

Journal of Organometallic Chemistry, 384 (1990) 61–69
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20487

Synthèse de germoles par réaction de transmétallation (Groupe 4 (groupe 14))

Pascal Dufour, Michèle Dartiguenave, Yves Dartiguenave *

*Laboratoire de Chimie de Coordination du C.N.R.S., 205 route de Narbonne,
 31077 Toulouse Cédex (France)*

et Jacques Dubac *

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

(Reçu le 13 septembre 1989)

Abstract

The transmetallation reaction of group 14 metallacyclopentadienes, $Cp_2EC_4R'_4$ ($E = Ti, Zr, Hf$; $R' = Ph, Me$) with various halogermanes has been studied. The tetrahalides $GeCl_4$ and $GeBr_4$ undergo the E/Ge exchange reaction at room temperature, but the trihalides $RGeCl_3$ and dihalides R_2GeCl_2 ($R = Me, Ph$) are less reactive. Some germoles were found to be unstable. A phenyl group on the germanium atom stabilizes the 2,3,4,5-tetramethylgermole with a Ge–H ($HPhGeC_4Me_4$) or Ge–Cl bond ($ClPhGeC_4Me_4$).

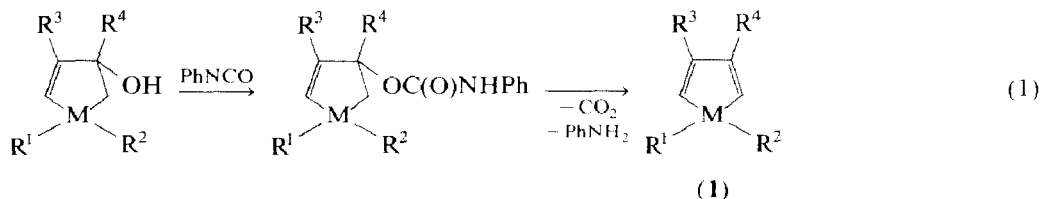
Résumé

La réaction de transmétallation entre les métallacyclopentadiènes du groupe 14, $Cp_2EC_4R'_4$ ($E = Ti, Zr, Hf$; $R' = Ph, Me$) et divers halogénogermanes a été étudiée. Les tétrahalogénures $GeCl_4$ et $GeBr_4$ donnent la réaction d'échange E/Ge à température ambiante, alors que la réactivité des trihalogénures $RGeCl_3$ et des dihalogénures R_2GeCl_2 ($R = Me, Ph$) est plus faible. Certains germoles sont apparus instables. Un groupement phényle sur l'atome de germanium suffit à stabiliser les tétraméthyl-2,3,4,5 germoles à liaison Ge–H ($HPhGeC_4Me_4$) ou Ge–Cl ($ClPhGeC_4Me_4$).

La thermolyse d'esters de métallacyclopenténols, en particulier de *N*-phénylcarbamates (eq. 1), constitue une excellente voie de synthèse de métalloses-14 C-non

* Auteurs à qui la correspondance doit être adressée.

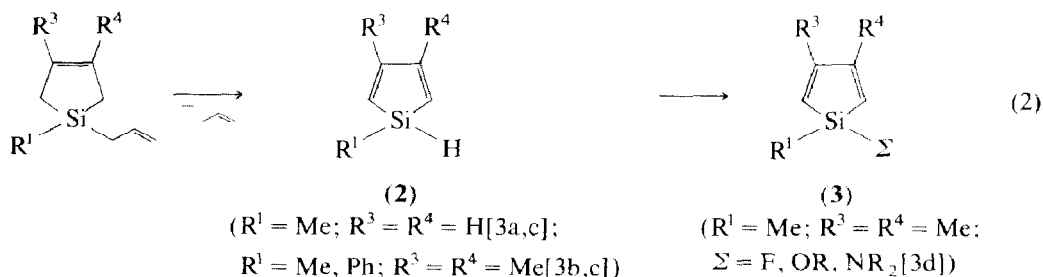
substitués ou C-méthylés, porteurs de groupements alkyles, aryles ou alcényles sur l'hétéroatome [1,2].



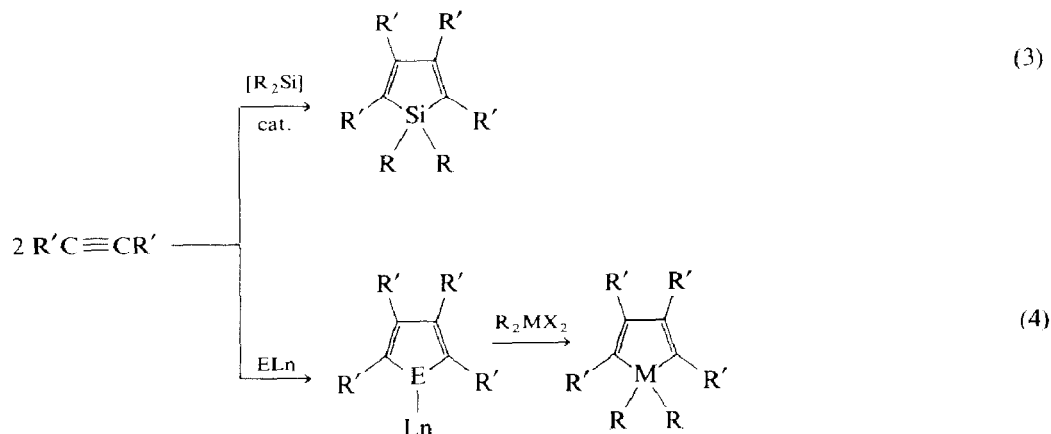
(M = Si, Ge; R¹, R² = groupe alkyle, aryle ou alcényle; R³, R⁴ = H ou Me)

Les metalloles 1 C-non substitués (R³ = R⁴ = H) ou 3-méthylés (R³ = Me; R⁴ = H) sont cinétiquement instables (cyclodimérisation de Diels-Alder), tandis que les dérivés 3,4-diméthylés (R³ = R⁴ = Me) sont stables à l'état monomère [1,2].

La thermolyse éclair d'allyl-1 silacyclopentènes-3 est actuellement la seule méthode connue d'accès aux siloles C-non substitués ou C-méthylés fonctionnels au silicium (eq. 2) [3], mais cette méthode ne peut s'appliquer aux germoles [3b].



Les voies de synthèse de siloles par cyclisation de deux molécules acétyléniques sur un fragment R₂Si (eq. 3) ont été explorées par réaction catalytique d'un alcyne avec un disilane [4] ou un sililène [5]. Toutefois, l'acétylène ne conduit pas aux siloles C-non substitués [5d].



La réaction directe d'un polyhalogénosilane sur un complexe acétylénique d'un métal de transition n'a pas été décrite. La synthèse de l'hexaphénylsilole par Braye

et Hübel [6], dans la mesure où l'intermédiaire réactionnel est un ferracyclopentadiène [7], pourrait être une réaction de ce type.

Des réactions de transmétallation sont connues à partir de stannoles qui, par suite de la labilité de la liaison étain-carbone, ont été utilisés pour la préparation d'autres hétérocyclopentadiènes (boroles [8], arsoles, stiboles [9], auroles [10]).

Le but de ce travail est la synthèse de germoles par réaction d'échange à partir d'hétérocyclopentadiènes des éléments de transition de la colonne 14 [11], préparés par cyclisation de deux molécules d'alcyne (eq. 4). Récemment, Fagan et Nugent [12] ont obtenu par cette voie le dichloro-1,1 tétraméthyl-2,3,4,5 germole à partir du bis cyclopentadiényl-1,1 tétraméthyl-2,3,4,5 zirconacyclopentadiène.

Résultats

Les hétérocyclopentadiènes du groupe 4 ont été préparés à partir des dichlorures Cp_2ECl_2 (E = Ti, Zr, Hf) et des alcynes bisubstitués, le diphenylacétylène et le butyne-2 [13], et confrontés dans diverses conditions expérimentales à plusieurs halogénogermans (eq. 5). Les résultats sont consignés dans le Tableau 1 (réactions 6 à 19).

Les tétrahalogénogermans GeCl_4 et GeBr_4 donnent la réaction d'échange E/Ge dans des conditions douces (température ambiante), en milieu THF ou benzénique, avec de bons rendements (réactions 6, 7, 9–11, 16–18). Le diméthyl-dichlorogermane apparaît moins réactif, aussi bien dans l'échange Zr/Ge que dans l'échange Hf/Ge (réactions 8, 12, 19). Pour cet échange Hf/Ge, les rendements sont plus faibles avec les trois halogénogermans utilisés (réactions 17–19).

Les germoles **5a–5e**, stables, ont pu être isolés sans décomposition. Le complexe fer tricarbonyle $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{Me}_2\text{GeC}_4\text{Me}_4)$ (**6**) de l'hexaméthylgermole (**5e**) a été préparé, comme pour les autres germoles C-méthylés [2], par réaction avec le fer nonacarbonyle.

Le méthyltrichlorogermane réagit sur l'hétérocyclopentadiène **4c** vers 40°C (réaction 13), mais les tentatives de caractérisation par RMN et d'isolement du chloro-1 pentaméthylgermole (**5f**) attendu furent des échecs.

Dans le but de préparer ce germole **5f** à une température plus basse que celle de la réaction 13, nous avons effectué une méthylation partielle du dichlorogermole **5c** par le méthyllithium. Les produits de cette réaction ont été analysés après réduction par LiAlH_4 (réaction 20). La solution étherée obtenue est étudiée par couplage chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (GC/MS) car, s'il est possible de séparer le germole **5e** par distillation, le germole **5i**, instable, se

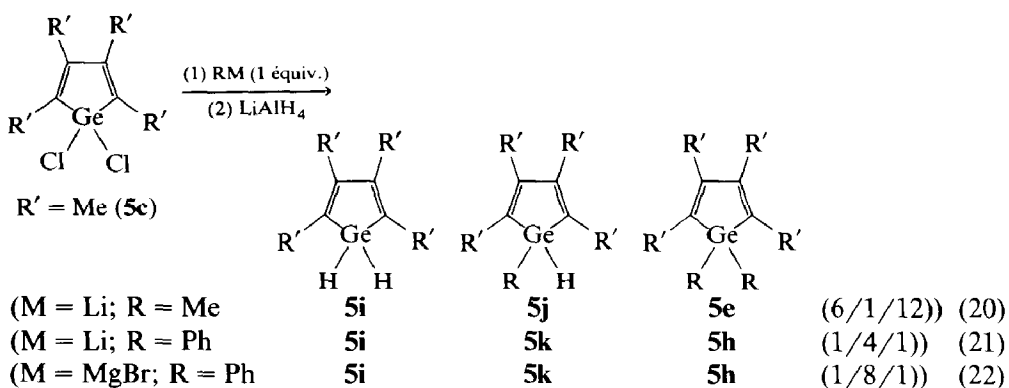
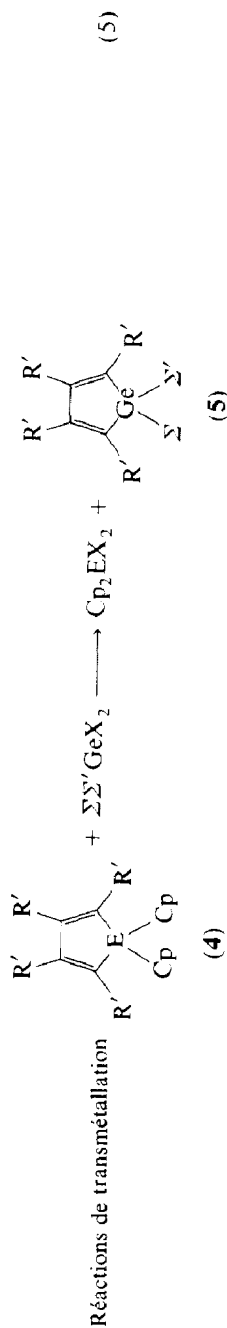


Tableau 1



Réactions No.	Hétérocyclopentadiène de départ (4)		Halogégermane ΣΣ'GeX ₂	Solvant	Température (°C)	Germole obtenu (5)		Rdt. (%)	
	E	R'				Σ	Σ'		No.
6	Ti	Ph	GeCl ₄	THF	t. amb.	Cl	Cl	5a	90
7	Zr	Ph	GeCl ₄	THF	t. amb.	Cl	Cl	5a	80
8	Zr	Ph	Me ₂ GeCl ₂	THF	60	Me	Me	5b	65
9	Zr	Me	GeCl ₄	THF	t. amb.	Cl	Cl	5c ^a	80
10	Zr	Me	GeCl ₄	C ₆ H ₆	t. amb.	Cl	Cl	5c	80
11	Zr	Me	GeBr ₄	THF	t. amb.	Br	Br	5d	80
12	Zr	Me	Me ₂ GeCl ₂	THF	60	Me	Me	5e	60
13	Zr	Me	MeGeCl ₃	THF	40	Me	Cl	5f	^b
14	Zr	Me	PhGeCl ₃	THF	50	Ph	Cl	5g	20 ^c
15	Zr	Me	Ph ₂ GeCl ₂	THF	60	Ph	Ph	5h	trace ^d
16	Hf	Me	GeCl ₄	THF	t. amb.	Cl	Cl	5c	75
17	Hf	Me	GeCl ₄	C ₆ H ₆	t. amb.	Cl	Cl	5c	70
18	Hf	Me	GeBr ₄	THF	t. amb.	Br	Br	5d	70
19	Hf	Me	Me ₂ GeCl ₂	THF	80	Me	Me	5e	45

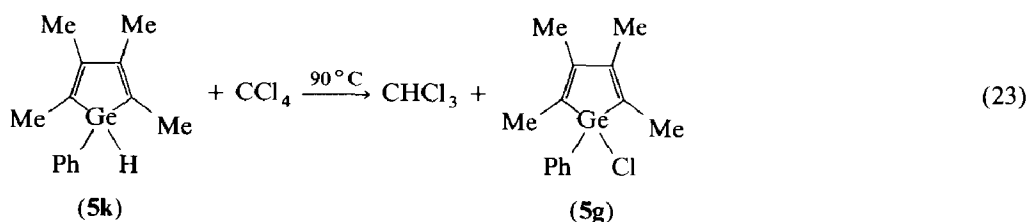
^a Réf. 12. ^b Produit instable qui se décompose dans les conditions expérimentales. ^c Le produit brut de réaction est réduit par LiAlH₄, et le germole **5k** issu de la réduction du germole **5g** est identifié au produit majoritaire des réactions 21 et 22 (Rdt. 20%). ^d GC/MS.

transforme en une huile visqueuse en l'absence de solvant. La proportion du germole attendu **5j**, provenant de la réduction du germole **5f** intermédiaire, dans le mélange est très faible (5%).

La même réaction effectuée à partir du germole **5c** et du phényllithium (réaction 21) conduit à un résultat tout à fait différent, le phényl-1 tétraméthylgermole (**5k**) attendu est alors le produit majoritaire (60%). Le produit brut est analysé par GC/MS et le germole **5k** séparé du mélange réactionnel par distillation.

Le bromure de phénylmagnésium donne un résultat semblable avec un proportion encore plus importante de germole **5k** (80%) (réaction 22).

La synthèse directe du chlorogermole intermédiaire, le chloro-1 phényl-1 tétraméthylgermole (**5g**), par réaction d'échange Zr/Ge à partir de **4c** et du phényltrichlorogermane a lieu avec un rendement médiocre par suite de la faible réactivité de PhGeCl_3 (réaction 14). Nous avons obtenu le chlorogermole **5g** par chloration du germole **5k** (eq. 23), et pu ainsi vérifier sa stabilité [14*].



Compte-tenu de nos résultats récents sur la synthèse d'un silole C-méthylé stable porteur d'un atome d'hydrogène et d'un groupement méthyle sur le silicium [3b,c], et de l'impossibilité d'isoler son dérivé chloré [3d], le résultat de la réaction 13 et celui de la réaction 20 peuvent s'expliquer par l'instabilité du chloro-1 méthyl-1 tétraméthylgermole (**5f**) porteur d'un atome de chlore et d'un groupement méthyle sur le germanium. L'introduction d'un seul groupement phényle sur le germanium, à la place du groupement méthyle, suffit à stabiliser la molécule (**5g**).

Notons enfin que les tétraméthyl-2,3,4,5 germoles isolés dans ce travail ne s'isomérisent pas en diènes transoïdes au cours des réactions étudiées, même en présence d'organolithiens (MeLi , PhLi), contrairement aux siloles et germoles méthylés exclusivement sur les positions 3 et 4 [15*]. Aucune trace de groupement exocyclique $\text{C}=\text{CH}_2$ n'a été détectée par RMN dans ces germoles.

En conclusion, la réaction de transmétallation entre un hétérocyclopentadiène d'un élément de transition et un halogénogermane est une intéressante voie de synthèse de germoles qui, bien que limitée par la faible réactivité de certains halogénogermanes, permet d'accéder à de nouveaux germoles fonctionnels au niveau de l'atome de germanium, par des réactions de substitution sur les dichlorogermoles obtenus.

La synthèse de siloles par réaction de transmétallation, qui paraît ne pas être possible à partir du métallacyclopentadiène **4c** et du tétrachlorure de silicium [12], fait l'objet de nos travaux prospectifs.

* Les numéros de référence pourvus d'un astérisque réfèrent aux notes explicatives dans la liste bibliographique.

Partie expérimentale

Toutes les réactions ont été effectuées en milieu inerte (argon) sous rampe à vide. Les solvants (THF, benzène, pentane, éther) sont séchés, distillés avant utilisation et dégazés trois fois par voie cryogénique.

Les hétérocyclopentadiènes **4a–4d** ont été préparés selon les procédés décrits dans la littérature [13].

La recherche des conditions expérimentales optimales a été réalisée par spectrométrie de RMN (^1H) en utilisant les deux solvants deutériés, THF- d_8 et C_6D_6 , puis les réactions effectuées selon la description ci-dessous.

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur les spectromètres Varian EM360A (^1H , 60 MHz) et Bruker AC 200 (^1H , 200 MHz; ^{13}C , 50.32 MHz). Les valeurs des déplacements chimiques (δ , ppm) sont calculées par rapport au TMS.

Les spectres de masse ont été obtenus par impact électronique (70 eV) sur appareil Nermag R 1010 (GC/MS).

Mode opératoire typique des réactions de transmétallation (eq. 5)

A une solution de 0.015 mol d'halogénogermane dans 30 ml de THF, on additionne lentement 0.015 mol de métallacycle **4** dissous dans 20 ml du même solvant. Le mélange est agité à température ambiante, ou placé en tube scellé pour les réactions nécessitant un chauffage, pendant 10 min (GeCl_4) à 30 min (Me_2GeCl_2). Le THF est évaporé sous pression réduite et, le dihalogénure formé Cp_2EX_2 étant insoluble dans le pentane, les extractions successives par ce solvant permettent d'obtenir le germole **5**.

Le dichloro-1,2 tétraphényl-2,3,4,5 germole (**5a**), le diméthyl-1,2 tétraphényl-2,3,4,5 germole (**5b**) et le dichloro-1,1 tétraméthyl-2,3,4,5 germole (**5c**) sont identifiés par comparaison avec les produits antérieurement décrits: **5a**, F. 199°C (litt. [17] 197–199°C); **5b**, F. 180°C (litt. [18a] 179–181°C), [18b] 183–184°C); **5c**, liquide jaune, RMN (^1H , 200 MHz, C_6D_6): deux singulets d'égale intensité à 1.38 et 1.75 ppm (C–Me) [12].

Dibromo-1,1 tétraméthyl-2,3,4,5 germole (5d). Liquide. RMN (^1H , 60 MHz, C_6D_6 , δ): 1.50 et 1.80 (singulets d'égale intensité, C–Me). Trouvé: C, 28.3; H, 3.5; Br, 47.0. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{Ge}$ calc.: C, 28.21; H, 3.55; Br, 45.92%.

Hexaméthyl-1,1,2,3,4,5, germole (5e). Liquide. Eb 90°C/23 mmHg. RMN (^1H , 200 MHz, C_6D_6 , δ): 0.65 (s, 6H, GeMe), 1.93 et 2.07 (deux singulets, 6 H chacun, C–Me); RMN (^{13}C , 50.32 MHz, CD_3COCD_3 , δ): –6 (Ge–Me), 14.2 et 13.5 (C–Me), 132 et 145 (C=C). Trouvé: C, 56.9; H, 8.7. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Ge}$ calc.: C, 56.96; H, 8.60%.

Tricarbonyl (hexaméthylgermole) fer (6). A une suspension de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (1.2 g; 3.3 mmol) dans 30 ml de benzène, on ajoute 0.7 g (3.3 mmol) de germole **5e**. On agite le mélange porté à 45°C pendant 8 h. Après filtration, la solution brune obtenue est chromatographiée sur gel de silice (éluant hexane/benzène 95/5). La concentration de la solution ainsi obtenue conduit au complexe **6** (liquide jaune). RMN (^1H , 200 MHz, C_6D_6 , δ): –0.05 et 0.66 (s, Ge–Me *exo/endo*), 1.38 et 2.04 (s, C–Me)*; RMN (^{13}C , 50.32 MHz, CDCl_3 , δ): –3.1 et 5.9 (Ge–Me *exo/endo*),

* Voir p. 67.

12.9 (C(2)–Me et C(5)–Me), 16.9 (C(3)–Me et C(4)–Me), 63.9 (C(2) et C(5)), 103.9 (C(3) et C(4)), 213.2 (CO). IR: 1959 et 2029 cm^{-1} ($\nu(\text{CO})$). Trouvé: C, 44.6; H, 5.2. $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{FeGeO}_3$ calc.: C, 44.52; H, 5.17%.

Action du métyllithium suivie de réduction par LiAlH_4 sur le germole 5c (réaction 20)

A une solution de 2.1 g (8.3 mmol) de germole **5c** dans 50 ml de THF, on ajoute lentement 8.3 mmol de métyllithium (solution 1.6 M dans l'éther) en refroidissant au bain de carboglace/acétone. Après agitation à -78°C pendant 30 min, on laisse revenir la solution à température ambiante. Après filtration et concentration sous pression réduite, le brut réactionnel est dilué dans 20 ml d'éther anhydre et versé goutte à goutte sur une suspension de 0.38 g (10 mmol) d'hydrure LiAlH_4 dans 20 ml d'éther refroidi à 0°C . La solution est maintenue sous agitation pendant 5 h, puis hydrolysée, extraite à l'éther, et séchée sur sulfate de sodium.

Cette solution est concentrée sous la pression atmosphérique jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 20 ml (solution A).

Analyse GC/MS ** de la solution A (pics principaux, m/e ^{74}Ge):
 tétraméthylgermole (**5i**) (30%): 184 (M^+ , 54), 129 ($[M - \text{H} - \text{C}_2\text{Me}_2]^+$, 38), 89 ($[\text{GeMe}]^+$, 100%);
 pentaméthylgermole (**5j**) (5%): 198 (M^+ , 35), 183 ($[M - \text{Me}]^+$, 74), 129 ($[M - \text{Me} - \text{C}_2\text{Me}_2]^+$, 50), 89 ($[\text{GeMe}]^+$, 100%);
 hexaméthylgermole (**5e**) (60%): 212 (M^+ , 37), 197 ($[M - \text{Me}]^+$, 35), 143 ($[M - \text{Me} - \text{C}_2\text{Me}_2]^+$, 33), 89 ($[\text{GeMe}]^+$, 100%);
 produits non identifiés: 5%.

La distillation de la solution A sous pression réduite conduit à un liquide (Eb, $90^\circ\text{C}/23$ mmHg) correspondant au germole **5e**, identifié au produit de la réaction d'échange 12, en présence d'une trace de germole **5j**. Le résidu visqueux correspond probablement à un polymère issu du germole **5i** instable. (La réduction directe par LiAlH_4 dans l'éther du dichlorogermole **5c** conduit au même produit visqueux sans possibilité d'isoler le germole **5i**).

Action du phényllithium (ou du bromure de phénylmagnésium) suivie de réduction par LiAlH_4 sur le germole 5c (réactions 21 et 22).

De la même manière que ci-dessus (réaction 20), on traite 2.5 g (10 mmol) de germole **5c** par 10 mmol de phényllithium (solution 2 M dans $\text{C}_6\text{H}_6/\text{Et}_2\text{O}$).

La solution A' brute obtenue après réduction est analysée par GC/MS (pics principaux, m/e ^{74}Ge):

-
- * La complexation de l'hexaméthylgermole (**5e**) par le fer carbonyle provoque une modification notable de la différence de déplacement chimique des signaux de RMN (^1H) des deux groupes C–Me: 1.93 et 2.07 ppm dans le germole **5e**, 1.38 et 2.04 ppm dans le complexe **6**. Par suite de la perturbation au niveau des carbones C(2) et C(5) en α du germanium entraînée par la complexation d'un métallole (pliage du cycle et changement d'hybridation de ces carbones [2,19]; cf. le blindage de 132 à 63.9 ppm des signaux ^{13}C relatifs aux carbones C(2) et C(5) dans **5e** et **6**), les deux substituants C(2)–Me et C(5)–Me s'orientent vers le groupement $\text{Fe}(\text{CO})_3$, et subissent un glissement chimique important. Il est donc probable que le signal C–Me (^1H) à champ fort dans les tétraméthyl-2,3,4,5 germoles corresponde aux groupements méthyles portés par les carbones en α , C(2) et C(5).
- ** La fragmentation par spectrométrie de masse des tétraméthylgermoles **5** rappelle celle des autres siloles ou germoles C-méthylés [1,2,20]: pic moléculaire intense, perte d'un groupement exocyclique, et ouverture du cycle avec élimination d'alcyne (ici le butyne-2) et formation d'un fragment germirène (ou silirène).

tétraméthylgermole (**5i**) (20%): spectre ci-dessus;

phényl-1 tétraméthylgermole (**5k**) (60%): 260 (M^+ , 24), 183 ($[M - Ph]^+$, 13), 151 ($[GePh]^+$, 100%), 129 ($[M - Ph - C_2Me_2]^+$, 24);

diphényl-1,1 tétraméthylgermole (**5h**) (20%): 336 (M^+ , 52), 205 ($[M - Ph - C_2Me_2]^+$, 13), 151 ($[GePh]^+$, 100%).

La distillation de la solution A' sous pression réduite permet d'isoler le germole majoritaire **5k** (Eb. 102°C/0.52 mmHg) qui se présente sous la forme d'un liquide jaune. RMN (1H , 200 MHz, C_6D_6 , δ): 1.98 et 1.80 (deux singulets, 6H chacun, C-Me), 5.82 (s, GeH), 7.21 et 7.55 (deux massifs, 5 protons aromatiques); RMN (^{13}C , 50.32 MHz, CD_3COCD_3 , δ): 14 et 15 (Me), 135, 130, 129, 128 (Ph), 134 et 148 (C=C cycle). IR: 2031 cm^{-1} ($\nu(Ge-H)$). Trouvé: C, 65.0; H, 7.1. $C_{14}H_{18}Ge$ calc.: 64.95; H, 7.00%.

L'action du bromure de phénylmagnésium sur le germole **5c** suivie de réduction par $LiAlH_4$, dans les mêmes conditions expérimentales que ci-dessus, donne un résultat semblable mais avec une quantité de germole **5k**, plus importante: **5i** / **5k** / **5h** 1/8/1.

Le chloro-1 phényl-1 tétraméthylgermole (**5g**) intermédiaire dans ces réactions a été obtenu par action du tétrachlorure de carbone en excès sur le germole **5k** (0.250 g; 0.966 mmol), en tube scellé à 90°C pendant 12 h (réaction 23). La formation de chloroforme est caractérisée par RMN, simultanément à la disparition du signal GeH à δ 5.25 ppm dans CCl_4 . Les protons C-Me dans **5g** donnent dans ce solvant deux singulets à δ 1.90 et 2.11 ppm. Le solvant est chassé sous pression réduite et le produit analysé. Trouvé: C, 57.4; H, 5.8; Cl, 12.0. $C_{14}H_{17}ClGe$ calc.: C, 57.32; H, 5.84; Cl, 12.09%.

Bibliographie

- 1 Siloles: (a) J. Dubac, A. Laporterie et H. Iloughmane, *J. Organomet. Chem.*, 293 (1985) 295 et réf. citées; (b) J. Dubac, A. Laporterie, G. Manuel, H. Iloughmane, J.P. Bêteille et P. Dufour, *Syn. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 17 (1987) 783.
- 2 Germoles: C. Guimon, G. Pfister-Guillouzo, J. Dubac, A. Laporterie, G. Manuel et H. Iloughmane, *Organometallics*, 4 (1985) 636 et réf. citées.
- 3 (a) T.J. Barton et G.T. Burns, *J. Organomet. Chem.*, 179 (1979) C17; (b) J.P. Bêteille, G. Manuel, A. Laporterie, H. Iloughmane et J. Dubac, *Organometallics*, 5 (1986) 1742; (c) J.P. Bêteille, M.P. Clarke, I.M.T. Davidson et J. Dubac, *ibid.*, 8 (1989) 1292; (d) J.P. Bêteille, A. Laporterie et J. Dubac, *ibid.*, 8 (1989) 1799.
- 4 (a) H. Okinoshima, K. Yamamoto et M. Kumada, *J. Organomet. Chem.*, 86 (1975) C27; (b) M. Ishikawa, H. Sugisawa, O. Harata et M. Kumada, *ibid.*, 217 (1981) 43.
- 5 (a) D. Seyferth, D.P. Duncan et S.C. Vick, *J. Organomet. Chem.*, 125 (1977) C5; (b) D. Seyferth, S.C. Vick, M.L. Shannon, T.F.O. Lim et D.P. Duncan, *ibid.*, 135 (1977) C37; (c) D. Seyferth, S.C. Vick et M.L. Shannon, *Organometallics*, 3 (1984) 1897; (d) D. Seyferth, S.C. Vick, M.L. Shannon et T.F.O. Lim, *ibid.*, 4 (1985) 57; (e) M. Ishikawa, S. Matsuzawa, T. Higuchi, S. Kamitori et K. Hirotsu, *ibid.*, 3 (1984) 1930; (f) *id.*, *ibid.*, 4 (1985) 2040; (g) M. Ishikawa, J. Ohshita, Y. Ito et J. Iyoda, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 7417; (h) M. Ishikawa, T. Fuchikami et M. Kumada, *J. Organomet. Chem.*, 142 (1977) C45; (i) M. Ishikawa, H. Sugisawa, M. Kumada, H. Kawakami et T. Yamabe, *Organometallics*, 2 (1983) 974.
- 6 H. Braye et W. Hübel, *Chem. Ind. (London)*, (1959) 1250.
- 7 G.E. Coates, M.L.H. Green et K. Wade, *Organometallic Compounds*, Vol. 2 (1968) 304.
- 8 (a) J.J. Eisch, N.K. Hota et S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 4575; (b) L. Killian et B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.*, 132 (1977) 213; (c) *id.*, *ibid.*, 148 (1978) 137; (d) G.F. Herberich, B. Buller, B. Hessner et W. Oschmann, *ibid.*, 195 (1980) 253.

- 9 (a) A.J. Ashe III et T.R. Diephouse, *J. Organomet. Chem.*, 202 (1980) C95; (b) A.J. Ashe III, W.M. Butler et T.R. Diephouse, *Organometallics*, 2 (1983) 1005.
- 10 (a) R. Usón, J. Vicente et M.T. Chicote, *Inorg. Chim. Acta*, 35 (1979) L205; (b) id., *J. Organomet. Chem.*, 209 (1981) 271; (c) R. Usón, J. Vicente, M.T. Chicote, P.G. Jones et G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1983) 1131.
- 11 Communication préliminaire: P. Dufour, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave et J. Dubac, Groupe d'Etudes de Chimie Organométallique, Clisson (France), 17–21 avril 1989.
- 12 P.J. Fagan et W.A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 2310.
- 13 (a) V.B. Shur, E.G. Berkovich, M.E. Vol'pin, B. Lorenz, M. Wahren, *J. Organomet. Chem.*, 228 (1982) C36; (b) E. Negishi et T. Takahashi, *Synthesis*, (1988) 1; (c) E. Negishi, F.E. Cederbaum et T. Tamatsu, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 2829; (d) M.B. Sabade et M.F. Farona, *J. Organomet. Chem.*, 310 (1986) 311.
- 14 La chloration totale de l'hydrogermole **5k** par CCl_4 a nécessité un chauffage prolongé à 90°C , ce qui caractérise un hydrogermane peu réducteur. Nous avons déjà remarqué le caractère réducteur atténué d'un hydrosilole [3d].
- 15 Une isomérisation des diméthyl-3,4 siloles et germoles en méthylène-4 sila (ou germa) cyclopentènes-2 a toujours été observée lors de la synthèse de ces composés [1,2,3b,c], en particulier en présence d'organolithiens [16].
- 16 J. Dubac, H. Iloughmane, A. Laporterie et C. Roques, *Tetrahedron Lett.*, 26 (1985) 1315.
- 17 (a) M.D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 4241; (b) id., *ibid.*, 91 (1969) 6011.
- 18 (a) N.K. Hota et C.J. Willis, *J. Organomet. Chem.*, 15 (1968) 89; (b) J.G. Zavistoski et J.J. Zuckerman, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 4197.
- 19 L.C. Ananias de Carvalho, M. Dartiguenave, F. Dahan, Y. Dartiguenave, J. Dubac, A. Laporterie et G. Manuel, *Organometallics*, 5 (1986) 2205.
- 20 (a) H. Iloughmane, Thèse d'Etat, Université Paul-Sabatier, Toulouse (1986) No. 1247; (b) J.P. Bêteille, Thèse, Université Paul-Sabatier, Toulouse, 1988, No. 335.