(Ph_3Ge)_2O$	add. 1,2	41		
8 h	80	<b>5b</b>	add. 1,4	46	93	
		<b>6b</b>	R.h.c.s.	13		= 93
		$(Ph_3Ge)_2O$	add. 1,2	34		

<sup>a</sup> R.h.c.s.: Réaction hors de la cage de solvant

Cependant, la formation prépondérante de **5a** (62%) et **6a** (26%) par rapport à l'oxyde germanié ( $\text{Et}_3\text{Ge}$ )<sub>2</sub>O (8%) montre la nette prédominance de l'addition en 1,4 dans le cas de cette bis(germyl)amine encombrée.

Nous nous sommes également intéressés à la réaction des cyclogermazanes avec **1**. Ces dérivés sont des cyclopolymères de germa-imines ( $\text{>Ge=N-}$ ). Moins réactifs que ces dernières, ils présentent souvent des propriétés analogues et peuvent, au cours de leurs réactions se montrer des sources potentielles de ces dérivés à germanium doublement lié [11,12].

Le *N,N'*-diméthyl(tétraphényl)cyclodigermazane ( $\text{Ph}_2\text{GeNMe}$ )<sub>2</sub> réagit lentement dès 20 °C avec la quinone **1** en conduisant vraisemblablement aux deux adduits 1,4 (**10**) et 1,2 (**11**). Cependant ces deux adduits **10** et **11** sont trop instables pour pouvoir être caractérisés. Ils se réarrangent avec formation dans les deux cas de la *N*-diméthylidiphénylgerma-imine transitoire (**13**) (Schéma 5). L'adduit 1,4 (**10**) subit comme tous les hétérocycles germaniés de ce type [2,11] une contraction de cycle avec formation de **12** et expulsion de la germa-imine **13** (Schéma 5(a)). L'adduit 1,2 (**11**) suivant le processus intermoléculaire (éq. 2) conduit également à la formation de **13** puis immédiatement au germoxanne ( $\text{Ph}_2\text{GeO}$ )<sub>n</sub> et à la céto-imine correspondante (Schéma 5(b)). La germa-imine transitoire **13** ainsi formée peut alors réagir avec **1** pour conduire par cycloaddition 1,4 au dérivé **12** (c) et par mono ou di-addition en 1,2 aux dérivés **14** et **15** (d). Les adduits **14** et **15** se décomposent de façon attendue en conduisant au germoxanne correspondant avec expulsion respective d'une céto-imine **16** et d'une diimine **17** mises en évidence dans les produits réactionnels. L'adduit **12**, légèrement plus stable, a pu être transitoirement observé par RMN (cf. partie expérimentale). Il conduit cependant par expulsion de méthyl-nitrène au germadioxolanne (**5b**), hétérocycle germanié parfaitement stable, isolé dans cette réaction (e). Le méthyl-nitrène, très réactif, se piège partiellement sur la diimine **17** en conduisant au cycloadduit **18** caractérisé (f). Son piégeage sur la quinone **1** est également observé (g) **19**.

Dans le cas des cyclodigermazanes encombrés tels que le *N,N'*-dimésityl (tétraphényl)cyclodigermazane ( $\text{Ph}_2\text{GeNMe}$ )<sub>2</sub>, la contrainte stérique favorise la cycloaddition en 1,4 qui selon un processus similaire à réaction (a) du Schéma 5 conduit dans le Schéma 6 (a) au germadioxolanne (**5b**).

Le mésitylnitrène issu de la réaction de décomposition du cycloadduit 1,4 (d'une façon analogue au Schéma 5 (e), donne les réactions classiques de duplication et d'abstraction d'hydrogène. Il faut remarquer cependant qu'à 100 °C, la duplication est défavorisée au profit de la réaction d'abstraction d'hydrogène, largement prépondérante. Dans cette réaction, la mise en évidence par IR de germoxanne ( $\text{Ph}_2\text{GeO}$ )<sub>n</sub> pourrait correspondre comme précédemment (Schéma 5) à un faible taux d'addition en 1,2 (Schéma 6 (b)).

La formation de germa-imine transitoire étant impliquée dans le processus réactionnel des cyclodigermazanes avec la quinone **1**, il était important dans ce cas précis où le cyclodigermazane ne réagit pas à température ambiante avec **1** pour conduire aux réactions de cycloaddition, de comparer sa réactivité avec celle de la germa-imine correspondante. Cette dernière: la *N*-mésityl diphénylgerma-imine peut être générée in situ par déchlorhydratation de la *N*-mésityl diphénylchloro-germylamine par le DBU (diaz-1,8 bicyclo[5.4.0]undécène-7) suivant une méthode semblable à celle décrite dans la réf. 11. Ainsi la réaction de la *N*-mésityl-(diphénylchloro-germyl)amine, inactive vis à vis de la quinone **1** à 20 °C, est initiée

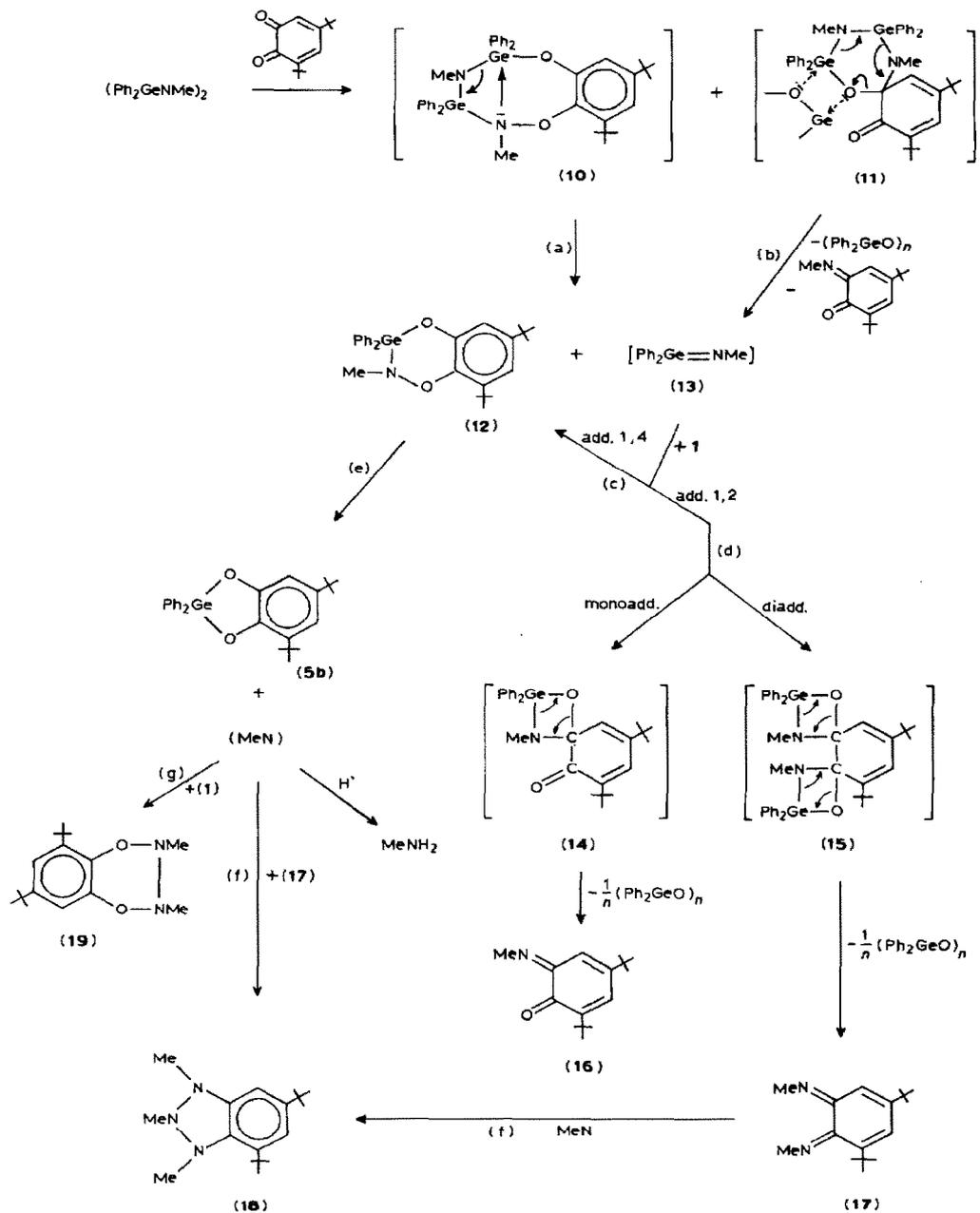


Schéma 5

par sa déchlorhydratation in situ en présence de DBU et conduit selon le Schéma 7 (a) au germadioxolanne **5b** et au mésitylnitrène. Dans ces conditions douces, ce dernier se duplique de façon prépondérante. Contrairement au cas du cyclodigermazane encombré  $(\text{Ph}_2\text{GeNMe})_2$ , la réaction conduit également à 20 °C à un taux de monocycloaddition 1,2 suffisant, qui permet de caractériser, à côté du germoxanne  $(\text{Ph}_2\text{GeO})_n$ , la formation de la céto-imine correspondante (**20**) (b).

Ce travail montre une nouvelle fois que les cyclogermazanes peuvent subir une dépolymérisation induite chimiquement et se comporter ainsi comme des sources

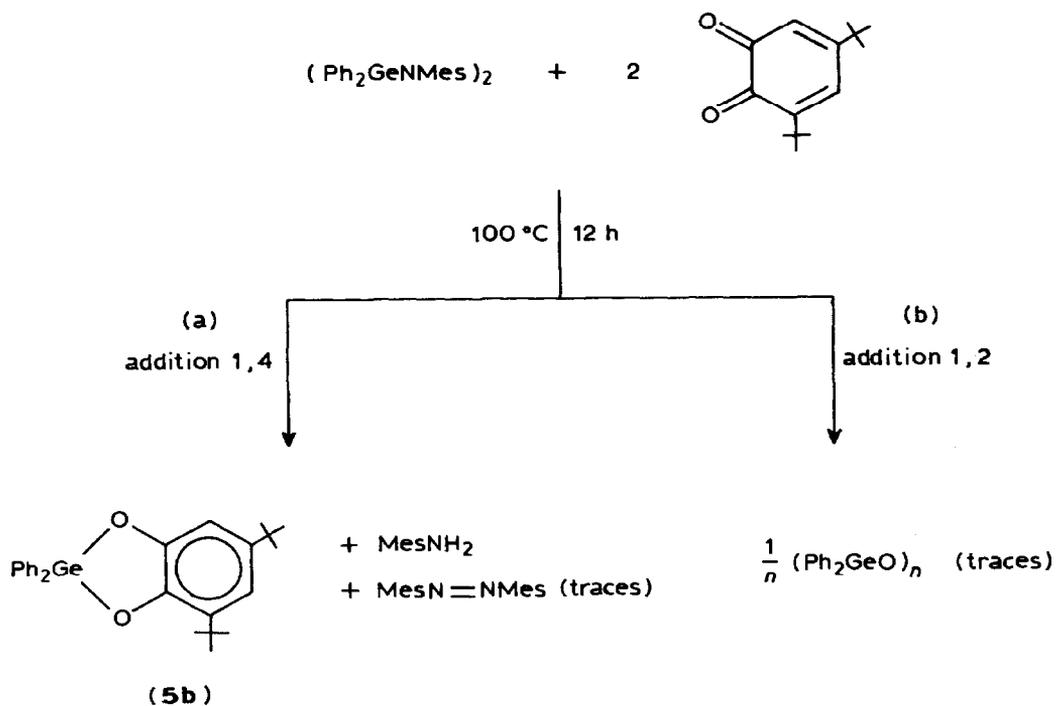


Schéma 6

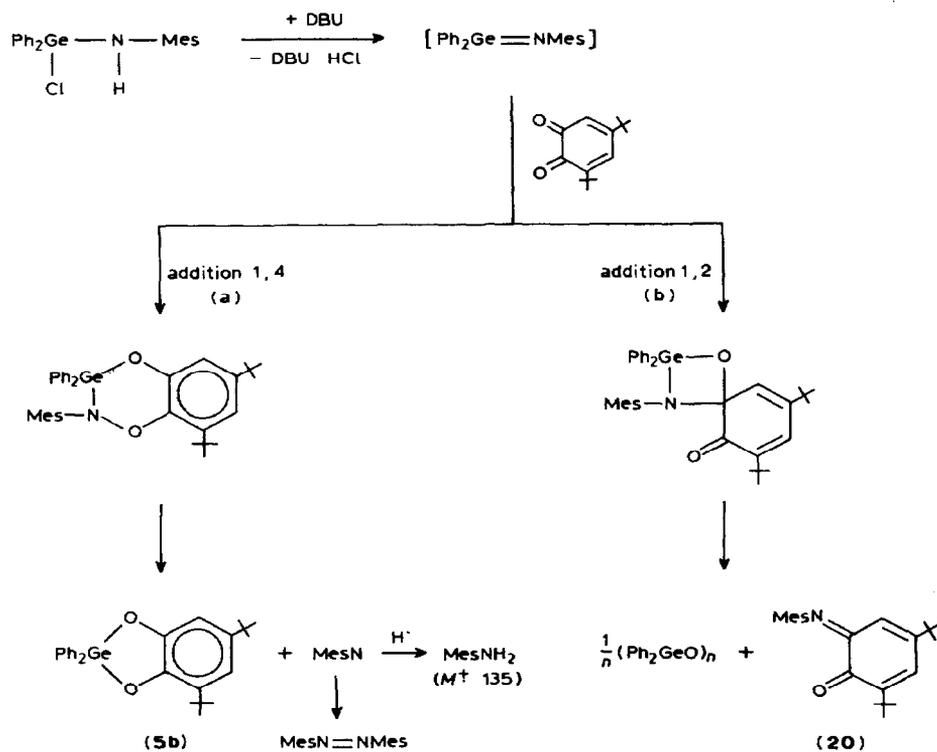


Schéma 7

potentielles de germa-imines transitoires très réactives. La di-*t*-butyl-3,5-orthoquinone (**1**) se montre un excellent réactif de piègeage de ces espèces. Bien que les cycloadduits formés soient généralement peu stables, ces réactions sont aisément interprétables à partir des sous-produits caractérisés: principalement le germadioxolane, le germoxanne et les céto-imines et diimines formées.

## Partie expérimentale

Les manipulations ont été effectuées à l'abri de l'air à l'aide d'une double rampe à vide et à argon ou azote.

Les composés décrits dans ce mémoire ont été caractérisés à l'aide des techniques et analyses usuelles: CPV (Varian Aerograph 1400 SE 30); RMN (EM 360 A Varian); IR (Perkin-Elmer 457); RPE (Brucker ER 200 équipé d'un gauss-mètre à sonde RMN Brucker et d'un fréquence-mètre EIP), Les spectres de masse ont été enregistrés sur appareil Varian Mat 311 et Ribermag R1010 (impact électronique). Les analyses élémentaires ont été réalisées par le Service central de microanalyse du CNRS.

### Réaction de $Et_3GeNMe_2$ sur la quinone (**1**)

A 0,22 g (1 mmole) de la quinone **1** est ajouté  $Et_3GeNMe_2$  (0,22 g; 1,1 mmole) dans 1 ml de  $C_6H_6$  ou  $C_6D_6$ . La réaction est suivie par RMN. On note la disparition progressive des réactifs (74% après 2 h à 20 °C). Au cours de la réaction, la couleur du mélange réactionnel passe du rouge au vert, puis à l'orangé, après disparition de la majeure partie de la quinone initiale. Il se forme transitoirement les deux adduits suivants:

**3a**:  $^1H$  RMN ( $C_6D_6$ ) (ppm):  $\delta(C_2H_5)$  1.03(m);  $\delta(t-Bu)$  1.08(s); 1.27(s);  $\delta(Me_2N)$  2.26(s);  $\delta(C_6H_2)$  5.90(d); 6.60(d),  $J$  2 Hz.

**4a**:  $^1H$  RMN ( $C_6D_6$ ) (ppm):  $\delta(C_2H_5)$  0.96(m);  $\delta(t-Bu)$  1.30(s); 1.59(s);  $\delta(Me_2N)$  2.93(s);  $\delta(CH_{ar})$  7(d); 7.20(d)  $J$  2 Hz.

Les adduits **3a** et **4a** se décomposent lentement à température ambiante (environ 80% après 48 h à 20 °C) et nous avons pu mettre en évidence par analyse CPV, CPV/masse, IR et RMN la formation des produits suivants dont certains ont pu être isolés.

(a) Produits issus de la décomposition de l'adduit **3a**:  $(Et_3Ge)_2O$  (15–20%):  $^1H$  RMN ( $C_6D_6$ ):  $\delta(C_2H_5)$  1.08(s,1) ppm. IR:  $\nu(Ge-O-Ge)$  850  $cm^{-1}$ . CPV/masse:  $M^+$  336 et  $(M^+ - Et)$  307. A (Schéma 1): CPV/masse:  $M^+$  292 et  $(M^+ - Me)$  277.

(b) Produits issus de la décomposition de l'adduit **4a**: **6a** [7] (25–30%):  $^1H$  RMN ( $C_6D_6$ ) (ppm):  $\delta(Et)$  0.92(s);  $\delta(t-Bu)$  1.33(s); 1.60(s);  $\delta(CH_{ar})$  6.73(d); 7.03(d);  $J$  2 Hz. IR:  $\nu(OH)$  3500  $cm^{-1}$ . CPV/masse:  $M^+$  382 (identique à [7]). **5a** [7] (10–15%):  $^1H$  RMN (ppm):  $\delta(Et)$  0.87(s);  $\delta(t-Bu)$  1.37(s); 1.70(s);  $\delta(CH_{ar})$  7.10(d); 7.30(d);  $J$ : 2 Hz. CPV/masse:  $M^+$  352 (identique à [7]).

L'absence quasi totale de bis(*O*-germyl) catéchol (**C**) (5%) peut s'expliquer par le fait que la réaction de germylation de **6a** par  $Et_3GeNMe_2$  nécessite un gros excès de germylamine et un chauffage prolongé (cf. ci-après).

$Me_2N-NMe_2$  (6–8%) (cf. ci-après) et  $EtNMe_2$  (15–20%) (cf. ci-après) % déterminés par RMN après 48 h à 20 °C (80% de décomposition) correspondant à un % relatif d'environ 75% d'addition en 1,4 pour 25% d'addition en 1,2 à 20 °C. L'observation de tous les signaux en RMN nécessite la comparaison d'échantillons

réactionnels dans  $C_6H_6$  et  $C_6D_6$ . La distillation du solvant piégé à basse température permet d'isoler et d'analyser la phase organique légère formée au cours de la réaction.

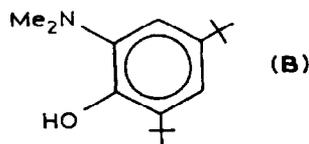
$Me_2N-NMe_2$ :  $^1H$  RMN ( $C_6D_6$ ) (ppm):  $\delta(Me)$  2.18(s). Masse:  $M^+$  88; ( $M^+ - Me$ ) 73; ( $M^+ - Me_2N$ ) 44. Ce composé a pu également être caractérisé à partir de son sel d'ammonium quaternaire obtenu par action de  $MeI$ :  $(Me_2N-NMe_3)^+I^-$ :  $F$  22° C.  $^1H$  RMN ( $H_2O$ ) (ppm):  $\delta(Me_2N)$  3.23(s);  $\delta(Me_3N^+)$  3.53(s).

$Me_2NEt$ :  $^1H$  RMN ( $C_6D_6$ ) (ppm):  $\delta(Me_2N)$  2.07(s);  $\delta(CH_2)$  2.30(Quart);  $\delta(CH_3)$  1.00(t)  $J(CH_2-CH_3)$  7 Hz, comparé à un échantillon de produit pur.

$Me_2NH$ :  $^1H$  RMN ( $C_6D_6$ ) (ppm):  $\delta(Me_2N)$  2.13(s), comparé à un échantillon de produit pur. Ce produit s'élimine lentement à chaud de la solution benzénique.

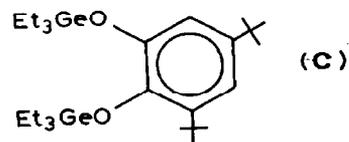
Dans le but d'évaluer les proportions relatives d'addition en 1,2 conduisant après décomposition de l'adduit intermédiaire instable à  $(Et_3Ge)_2O$  et d'addition en 1,4 conduisant après décomposition aux produits germaniés **5a** et **6a**, nous avons fait réagir en tube scellé à 40° C (24 h)  $Et_3GeNMe_2$  (3.7 g; 18.2 mmole) et **1** (3.96 g; 18 mmole) dans 20 cm<sup>3</sup> de  $C_6H_6$ . La distillation du mélange réactionnel permet de séparer du solvant deux fractions distinctes:

1°: 240–245° C/760 mmHg 1.32 g constitué de:  $(Et_3Ge)_2O$  (35%, dosage RMN) et



(5–10%, dosage RMN).  $^1H$  RMN ( $C_6D_6$ ) (ppm):  $\delta(t-Bu)$  1.28(s); 1.47(s);  $\delta(Me_2N)$  2.43(s);  $\delta(OH)$  5.16(s);  $\delta(CH_{ar})$  6.78(d); 7.00(d);  $J$  2 Hz. CPV/masse:  $M^+$  249; ( $M^+ - Me$ ) 234; ( $M^+ - 2Me$ ) 219; ( $M^+ - 3Me$ ) 204; ( $M^+ - Me$  et  $-NMe_2$ ) 190. Ce dernier composé provient vraisemblablement de la dégradation thermique de l'aminal formé dans la réaction.

2°: 75–110° C/ $4 \times 10^{-2}$  mmHg: 3.19 g (42%) constitué (analyse par CPV et RMN) de: **6a** 57%, **5a** 26% et **(C)** (17%) (cf. ci-après). (% relatifs) On peut donc apprécier



les % relatifs des deux additions compétitives: 1,2 = 45% et 1,4 = 55%. Il faut noter à 40° C une augmentation du % d'addition 1,2 pouvant s'expliquer par la réversibilité à chaud de la réaction (d) du Schéma 4.

#### Synthèse du bis(O-germyl) catéchol (C)

Le mono-O-germylcatéchol (**6a**) est préparé quantitativement par action de  $Et_3GeNMe_2$  en solution benzénique sur le di-t-butyl-3,5 catéchol selon la réf. 7. La réaction effectuée à 40° C (1 h) conduit exclusivement au dérivé **6a**.

A une solution de **6a** (1.42 g; 3.73 mmole) dans 5 cm<sup>3</sup> de  $C_6H_6$  est ajoutée une solution de  $Et_3GeNMe_2$  (0.76 g; 3.73 mmole) dans 2 cm<sup>3</sup> de  $C_6H_6$ . Après 2 h à 40° C, l'analyse du mélange réactionnel par CPV et RMN montre la formation de

82% de bis(*O*-germyl)catéchol à côté de 16% de **6a** résiduel et des traces de **5a**. Après concentration du solvant sous pression réduite, le mélange réactionnel est distillé en présence d'un excès de  $\text{Et}_3\text{GeNMe}_2$  (0.42 g, 2.06 mmole) et conduit à un liquide visqueux (1.83 g, 91%) C: *Eb.* 138–140 °C /  $2 \times 10^{-3}$  mmHg.  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) (ppm):  $\delta(\text{Et})$  1.09(m);  $\delta(\text{t-Bu})$  1.37(s); 1.63(s);  $\delta(\text{CH}_{\text{ar}})$  6.80(d); 7.10(d); *J* 2Hz. CPV/masse:  $M^+$  540; ( $M^+ - \text{Et}$ ) 511; ( $M^+ - 2\text{Et}$ ) 482.

#### Réaction de $\text{Ph}_3\text{GeNMe}_2$ sur la quinone **1**

D'une façon similaire a été réalisée l'identification des produits de la réaction de la *N*-diméthyl(triphénylgermyl)amine sur **1** puis l'isolation quantitative des produits germaniés formés.

**1** (0.11 g; 0.5 mmole) et  $\text{Ph}_3\text{GeNMe}_2$  (0.17 g; 0.5 mmole) sont dissous dans 1 ml de  $\text{C}_6\text{H}_6$  ou  $\text{C}_6\text{D}_6$ . La réaction qui se produit dès la température ambiante provoque un changement de la coloration du mélange réactionnel du rouge au vert puis à l'orangé. On note la formation transitoire des adduits suivants: **3b**:  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) (ppm):  $\delta(\text{t-Bu})$  0.85(s); 1.52(s);  $\delta(\text{Me}_2\text{N})$  2.43(s);  $\delta(\text{C}_6\text{H}_2)$  6.06(d) et 6.76(d); *J* 2 Hz;  $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$  7.10(m) et 7.50(m). **4b**:  $\delta(\text{tBu})$  1.09(s); 1.61(s);  $\delta(\text{Me}_2\text{N})$  2.90(s);  $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$  et  $\delta(\text{CH}_{\text{ar}})$  6.9–8(m).

Après 48 h à 20 °C, ces signaux ont pratiquement disparu et on note une précipitation de  $(\text{Ph}_3\text{Ge})_2\text{O}$ . Après 60 h à 20 °C, ils ont complètement disparu et on peut mettre en évidence les produits de décomposition:

(a) Produits issus de la décomposition de l'adduit **3b**,  $(\text{Ph}_3\text{Ge})_2\text{O}$ , précipité à froid et isolé par filtration (*F* 184 °C [13]. Une partie restée solubilisée dans le filtrat est identifiée par CPV. Comme **A** (CPV/masse), voir précédemment).

(b) Produits issus de la décomposition de l'adduit **4b**: **6b** [7]:  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) (ppm):  $\delta(\text{t-Bu})$  1.14(s) et 1.67(s);  $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$  et  $\delta(\text{CH}_{\text{ar}})$  6.8–7.8(m). CPV/masse:  $M^+$  526 [7]. **5b** [14]:  $\delta(\text{t-Bu})$  1.37(s) et 1.68(s);  $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$  et  $\delta(\text{CH}_{\text{ar}})$  6.9–7.7(m). CPV/masse:  $M^+$  448 [14].

On observe en outre les signaux de  $\text{Me}_2\text{N}-\text{NMe}_2$  et  $\text{Me}_2\text{NH}$  (cf. ci-dessus) et de  $\text{PhNMe}_2$  ( $\delta(\text{Me}_2\text{N})$  2.50(s)) (5–7%).

Comme précédemment nous avons, dans le but de calculer les proportions relatives d'addition 1,2 et 1,4, réalisé une réaction à partir de  $\text{Ph}_3\text{GeNMe}_2$  (0.68 g; 1.95 mmole) et **1** (0.44 g; 2 mmole) dans 5 ml de benzène, 3 jours à 20 °C en tube scellé. On note la précipitation à froid de cristaux de  $(\text{Ph}_3\text{Ge})_2\text{O}$  (0.38 g; 63%; *F* 184 °C).

La solution surnageante prélevée est distillée et les fractions volatiles piégées à –78 °C avec le solvant. L'analyse par RMN permet de caractériser  $\text{Me}_2\text{NH}$ ,  $\text{Me}_2\text{NNMe}_2$ , et  $\text{PhNMe}_2$  (cf. ci-dessus). L'analyse du résidu pâteux (0.64 g) permet de mettre en évidence les produits germaniés suivants: **5b** (26%); **6b** (6%) et  $(\text{Ph}_3\text{Ge})_2\text{O}$  (traces) identifiés par CPV/masse et dosés par CPV et RMN. La distillation de ce résidu pâteux conduit uniquement à **5b** (souillé de traces de  $(\text{Ph}_3\text{Ge})_2\text{O}$ ), (*Eb.* 240 °C / 10 mmHg), (0.21 g; 24%); confirmant la transformation thermique de **6b** en **5b** déjà observée [7].

La même réaction effectuée à chaud (50 et 80 °C) (cf. Tableau 1) montre un léger accroissement de la vitesse de réaction et corrélativement une augmentation des % des produits **5b** et **6b**. La proportion d'oxyde  $(\text{Ph}_3\text{Ge})_2\text{O}$  diminuant légèrement.

Un solvant polaire (comme le THF) semble également produire une légère accélération de la réaction (cf. Tableau 1), mais ne modifie pas de façon appréciable le bilan réactionnel.

### Réaction de $(Ph_2GeNMe)_2$ sur la quinone (I)

$(Ph_2GeNMe)_2$  (0.10 g; 0.19 mmole) est ajouté à une solution de **1** (0.09 g; 0.4 mmole) dans 0.5 ml de  $C_6D_6$ . La réaction est suivie par RMN et CPV/masse. Le mélange réactionnel passe du rouge au vert puis au violet en fin de réaction. (1h à 20 °C). On peut, par RMN, observer l'apparition d'un adduit transitoire. **12**:  $^1H$  RMN ( $C_6D_6$ ) (ppm):  $\delta(MeN)$  2.70(s);  $\delta(t-Bu)$  1.60(s) et 1.40(s);  $\delta(C_6H_5)$  et  $\delta(CH_{ar})$  7–8.3(m). On observe simultanément dès le début de la réaction la formation de **5b** identifié par CPV/masse ( $M^+$  448) et RMN, ce qui montre la grande instabilité de l'adduit 1,4 intermédiaire **12**. En fin de réaction, on observe la disparition quasi-totale des produits de départ et la décomposition de l'adduit 1,4 intermédiaire **12** donnant **5b** (55–60%, dosage par RMN).

Parallèlement on caractérise  $(Ph_2GeO)_n$  provenant de la décomposition de l'adduit 1,2 (**11**) (% approximatif  $(Ph_2GeO)_n$  40–45%, dosage RMN). IR:  $\nu(Ge-O-Ge)$  860  $cm^{-1}$ . CPV/masse:  $(Ph_2GeO)_3$   $M^+$  728; ( $M^+$  – Ph) 651; ( $M^+$  – 2Ph) 574.

En outre, l'analyse par CPV/masse du mélange réactionnel a permis de caractériser les dérivés purement organiques suivants: **1**: résiduelle  $M^+$  220; ( $M^+$  – Me) 205; ( $M^+$  – 2Me) 190. **16**:  $M^+$  233; ( $M^+$  – Me) 218. **17**  $M^+$  246; ( $M^+$  – Me) 231; ( $M^+$  – 2Me) 216.

Ces dérivés permettent avec l'oxyde  $(Ph_2GeO)_3$  la mise en évidence de la formation intermédiaire des cycloadduits **14** et **15** extrêmement instables. **18**:  $M^+$  275; ( $M^+$  – Me) 260; ( $M^+$  – 2Me) 245; ( $M^+$  – 3Me) 230. **19**  $M^+$  278; ( $M^+$  – Me) 263; ( $M^+$  – 2Me) 248. La formation de ces deux derniers dérivés peut s'expliquer respectivement par le piégeage du méthylnitrene sur la di-imine formée et sur **1**.

### Réaction de $(Et_3Ge)_2NMe$ avec la quinone (I)

A une solution de  $(Et_3Ge)_2NMe$  (0.13 g; 0.37 mmole) dans 0.5 ml de  $C_6D_6$  est ajoutée la quinone **1** (0.09 g; 0.41 mmole) en solution dans 0.5 ml de  $C_6D_6$ . On observe un changement immédiat de couleur du rouge au vert foncé. Après 12 h à 20 °C, l'analyse par CPV et RMN du mélange réactionnel permet de mettre en évidence la formation des produits suivants: **16** et  $(Et_3Ge)_2O$  (12–15%; dosages CPV et RMN); **5a** (21%); **6a** (34%) et **C** (14%) (identifications: CPV/masse; dosages RMN).

### Réaction de $(Et_3Ge)_2NPh$ avec la quinone (I)

Une solution de  $(Et_3Ge)_2NPh$  (0.10 g; 0.24 mmole) et de **1** (0.05 g; 0.23 mmole) dans 1 ml de  $C_6D_6$  est analysée par CPV et RMN. Aucune réaction n'est observée après 12 h à 20 °C. A 80 °C, la réaction est lente et devient totale après 12 h à 120 °C. On observe principalement la formation de  $(Et_3Ge)_2O$  (8%), **5a** (62%) et **6a** (26%) (CPV et RMN).

La formation du bis(*O*-germyl)catéchol est dans ce cas inférieure à 5%. L'étude CPV montre la formation de  $PhNH_2$  mais aucune trace de  $PhN=NPh$ .

### Réaction de $(Ph_2GeNMe)_2$ avec la quinone I

A une solution de  $(Ph_2GeNMe)_2$  (0.035 g; 0.049 mmole) dans 0.5 ml de  $C_6D_6$ , est ajoutée à 20 °C une solution de **1** (0.021 g; 0.095 mmole) dans 0.5 ml de  $C_6D_6$ . La solution vire du rouge au vert foncé. L'étude du mélange réactionnel par RMN montre une perte de résolution au niveau du système quinonique. Aucune trace de

produits de cycloaddition ( $\delta(\text{t-Bu})$  1.6 à 1.8 ppm) n'est observée. Nous pensons que le spectre de RMN obtenu correspond à la formation d'un complexe germazane-quinone stable à 20 °C:  $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$  7–8(m);  $\delta(\text{CH}_{\text{ar}})$  (Mes) 6.9(s);  $\delta(\text{C}_6\text{H}_2)$  (quinone) 5.95 et 6.65(m) \*;  $\delta(\text{p-Me})$  2.20(s) et  $\delta(\text{o-Me})$  2.45(s);  $\delta(\text{t-Bu})$  0.75 à 1.45(m) \* ( $\text{m}^*$  = massif mal résolu).

Après chauffage 12 h à 100 °C, on observe principalement la formation de **5b** et  $\text{MesNH}_2$ : (= 80%) (identifiés et dosés par CPV et RMN). Aucune trace de **20** n'est observée.

#### Réaction de $\text{Ph}_2\text{ClGe-NHMe}$ s avec la quinone **1** en présence de DBU

Dans un tube de Schlenk contenant une solution de  $\text{Ph}_2\text{ClGeNHMe}$ s (0.30 g; 0.76 mmole) dans 1 ml de  $\text{C}_6\text{D}_6$ , est ajoutée la quinone **1** (0.16 g; 0.73 mmole) en solution dans 1 ml de  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Après 1 h à 20 °C, l'étude du mélange réactionnel montre les signaux des produits initiaux inchangés. On ajoute alors goutte à goutte le DBU (0.11 g; 0.72 mmole) en solution dans 1 ml de  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Après 17 h à 20 °C, l'élimination quasi-quantitative (94%) de DBU/HCl ( $F$  149 °C) et la concentration sous pression réduite du filtrat conduit à un résidu solide constitué principalement de **5b** (Rdt. 78%, dosage par RMN).

L'analyse par IR montre la présence de  $(\text{Ph}_2\text{GeO})_n$  ( $\nu(\text{Ge-O-Ge})$  860  $\text{cm}^{-1}$ ). Le résidu repris par 10 ml de pentane laisse précipiter **5b** (0.23 g) isolé par filtration (67%). Le filtrat est alors analysé par CPV/masse, permettant de caractériser, à côté de **5b** résiduel ( $M^+$  448) les composés organiques suivants:

$\text{MesNH}_2$ :  $M^+$  135.  $\text{MesN=NMes}$ :  $M^+$  266; ( $M^+$  – Mes) 147; ( $M^+$  – MesN) 119; ( $M^+$  – Me) 251. **20**:  $M^+$  337; ( $M^+$  – Me) 322; ( $M^+$  – Mes) 218.

#### Dérivés à liaison Ge–N cités dans ce mémoire et non précédemment décrits

$(\text{Ph}_2\text{GeNHMe})_2$ .  $\text{MesNHLi}$  (37 mmole) est préparé dans un tube de schlenk en ajoutant lentement 23.2 ml (37 mmole) de BuLi (à 1.6 M dans l'hexane) à  $\text{MesNH}_2$  (5 g; 37 mmole) en solution dans 20 ml de pentane. On soutire le solvant puis on ajoute  $\text{Ph}_2\text{GeCl}_2$  (5.50 g; 18.5 mmole) en solution dans 20 ml de benzène. Le mélange réactionnel est maintenu 24 h à 20 °C. Après élimination du LiCl formé par filtration sur célite, la concentration du solvant sous pression réduite conduit à 6.59 g d'un liquide orangé très visqueux  $\text{Ph}_2\text{Ge}(\text{NHMe})_2$  (74%). IR:  $\nu(\text{NH})$  3380  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  RMN  $\text{C}_6\text{D}_6$  (ppm):  $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$  6.93(m); 7.53(m);  $\delta(\text{CH}_{\text{ar}})$  6.60(s);  $\delta(\text{o-CH}_3)$  2.02(s);  $\delta(\text{p-CH}_3)$  2.06(s);  $\delta(\text{NH})$  3.16(s).

Au  $\text{Ph}_2\text{Ge}(\text{NHMe})_2$  (6.39 g; 12.9 mmole) en solution dans 25 ml de benzène et placé dans un tube de Schlenk est ajouté lentement le BuLi (16.75 ml à 1.6 M dans l'hexane). La réaction est légèrement exothermique et une partie de l'aminolithien précipite. On ajoute alors  $\text{Ph}_2\text{GeCl}_2$  (3.85 g; 12.9 mmole) en solution dans 5 ml de benzène. Après 24 h à 40 °C, le LiCl formé est éliminé par filtration sur célite. La concentration du filtrat sous pression réduite conduit à un résidu visqueux précipité au pentane, isolé par filtration et lavé 2 fois par 5 ml de pentane (4.26 g) (46%).  $F$  160–165 °C avec décomposition. IR:  $\nu(\text{Ge-N-Ge})$  815  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) (ppm)  $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$  6.7(m); 7.6(m);  $\delta(\text{CH}_{\text{ar}})$  6.73(s);  $\delta(\text{o-Me})$  2.43(s);  $\delta(\text{p-Me})$  2.10(s). Analyses Trouvé C, 69.52; H, 5.79; N, 3.94.  $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{Ge}_2$  calc.: C, 70.06; H, 5.88; N, 3.89. Masse moléculaire (cryométrie dans le benzène): calc.: 719.9; trouvé: 690. Masse  $(\text{Ph}_2\text{GeNHMe})_2^+$  720; ( $M^+$  – Ph 643); ( $M^+$  – MesN) 587 et  $(\text{Ph}_2\text{GeNHMe})^+$  361; ( $M^+$  – Ph) 284.

*Ph<sub>2</sub>ClGeNHMes*. Ph<sub>2</sub>GeCl<sub>2</sub> (8.81 g, 29.6 mmoles) en solution dans 10 ml de benzène est ajouté dans un tube de Schlenk contenant un mélange de MesNH<sub>2</sub> (4.02 g; 29.8 mmoles) et Et<sub>3</sub>N (12.20 g; 120.8 mmoles). Après 17 h à 20°C, le mélange est concentré sous pressions réduite et le résidu repris par 20 ml de benzène. Le Chlorhydrate Et<sub>3</sub>N, HCl est éliminé par filtration. Le filtrat obtenu concentré sous pression réduite donne un solide: 9.95 g (85%) identifié à Ph<sub>2</sub>ClGe-NHMes. *F* 70°C. IR:  $\nu(\text{N-H})$  3360 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) (ppm):  $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$  7.57(m); 7.0(m);  $\delta(\text{CH}_{\text{ar}})$  6.63(s);  $\delta(o\text{-Me})$  2.13(s);  $\delta(p\text{-Me})$  2.05(s);  $\delta(\text{NH})$  3.10(s).

Analyses: Trouvé: C, 63.69; H, 5.66; N, 3.62. C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>N GeCl calc.: C, 63.59; H, 5.59; N, 3.53%.

Masse: (Ph<sub>2</sub>ClGeNHMes)<sup>+</sup> 397.

## Bibliographie

- 1 M.F. Lappert, P.P. Power, A.R. Sauger et R.C. Srivastava, *Metal and Metalloid Amids*, Wiley, New York, 1980.
- 2 P. Rivière, M. Rivière-Baudet et J. Satgé, Germanium, in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982, chap. 10.
- 3 M. Rivière-Baudet et J. Satgé, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 89 (1970) 1281.
- 4 M. Rivière-Baudet, A. Khallaayoun et J. Satgé, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 107 (1988) 152.
- 5 M. Rivière-Baudet et J. Satgé, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 94 (1975) 19.
- 6 C. Couret, J. Satgé, J. Escudie et F. Couret, *J. Organomet. Chem.*, 57 (1973) 287.
- 7 P. Rivière, A. Castel, J. Satgé, D. Guyot et Y.H. Ko, *J. Organomet. Chem.*, 339 (1988) 51.
- 8 A. Khapicheva, N.T. Berberova, E.S. Klimov et O.Yu. Okhlobistin, *Zh. Obshch. Khim.*, 55 (1985) 1533 (Russ.), 1362 (Engl.).
- 9 M. Chanon, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1982) 197.
- 10 G.A. Razuvaev, G.A. Abakumov, E.S. Klimov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 201 (1971) 624.
- 11 G. Lacrampe, H. Lavyssièrre, M. Rivière-Baudet et J. Satgé, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 102 (1983) 21.
- 12 M. Rivière-Baudet, P. Rivière, A. Castel, G. Lacrampe et J. Satgé, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 102 (1983) 65.
- 13 M. Lesbre, P. Mazerolles et J. Satgé, *The Organic Compounds of Germanium*, Wiley-Interscience, New York, 1971.
- 14 P. Rivière, A. Castel, J. Satgé et D. Guyot, *J. Organomet. Chem.*, 315 (1986) 157.