

Journal of Organometallic Chemistry, 386 (1990) 147–156
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
JOM 20589

Étude de la réaction de germyllithiums sur la di-*t*-butyl-3,5 orthoquinone: mise en évidence d'un mécanisme par transfert monoélectronique

P. Rivière, A. Castel, Y.H. Ko et D. Desor

Laboratoire de Chimie des Organominéraux, U.A. 477 du C.N.R.S., Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex (France)

(Reçu le 16 octobre 1989)

Abstract

Reactions between organogermyllithiums R_3GeLi and 3,5-di-*t*-butylorthoquinone mainly give digermanes but also *O*-germylcatechol and germadioxolanes. It appears that these reactions start after an initial single electron transfer (SET) which is supported by an ESR study of the reaction. ESR analysis shows the transient formation of an *O*-semiquinonic species and also germanium centered radicals R_3Ge^{\cdot} (stable at 20 °C for R = Mes).

The digermane formation can occur through germanium centered radicals duplication. But it appears that other by-reactions lead also to digermane as *O*-germylcatechol lithiolyse and unexpected successive SET reactions.

All these reactions which work to form digermanes are highly dependent on the nature of the R group linked to germanium and specially on their steric hindrance.

Résumé

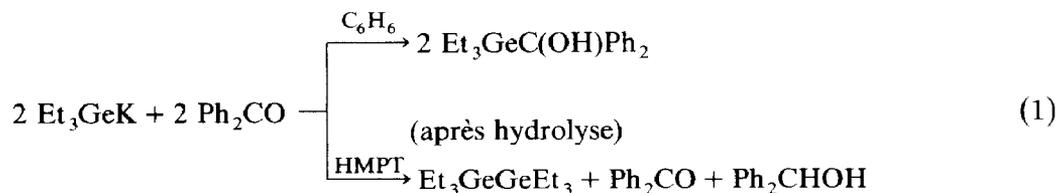
Les réactions d'organogermyllithiums R_3GeLi sur la di-*t*-butyl-3,5 orthoquinone conduisent à la formation de digermanes, d'*O*-germylcatéchol et de germadioxolanes. Ces réactions semblent initiées essentiellement par un transfert monoélectronique. L'étude par RPE du mélange réactionnel démontre en effet la formation transitoire d'une espèce paramagnétique de structure *O*-semiquinonique et de radicaux centraux germaniés R_3Ge^{\cdot} (stable à 20 °C dans le cas où R = Mes).

La duplication des radicaux germaniés R_3Ge^{\cdot} conduit aux digermanes observés, mais il a pu être montré que ces dérivés sont également produits par une réaction secondaire de lithiolyse de l'*O*-germylcatéchol formé au cours de la réaction et par une réaction inattendue de transferts monoélectroniques (SET) successifs.

Toutes ces réactions qui conduisent à la formation de digermane sont fortement dépendantes de la nature du groupement R et en particulier de son encombrement stérique.

Introduction

La compétition entre l'addition nucléophile (NA) et le mécanisme par transfert monoélectronique (SET) a été largement observée dans l'addition des dérivés $^{14}\text{M}-\text{M}'$ ($\text{M}' = \text{Li}, \text{K}$) sur les composés carbonyles [1,2]. Il a été principalement observé que les solvants polaires nucléophiles favorisaient nettement le mécanisme de transfert monoélectronique [1].

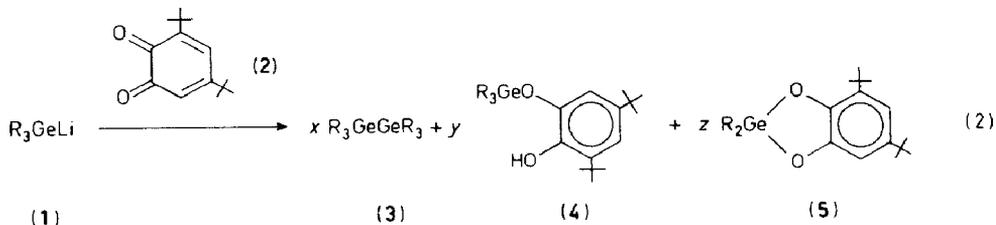


Pendant si la formation de digermane dans ces réactions peut bien s'expliquer par ce mécanisme [1] il est également connu que d'autres réactions secondaires sont capables de conduire à la formation de ces dérivés comme par exemple les réactions de clivage de liaison germanium-hétéroélément [3] ou encore les réactions d'insertion de germylènes dans la liaison σ entre le métal ^{14}M et un hétéroélément [3,4].

Nous avons pour notre part décidé d'étendre cette étude au cas de la di-*t*-butyl-3,5 orthoquinone. En effet, ce dérivé est connu pour favoriser les mécanismes de transfert monoélectronique [5-7]. La synthèse récente d'un germyllithium fortement encombré Mes_3GeLi [8] rend possible d'autre part l'observation des deux intermédiaires réactionnels issus de ce mécanisme: l'anion radical de la quinone [2]' et le radical centrogermanié $\text{Mes}_3\text{Ge}^\cdot$ fortement stabilisé par effet stérique et observable à 20°C [9]. L'encombrement stérique autour du germanium dans le trimésitylgermyllithium pouvant influencer le processus réactionnel, nous avons réalisé ces mêmes réactions avec des germyllithiums moins encombrés comme Ph_3GeLi ou Mes_2HGeLi [8].

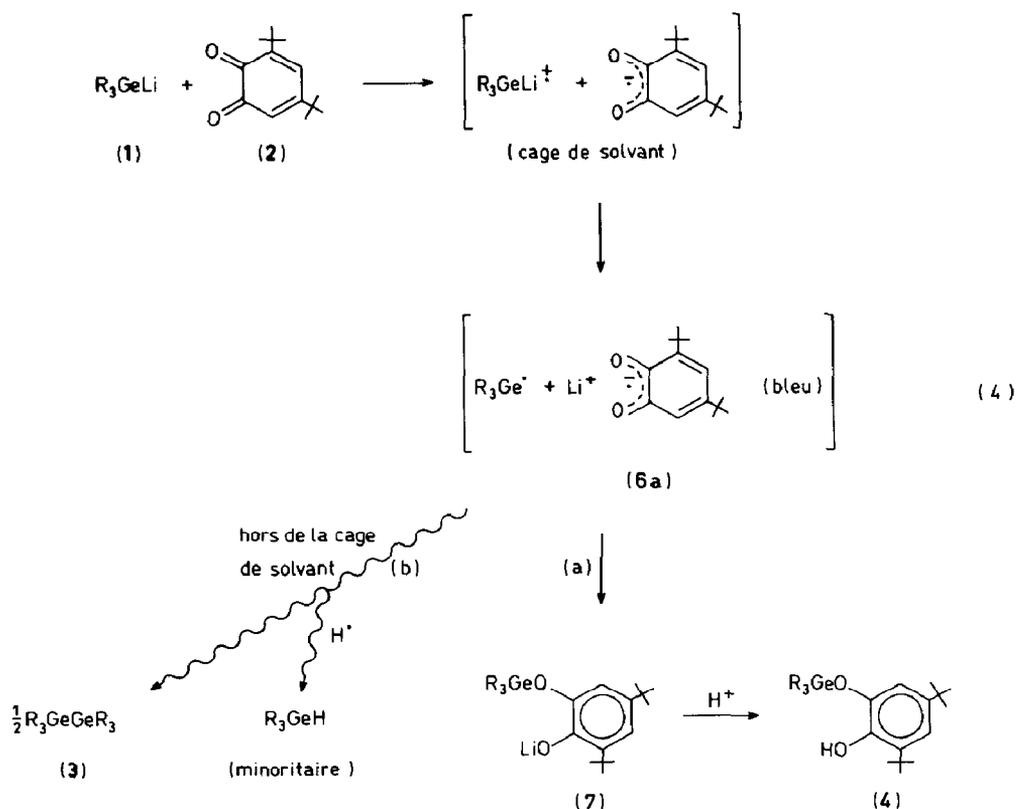
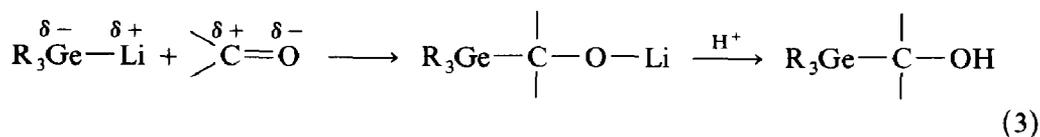
Discussion

Dans ces réactions d'organogermyllithiums R_3GeLi (1) avec la di-*t*-butyl-3,5 orthoquinone (2), les trois principaux produits germaniés formés sont le digermane 3, l'*O*-germylcatéchol (4) et le germadioxolanne 5.



(a : R = Ph , b : R = Mes)

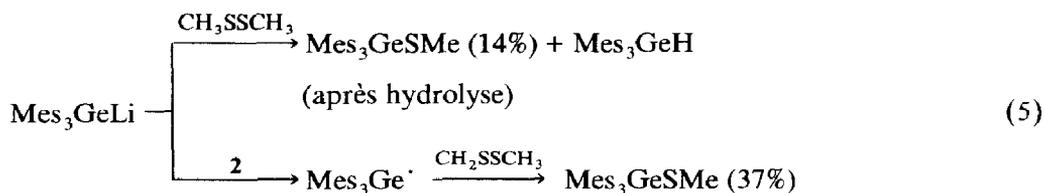
L'addition nucléophile sur le carbonyle similaire à celle décrite dans le cas des aldéhydes n'est pas observée [1] (eq. 3).



L'étude par RPE de ces réactions montre l'apparition d'un signal transitoire (intermédiaire réactionnel bleu) sous forme d'un doublet ($g = 2.0045$, $a^{\text{H}} = 2.6$ G, toluène 280 K) caractéristique d'une espèce semi-quinonique de type $[2]^-$ [10]. La disparition progressive de ce signal permet l'observation du radical centrogérmé $\text{Mes}_3\text{Ge}^\bullet$ ($g = 2.0084$, $a^{\text{H}} = 0.69$ G) [9] dont la duplication hors de la cage de solvant peut expliquer en partie la formation de digérmé R_3GeGeR_3 [11,12].

Nous avons remarqué que le THF (comparativement au toluène par exemple) favorisait simultanément la réaction par transfert (SET) et la formation de triorganogérmé R_3GeH .

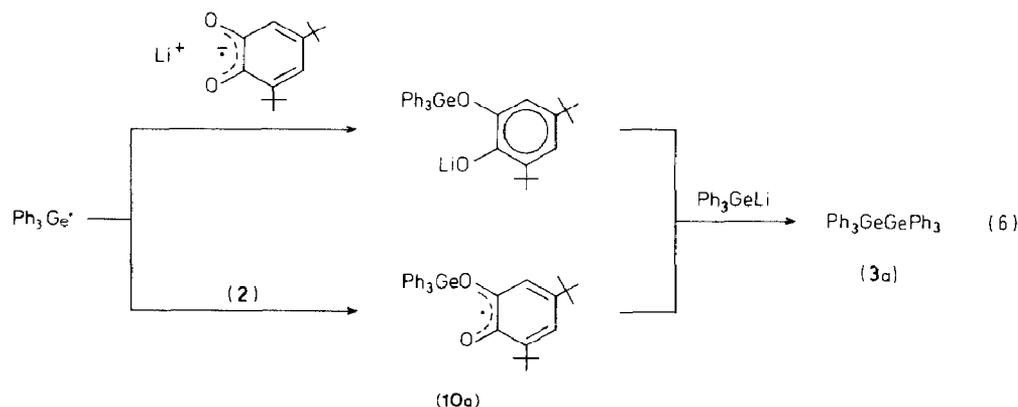
Le mécanisme proposé dans l'éq. 4 peut être confirmé: d'une part par l'apparition en cours de réaction de la coloration bleu intense de l'anion radical **6a**. Il faut cependant souligner que cette coloration est transitoire; d'autre part par le piégeage effectif d'une quantité appréciable de radicaux centrogérmés $\text{R}_3\text{Ge}^\bullet$ en cours de réaction par le diméthylsulfure (eq. 5). En effet, lorsque $\text{R} = \text{Mes}$, le geryllithium **1b** très encombré se montre peu réactif vis à vis de ce piègeur de radicaux $\text{R}_3\text{Ge}^\bullet$



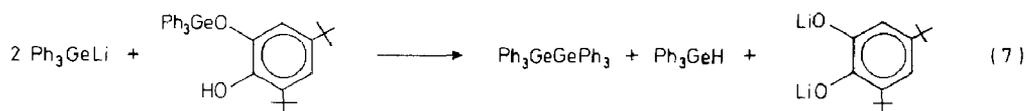
Ce mécanisme réactionnel (eq. 4) permet d'expliquer la formation des deux produits principaux de la réaction 3 et 4, le germadioxolanne 5 n'étant qu'un sous produit de la dégradation de l'*O*-germylcatéchol 4 [13] ou de l'intermédiaire réactionnel correspondant 7.

Dans ces réactions l'ordre d'addition des réactifs est très important. Ainsi dans le cas où R = Ph, l'addition de la quinone à Ph_3GeLi conduit quasi exclusivement au digermane 3a (77%) alors que dans l'ordre inverse, on observe un accroissement du taux de *O*-germylcatéchol 4 le digermane 3a restant cependant le produit prépondérant (60%).

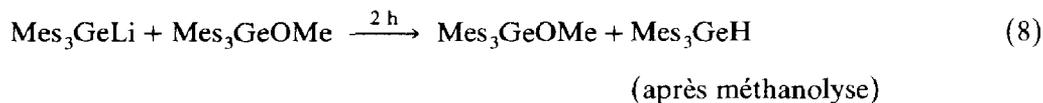
La formation majoritaire de digermane 3a même en présence d'un excès de quinone 2 qui favorise la formation d'*O*-germylcatéchol (éq. 6) peut s'expliquer par une lithiogermolyse secondaire de la liaison germanium oxygène (éq. 6).



Cette réaction de clivage a pu être reproduite directement (eq. 7).

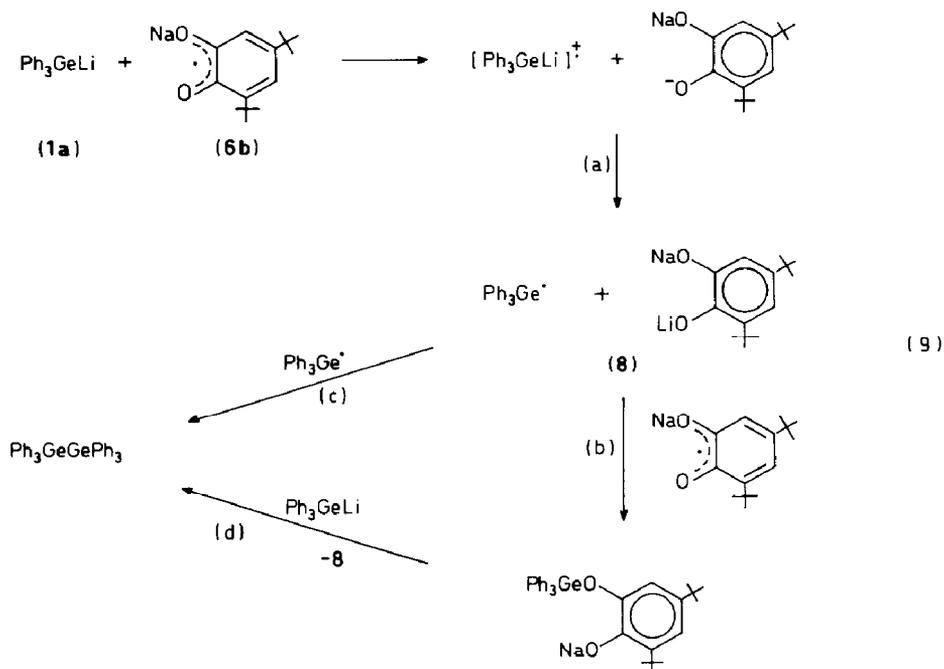


Lorsque R = Mes, l'encombrement stérique autour du germanium rend très difficile la lithiogermolyse de la liaison germanium-oxygène (eq. 8).



Dans ce cas la recombinaison des radicaux à l'intérieur de la cage de solvant (éq. 4a) devient prépondérante et permet d'obtenir le catéchol germanié correspondant 4b.

Une dernière réaction a pu être mise en évidence dans ce processus réactionnel initié par un transfert monoélectronique de 1 vers 2. Il s'agit d'un second transfert

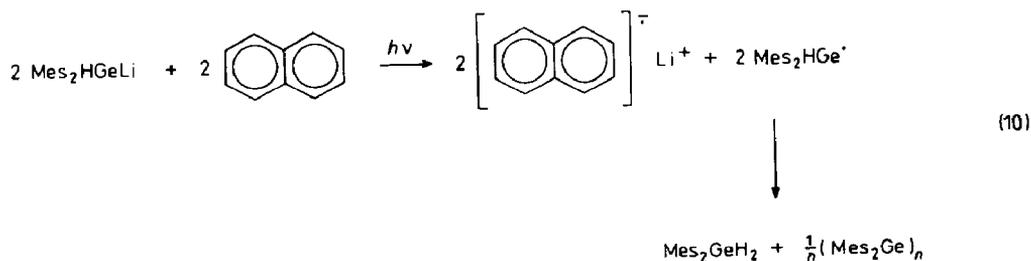


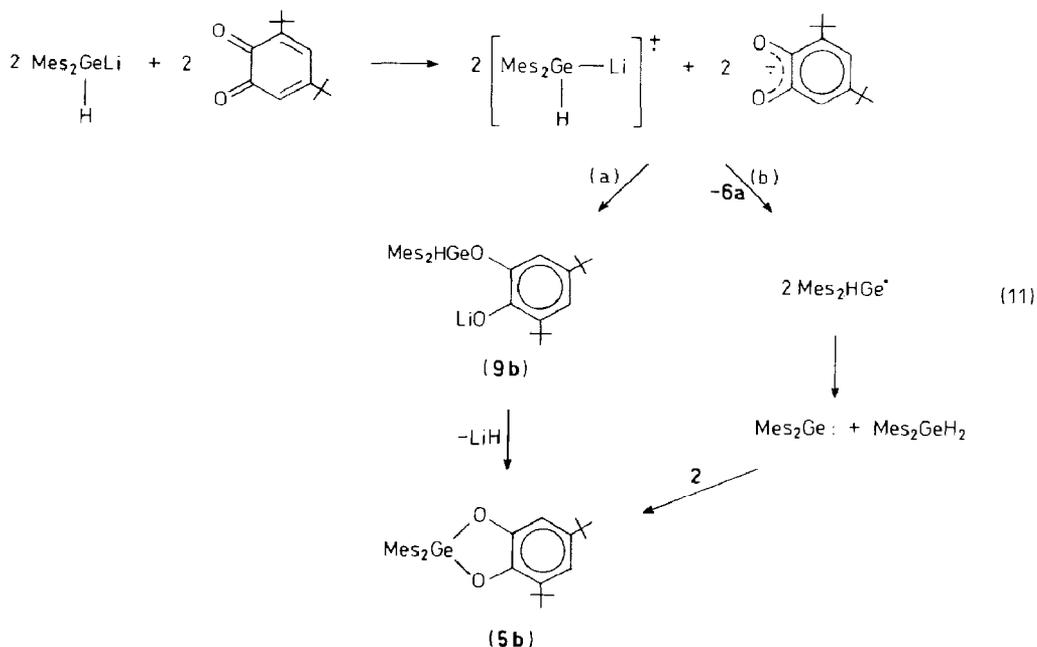
monoélectronique entre **1** et l'anion radical **6b** qui permet d'expliquer l'évanescence de la coloration bleue au cours de la réaction (éq. 9).

Cette réaction est également fortement défavorisée lorsque $R = \text{Mes}$ du fait de l'encombrement stérique autour du germanium.

Ainsi dans le cadre de ce mécanisme par transfert monoélectronique entre le germyllithium et la quinone, la participation des réactions 4, 6 et 9 au processus réactionnel explique dans le cas où $R = \text{Ph}$ et quelles que soient les conditions expérimentales qu'une formation prépondérante de digermane R_3GeGeR_3 soit observée. Alors que dans le cas où $R = \text{Mes}$, l'inhibition des réactions 6 et 9 par effet stérique favorise dans ce cas la formation du catéchol *O*-germanié **4**.

Dans le cas de la réaction du dimésitylhydrogermyllithium avec la quinone **2**, le processus réactionnel **4** est modifié par suite de l'instabilité de l'organohydrogermylradical et de l'*O*-organohydrogermyl-catécholate (**9b**). La recombinaison des radicaux dans la cage de solvant (eq. 11a) conduit à la formation du catécholate germanié **9b** instable. Ce dernier donne, après élimination d'hydrure de lithium, le germadioxolanne **5b**. La formation de Mes_2GeH_2 (eq. 11b) peut s'expliquer par une décomposition de l'hydrogermylradical $\text{Mes}_2\text{HGe}^\bullet$ selon une réaction d' α -élimination monoélectronique [14] observée par ailleurs dans la photolyse du dimésitylhydrogermyllithium en présence d'anthracène [15].





Le germylène transitoire ainsi formé réagit très facilement avec **2** [16] donnant le germadioxolane **5b**.

Rappelons que la formation spontanée de $\text{Mes}_2\text{Ge}:$ à partir de Mes_2HGeLi n'a jamais pu être observée [8].

La formation de digermane suivant les équations 4 et 6 est défavorisée dans ce cas par l'instabilité de **9b** et de l'hydrogermyl radical.

Partie expérimentale

Tous les dérivés à liaison germanium-métal sont sensibles à l'hydrolyse et à l'oxydation et sont manipulés sous rampe à vide en atmosphère inerte (argon). Tous les solvants utilisés sont rigoureusement anhydres. Les composés décrits dans ce mémoire ont été caractérisés à l'aide des techniques et analyses usuelles: CPV Varian Aerograph 1400 (colonne SE30, référence interne Bu_4Ge); RMN ^1H Varian EM 360A à 60 MHz; IR Perkin-Elmer 457; RPE Bruker ER 200 équipé d'un gauss-mètre à sonde RMN Bruker et d'un fréquencemètre EIP. Les spectres de masse ont été enregistrés sur Ribermag R10-10H (impact électronique). Les points de fusion ont été mesurés à l'aide d'un microscope à platine chauffante Reichert. Les analyses élémentaires ont été réalisées par les services de Microanalyse du CNRS et de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse. Les irradiations UV ont été effectuées dans un appareillage de quartz à l'aide d'un réacteur photochimique Rayonet (λ 2537 Å).

Le trimésitylgermyllithium et le dimésitylhydrogermyllithium ont été préparés selon la réf. [8], nous avons toujours utilisé des suspensions de germyllithiums fraîchement préparées.

*Action de Mes₃GeLi sur la di-*t*-butyl-3,5 orthoquinone (2)*

A (1.5 mmol) de Mes₃GeLi en suspension dans 4 cm³ de THF est ajoutée une solution de **2** (0.33 g, 1.5 mmol) dans 2 cm³ de THF à 0 °C. On note l'apparition d'une coloration bleu intense. Après 30 min à 0 °C, le mélange est ramené à température ambiante puis concentré sous pression réduite. Le résidu est repris par 7 cm³ de méthanol. Le précipité ainsi formé est filtré. 0.54 g de précipité blanc sont ainsi obtenus. L'analyse par RMN montre la présence de Mes₃GeH (53%), de Mes₃GeGeMes₃ [11] (20%), de **4b**, (27%) et de quinone **2** (traces).

Ce digermane [11] n'a pu être isolé pur par recristallisations successives, il reste toujours souillé de Mes₃GeH et de quinone. Il a pu être caractérisé par étude par RPE (cf. ci-après) et par réaction de chloration radicalaire par CCl₄.

Une solution de Mes₃GeGeMes₃ dans CCl₄ est irradiée dans un tube RMN en quartz à 20 °C pendant 4 h 30 min. On note la formation quasi quantitative de Mes₃GeCl (identifiée par CPV et RMN).

Synthèse de 4b. Une suspension de Mes₃GeLi (2 mmol) dans 8 cm³ de THF est ajoutée à 0 °C à une solution de **2** (0.44 g, 2 mmol) dans 4 cm³ de THF. La solution devient vert foncé. Après 15 h à 20 °C sous agitation magnétique, le mélange réactionnel est hydrolysé par une solution d'acide acétique à 20% (addition jusqu'à décoloration totale de la solution), extrait à l'éther, séché puis concentré sous pression réduite. L'analyse par RMN du mélange montre la présence de Mes₃GeH. Une grande partie du trimesitylgermane est éliminée par traitement du mélange réactionnel par un mélange pentane (4 cm³)/éther (6 cm³). Le filtrat est à nouveau concentré sous pression réduite puis traité par 5 cm³ de MeOH. Après 48 h à -20 °C, le précipité est isolé après décantation et séchage sous pression réduite. 0.76 g de précipité jaune pâle **4b** sont ainsi obtenus.

RMN (C₆D₆) δ (t-Bu): 1.10(s); δ(t-Bu) 1.60(s); δ(*p*-CH₃) 2.03(s); δ(*o*-CH₃) 2.33(s); δ(C₆H₂Ge) 6.60(s); δ(C₆H₂) 6.30 et 6.90 (m) ppm

Ce précipité reste cependant souillé de Mes₃GeH (~ 15%). Il est repris par 3 cm³ de pentane puis abandonné 15 jours à 30 °C sous argon. On note la formation de cristaux translucides qui sont isolés après décantation et séchage sous pression réduite. 0.23 g (rdt. 19%). Point de fusion 174–176 °C. Masse [M⁺] *m/e* 652. Analyse, Trouvé: C, 75.29; H, 8.48. C₄₁H₅₄O₂Ge calc.: C, 75.59; H, 8.36%.

Action de Ph₃GeLi sur 2

(A) Une solution de **2** (0.22 g, 1 mmol) dans 3 cm³ de toluène est ajoutée goutte à goutte à une solution de Ph₃GeLi (1 mmol) préparé selon la réf. 17 dans un mélange THF/éther (1/1). On note la formation progressive d'un précipité blanc. Après 15 h à 20 °C, sous agitation magnétique, le mélange est filtré. Le précipité est lavé par 3 cm³ de MeOH puis 3 cm³ de pentane. Après séchage sous pression réduite 0.23 g (rdt. 77%) de poudre blanche identifié à Ph₃GeGePh₃ par comparaison à un échantillon authentique [17] sont obtenus. Analyse. Trouvé: C, 70.84; H, 4.92. C₃₆H₃₀Ge₂ calc.: C, 71.16; H, 4.94%.

(B) Une solution de Ph₃GeLi [17] (1 mmol) est ajoutée goutte à goutte à une solution de **2** (0.22 g, 1 mmol) dans 2 cm³ de THF. La solution se colore progressivement en vert foncé et on note la formation d'un léger précipité. Après 1 h 30 min à 20 °C, sous agitation magnétique, le mélange réactionnel est concentré sous pression réduite puis traité par 6 cm³ de MeOH puis filtré. 0.18 g (60%) de Ph₃GeGePh₃ sont ainsi recueillis. Le filtrat est concentré puis analysé par CPV et

CPV/masse et est constitué, en ce qui concerne les produits germaniés essentiellement de Ph_3GeH (27%), de **5a** (traces < 5%) et de **4a** (68%) (le pourcentage de ce dernier composé a pu être déterminé après sa transformation en Ph_3GeCl par hydrolyse acide (HCl 10%) qui libère simultanément le catéchol).

Etudes par RPE

Action de 2 sur Mes_3GeLi . A une suspension de Mes_3GeLi dans le toluène à $+7^\circ\text{C}$ est ajoutée une goutte d'une solution diluée de **2** dans le toluène. On note l'apparition d'une coloration bleue et d'un signal RPE ($g = 2.0045$, $a^{\text{H}} 2.6 \text{ G}$ (doublet)) puis après disparition progressive de ce signal, le multiplet caractéristique du radical $\text{Mes}_3\text{Ge}^\cdot$ ($g = 2.0084$, $a^{\text{H}} 0.69 \text{ G}$) [9].

Irradiation de $\text{Mes}_3\text{GeGeMes}_3$. Une solution de $\text{Mes}_3\text{GeGeMes}_3$ (débarrassée de toutes traces de quinone après traitement par 5% de t-BuLi dans le pentane) dans le toluène à -20°C est irradiée sous UV. On note l'apparition progressive du signal de $\text{Mes}_3\text{Ge}^\cdot$ ($g = 2.0084$, $a^{\text{H}} 0.69 \text{ G(m)}$).

A cette solution est alors ajouté un cristal de **2**. On observe alors l'apparition progressive d'un doublet ($g = 2.0044$ $a^{\text{H}} 1.75 \text{ G(d)}$) identifié à **10b** (cf. ci après):

Préparation de 10b. selon la méthode décrite dans la réf. 18.

A une solution de **4b** dans CH_2Cl_2 à -20°C sont ajoutées quelques gouttes d'une solution diluée fraîchement préparée de KMnO_4 dans le DMF. On observe la décoloration progressive du KMnO_4 (violet) en MnO_2 (marron) et l'apparition simultanée d'un signal ($g = 2.0044$, $a^{\text{H}} 1.75(\text{d}) \text{ G}$) identifié à **10b**.

Action de Mes_3GeLi sur CH_3SSCH_3 . Une solution de CH_3SSCH_3 (0.09 g, 1 mmol) dans 2 cm^3 de THF est ajoutée à une suspension de Mes_3GeLi (1 mmol) dans 4 cm^3 de THF à -20°C . On note la disparition du précipité. Le mélange est abandonné 2 h sous agitation magnétique, puis concentré sous pression réduite. Le résidu est traité par 4 cm^3 de MeOH puis concentré à nouveau. 0.50 g de précipité blanc sont ainsi obtenus. L'analyse par RMN et CPV montre la présence de Mes_3GeH (86%) et de Mes_3GeSMe (14%).

*Action de Mes_3GeLi sur **2** en présence de CH_3SSCH_3 .* Une solution de CH_3SSCH_3 (0.09 g, 1 mmol) dans 2 cm^3 de THF est ajoutée à une suspension de Mes_3GeLi (1 mmol) dans 4 cm^3 de THF à 0°C . La quinone **2** (0.22 g, 1 mmol) est ensuite ajoutée goutte à goutte à 0°C . La solution se colore en bleu foncé à mi-addition. Après 2 h 30 min à 20°C , le mélange est concentré sous pression réduite et le résidu repris par 7 cm^3 de MeOH. Après filtration et séchage 0.19 g de précipité blanc sont ainsi obtenus. L'analyse par CPV et RMN montre la présence de: Mes_3GeSMe (91%); Mes_3GeH (~ 5%) (% relatifs). Ce qui équivaut à la présence de 0.17 g (37%) de Mes_3GeSMe . L'analyse du filtrat (0.27 g) montre la présence principale de Mes_3GeH , de quinone résiduelle et de traces de Mes_3GeSMe .

Préparation de Mes_3GeSMe . Une solution de Mes_3GeH (0.86 g, 2 mmol), de CH_3SSCH_3 (0.18 g, 2 mmol) et d'AIBN (quantité catalytique) dans 8 cm^3 de C_6H_6 est chauffée en tube scellé 2 h à 100°C . Le mélange est concentré sous pression réduite. Le résidu est repris par 15 cm^3 d'éther et 10 cm^3 de pentane. La solution est ensuite concentrée partiellement (~ 12 cm^3) et laisse précipiter une poudre blanche. Après filtration et séchage sous pression réduite, 0.58 g (61%) de Mes_3GeSMe sont ainsi obtenus. RMN (C_6D_6): $\delta(\text{SMe}) 1.73 \text{ (s)}$; $\delta(p\text{-CH}_3) 2.07(\text{s})$; $\delta(o\text{-CH}_3) 2.37 \text{ (s)}$; $\delta(\text{C}_6\text{H}_2) 6.63(\text{s}) \text{ ppm}$. Analyse. Trouvée: C, 69.36; H, 7.60. $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{SGe}$ calc.: C, 70.46; H, 7.60%.

Action de Ph₃GeLi sur 4a. Une solution de Ph₃GeLi [17] (1 mmol) est ajoutée goutte à goutte à une solution de **4a** (0.26 g, 0.5 mmol) dans 2 cm³ de THF. La solution se colore en bleu et on note la formation d'un précipité. Après 2 h à 20 °C, sous agitation magnétique, le mélange est filtré. Le précipité est lavé successivement par du méthanol (2 × 4 cm³) et du pentane (2 × 4 cm³) puis séché sous pression réduite. 0.26 g (87%) de Ph₃GeGePh₃ sont ainsi obtenus. Le filtrat est concentré puis analysé par CPV et est constitué principalement de Ph₃GeH et de traces de **4a** [13].

Action de Mes₃GeLi sur Mes₃GeOMe. Mes₃GeOMe (0.23 g, 0.5 mmol) est ajouté par petites fractions à une solution de Mes₃GeLi (0.5 mmol) dans 2 cm³ de THF à 20 °C. Après 15 h à 20 °C sous agitation magnétique, le mélange est concentré sous pression réduite puis traité par 4 cm³ de méthanol. Le précipité ainsi obtenu est isolé après filtration. L'analyse par RMN et CPV aussi bien du précipité que du filtrat montre la présence exclusive de Mes₃GeOMe et de Mes₃GeH.

Préparation de Mes₃GeOMe. Une solution de Mes₃GeCl (1.99 g, 4.3 mmol) dans 3 cm³ de THF et 10 cm³ de C₆H₆ est ajoutée à une solution de MeOLi (préparée par action de 4.5 mmol de BuLi (1.6 mol/l, hexane) sur du méthanol 2 cm³ dans 6 cm³ de C₆H₆). Le mélange réactionnel est abandonné 48 h à 20 °C sous agitation magnétique. Après élimination du LiCl formé par filtration, la solution est concentrée sous pression réduite. 1.80 g (rdt. 91%) de poudre blanche identifiée à Mes₃GeOMe sont ainsi obtenus: point de fusion 175–177 °C.

RMN (C₆D₆): δ(*p*-CH₃) 2.10(s); δ(*o*-CH₃) 2.40(s); δ(OCH₃) 3.40(s); δ(C₆H₂) 6.70(s) ppm. Analyse. Trouvée: C, 72.78; H, 7.92. C₂₈H₃₆GeO calc.: C, 72.92; H, 7.87%.

Action de Ph₃GeLi sur 6b: Le quinoléate de sodium a été préparé par addition de (0.023 g, 1 mmol) de sodium à une solution de **2** (0.22 g, 1 mmol) dans 8 cm³ de THF à 20 °C (15 h) (coloration bleue). Le triphénylgermyllithium (1 mmol) est ajouté à la solution précédente. On note un changement de coloration, la solution devient progressivement jaune. Après 2 h à 20 °C et concentration sous pression réduite, le résidu est traité par du méthanol (7 cm³) donnant un léger précipité blanc. Après filtration 0.22 g (73%) d'une poudre blanche identifiée à Ph₃GeGePh₃ sont isolés.

Après concentration, l'analyse du filtrat par CPV montre la présence de Ph₃GeH (89%) et de **4a** (rdt. 11%) (% relatifs). Ce dernier dérivé a été également identifié par clivage acide (HCl 10%) conduisant à la formation de Ph₃GeCl (rdt. 11%) (dosage par CPV).

Action de Mes₂HGeLi sur 2. Une solution de **2** (0.22 g, 1 mmol) dans 5 cm³ de toluène est ajoutée goutte à goutte à une solution de Mes₂HGeLi (1 mmol). Après 24 h à 20 °C, le mélange réactionnel décoloré est hydrolysé rapidement, extrait à l'éther, séché sur Na₂SO₄ et concentré sous pression réduite. Le résidu 0.55 g (~ 100%) est analysé par CPV et RMN et se montre constitué de: Mes₂GeH₂ (rdt. 24%), **5b** (rdt. 52%), (t-Bu)₂C₆H₂(OH)₂ (48%) et de (Mes₂Ge)_{*n*} (~ 25%).

Bibliographie

- 1 N.S. Vyazankin, G.A. Razuvaev et O.A. Kruglaya, *Organometallic Reactions*, Wiley Interscience, New York, Vol. 5, 1975, p. 101.
- 2 J.P. Quintard et M. Pereyre, *Rev. on Si, Ge, Sn and Pb compounds*, Vol. IV, 1980, p. 151.

- 3 P. Rivière, M. Rivière-Baudet et J. Satgé, Germanium, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 2, Chap. 10, Pergamon Press, 1982.
- 4 J. Satgé, M. Massol et P. Rivière, *J. Organomet. Chem.*, 56 (1973) 1.
- 5 W. Kaim, *Acc. Chem. Res.*, 18 (1985) 160 et réf. citées.
- 6 G.A. Razuvaev, V.A. Tsarjapkin, L.V. Gorbunova, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov et E.S. Klimov, *J. Organomet. Chem.*, 174 (1979) 47 et réf. citées.
- 7 A. Khapicheva, N.T. Berberova, E.S. Klimov et O.Yu. Okhlobistin, *Zh. Obshch Khim.*, 55 (1985) 1533 (Russ) 1362 (Engl.).
- 8 (a) A. Castel, P. Rivière, J. Satgé et Y.H. Ko, *J. Organomet. Chem.*, 342 (1988) C1; (b) A. Castel, P. Rivière, J. Satgé et Y.H. Ko, *Organometallics*, sous presse.
- 9 M.J.S. Gynane, M.F. Lappert, P.I. Riley, P. Rivière et M. Rivière-Baudet, *J. Organomet. Chem.*, 202 (1980) 5.
- 10 G.A. Razuvaev, G.A. Abakumov et E.S. Klimov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 201 (1971) 624.
- 11 W.P. Neumann, K.D. Schultz et P. Vieler, *J. Organomet. Chem.*, 264 (1984) 179.
- 12 P. Rivière, A. Castel et J. Satgé, *J. Organomet. Chem.*, 212 (1981) 351.
- 13 P. Rivière, A. Castel, J. Satgé, D. Guyot et Y.H. Ko, *J. Organomet. Chem.*, 339 (1988) 51.
- 14 P. Rivière, A. Castel, J. Satgé et D. Guyot, *J. Organomet. Chem.*, 264 (1984) 193.
- 15 P. Rivière, A. Castel, J. Satgé et D. Desor, résultats non publiés.
- 16 P. Rivière, A. Castel, J. Satgé et D. Guyot, *J. Organomet. Chem.*, 315 (1986) 157.
- 17 M. Lesbre, P. Mazerolles et J. Satgé, *The Organic Compounds of Germanium*, Wiley, London, 1971.
- 18 H. Bock et D. Jaculi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 305.