

Journal of Organometallic Chemistry, 212 (1981) 351–367
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

SYNTHESE DE COMPOSES A LIAISON M_{IVB} -MERCURE. PRECURSEURS D'ESPECES MONOVALENTES (GERMYNES), ET BIVALENTES (GERMYLENES), DE RADICAUX CENTROMETALLES ET D'INTERMEDIAIRES $>G\acute{e}-G\acute{e}<\leftrightarrow >Ge=Ge<^*$

P. RIVIERE, A. CASTEL et J. SATGE

Laboratoire de Chimie des Organominéraux, ERA No. 829 du CNRS, Université Paul Sabatier, 31062 Toulouse Cédex (France)

(Reçu le 21 novembre 1980)

Summary

Polynuclear germyl–mercury compounds are obtained from the reaction of organohydrogermanes $Ph_n GeH_{4-n}$ or digermanes $Ph_{2n} Ge_2 H_{4-n}$ ($n = 1, 2$) with dialkylmercury R_2Hg . Di- or tri-mercurated geminal polygermates thus synthesized generally present a low stability and undergo thermal- or photo-decompositions leading to the corresponding monovalent (germynes), divalent (germylenes) or, trivalent (germanium centered radicals) species and also to intermediate $>G\acute{e}-G\acute{e}<$ biradicals which could be considered as limit forms of germanium doubly-bonded compounds $>Ge=Ge<$. Such intermediates have been chemically and spectroscopically characterized.

Extension of these reactions to the silicon analogs met with difficulties, and thus previously observed differences between silicon and germanium chemistry were confirmed.

Résumé

Ce travail concerne l'étude des dérivés polynucléaires à liaisons germanium–mercure obtenus dans l'action d'hydrogermanes $Ph_n GeH_{4-n}$ ou digermanes $Ph_{2n} Ge_2 H_{4-n}$ ($n = 1, 2$) sur les dialcoyl mercure R_2Hg . Les polygermanes di- ou tri-mercurés géminés ainsi obtenus présentent généralement une faible stabilité et se décomposent par thermolyse ou photolyse de leur liaison germanium–mercure. Ils conduisent suivant leurs structures à des espèces germaniées monovalentes (germynes), bivalentes (germylènes), trivalentes (germylradicaux) ainsi qu'à des intermédiaires biradicalaires $>G\acute{e}-G\acute{e}<$, formes limites d'intermédiaires à double liaison $>Ge=Ge<$ analogues germaniées d'alcènes. Ces inter-

* Dédié au Professeur Académicien G.A. Razuvaev à l'occasion de son 85ème anniversaire.

médiateurs réactionnels ont pu être caractérisés par voie physicochimique ou chimique.

La généralisation de ces réactions aux isologues siliciés s'est révélée très difficile, soulignant encore une fois les différences de réactivité entre les dérivés organométalliques de la colonne IV B et la spécificité de la chimie des dérivés organogermaniés.

Introduction

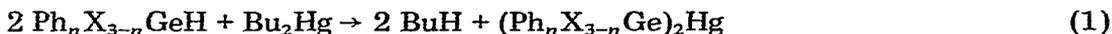
L'étude des dérivés à liaisons $M_{IVB}-Hg$ a fait l'objet de très nombreux travaux [1]. Elle s'est orientée, ces dernières années en particulier, vers l'étude des mécanismes de clivage de la liaison $M_{IVB}-Hg$ par thermolyse et photolyse [1-6] qui peut conduire intermédiairement à des radicaux centrométallés dont la réactivité a été étudiée [7-15].

En ce qui nous concerne, nous avons récemment entrepris l'étude de dérivés à liaison germanium-mercure dans le but: d'une part, d'obtenir une source de radicaux centrogermaniés et plus particulièrement de biradicaux centrogermaniés, forme limite des dérivés à double liaison $\text{>Ge=Ge<} : (\text{>Ge}-\text{Ge}< \leftrightarrow \text{>Ge}=\text{Ge}<)$; d'autre part, d'accéder aux espèces monovalentes (germynes) et divalentes (germylènes) du germanium, ainsi qu'à des phénylhalogénopolygermanes difficilement accessibles par d'autres méthodes.

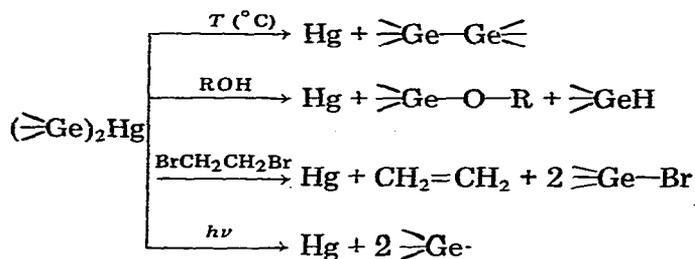
Résultats et discussion

Germylmercure, $(R_3Ge)_2Hg$

Les bis(phénylhalogénogermyl)mercure ont été préparés par action des hydrogermanes correspondants avec le dibutylmercure (cf. Tableau 2, partie expérimentale) (éq. 1). Leur thermolyse (80°C) conduit aux digermanes corres-



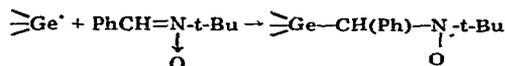
pondants, leur alcoolyse à un mélange d'hydrogermanes et d'alcoxygermanes. Ils réagissent rapidement à température ambiante avec le dibromo-1,2 éthane par clivage de la liaison germanium-mercure et formation d'éthylène. Par photolyse, ils libèrent des radicaux centrogermaniés (cf. Schéma 1).



SCHEMA 1

TABLEAU 1

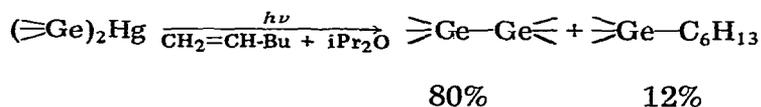
GERMYLRADICAUX OBTENUS SELON LA REACTION (DANS DU TOLUENE):



$\Sigma_3\text{Ge}$	$\alpha(\text{N})(\text{T})$	$\alpha(\text{H})(\text{T})$	g	T (°C)
Et ₃ Ge	1.488	0.558	2.0074	20
Ph ₃ Ge	1.481	0.558	2.0072	20
Mes ₃ Ge	1.513	0.630	2.0078	20
Ph ₂ ClGe	1.550	1.091	2.0092	20
PhCl ₂ Ge	1.545	0.999	2.0071	-60

Les germylradicaux ainsi obtenus ont pu être piégés par la *N*-*t*-butyl- α -phenylnitronne. Les radicaux nitroxydes α -germaniés formés ont été caractérisés par RPE (cf. Tableau 1).

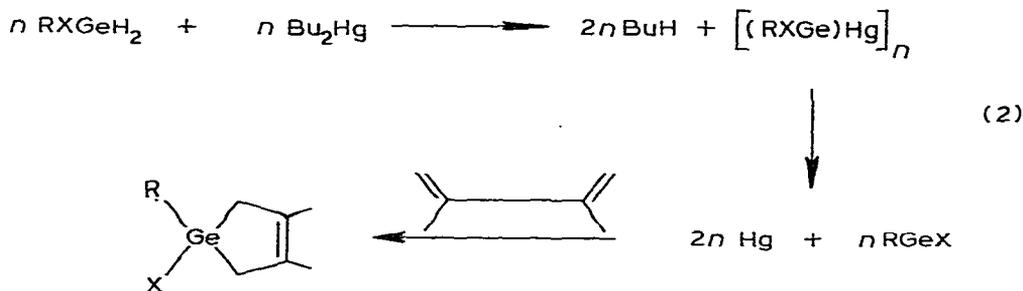
La photolyse des phénylchlorogermylemercure au reflux de l'hexène conduit de façon prépondérante aux digermanes correspondants. Cependant comme l'avaient noté Eaborn et al. [7], dans le cas des bis(triméthylsilyl)mercure et bis(triméthylgermyl)mercure, la formation d'une faible quantité d'hexylgermane est également observée. Ce dernier se formerait par addition du germylradical sur l'hexène, suivie d'une abstraction d'hydrogène au milieu réactionnel (solvant ou réactif). Cette hypothèse a pu être confirmée par l'accroissement du taux d'hexylgermane lorsque la réaction est effectuée dans un solvant donneur d'hydrogène tel que *i*-Pr₂O.



Il faut noter, que dans cette réaction, divers produits secondaires (8%) issus principalement de la redistribution photochimique des chlorogermanes formés, ont été identifiés par CPV (cf. partie expérimentale).

Polygermyl- et -silylmercure (R_2GeHg)_n, (RXGeHg)_n, (RXSiHg)_n

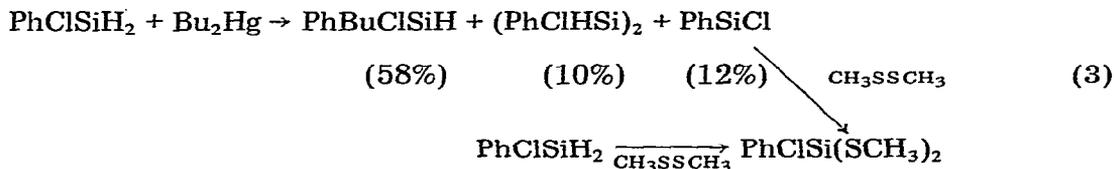
Synthèse de germylènes: RGeX . Les polygermylmercure (RXGeHg)_n formés dans l'action des hydrogermanes correspondants sur Bu₂Hg sont peu stables à température ambiante et se sont révélés d'excellents précurseurs de germylènes mixtes RGeX (éq. 2). Cette méthode est notamment utilisable lorsque les



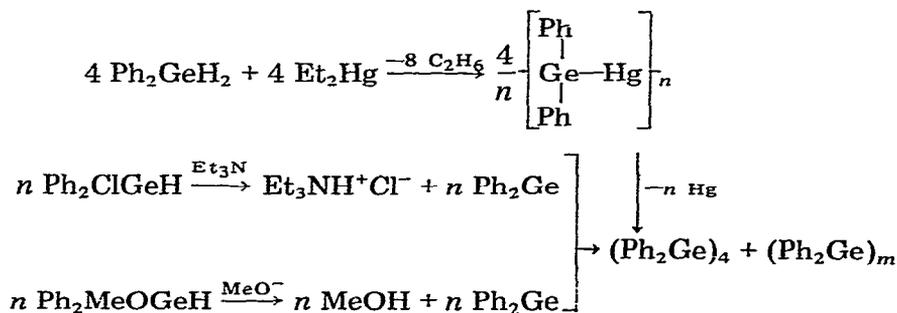
halogénoalcoxyhydrogermanes, autres précurseurs de germylènes connus [16], ne sont pas accessibles (cas des dérivés mésitylés par exemple).

Toutes ces espèces bivalentes du germanium ont été caractérisées à partir de leur produit de cycloaddition sur le diméthylbutadiène [16].

Cette méthode n'est cependant que partiellement transposable au cas du silicium. L'action du phénylchlorosilane sur le dibutylmercure conduit bien à une faible quantité de silylène, mis en évidence à partir de son produit d'insertion sur le diméthyldisulfure, mais surtout à une réaction complexe conduisant principalement à l'alcoylation d'une liaison $\geq\text{Si}-\text{H}$ ainsi qu'à la formation de disilane.



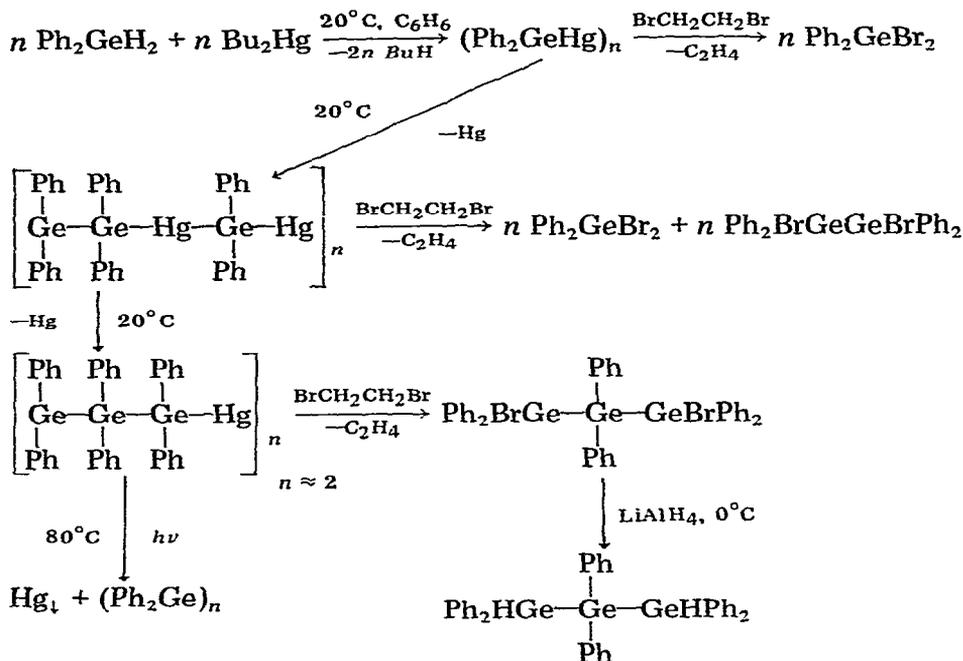
Synthèse de germylènes $R_2\text{Ge}$, polygermanes. Neumann et al. [3,17,18] ont observé que la décomposition in situ du poly(diphénylgermylmercure), formé dans l'action du diphénylgermane sur le diéthylmercure dans le xylène bouillant, conduit principalement à l'octaphénylcyclotétragermane qui se forme vraisemblablement par polycondensation in situ du diphénylgermylène (Ph_2Ge). Ce dernier se formerait transitoirement par rupture des liaisons $[\geq\text{Ge}-\text{Hg}]_n$ puis se polycondenserait comme cela a été observé dans la décomposition par α -élimination du diphénylméthoxygermane [19] ou la déchlorhydratation de Ph_2ClGeH [20] (Schéma 2). Cependant nous avons pu observer que, lorsque la réaction du



SCHEMA 2

diphénylgermane sur le dibutylmercure est réalisée à température ambiante le poly(diphénylgermylmercure) $(\text{Ph}_2\text{GeHg})_n$ formé peut être mis en évidence par clivage de ses liaisons $\geq\text{Ge}-\text{Hg}-$ par le dibromoéthane.

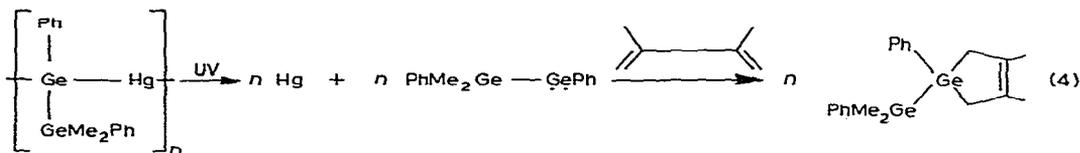
Il se décompose, dès la température ambiante, par perte successive de mercure en conduisant finalement à un di(hexaphényl-1,2,3 trigermyl-1,2,3 mercure) stable à l'état cristallisé (F 124°C) qui a pu être isolé et caractérisé notamment par spectrographie de masse (cf. partie expérimentale) et par voie chimique (clivage par le dibromoéthane et réduction de l'hexaphényl-1,2,3 dibromo-1,3 trigermane obtenu, par LiAlH_4 à 0°C dans l'éther) (cf. Schéma 3).



SCHEMA 3

Cette méthode permet donc d'obtenir transitoirement les organogermylènes R_2Ge ou $\text{RR}'\text{Ge}$. Mais ces derniers très instables se polycondensent très rapidement dans le milieu réactionnel et doivent être piégés in-situ.

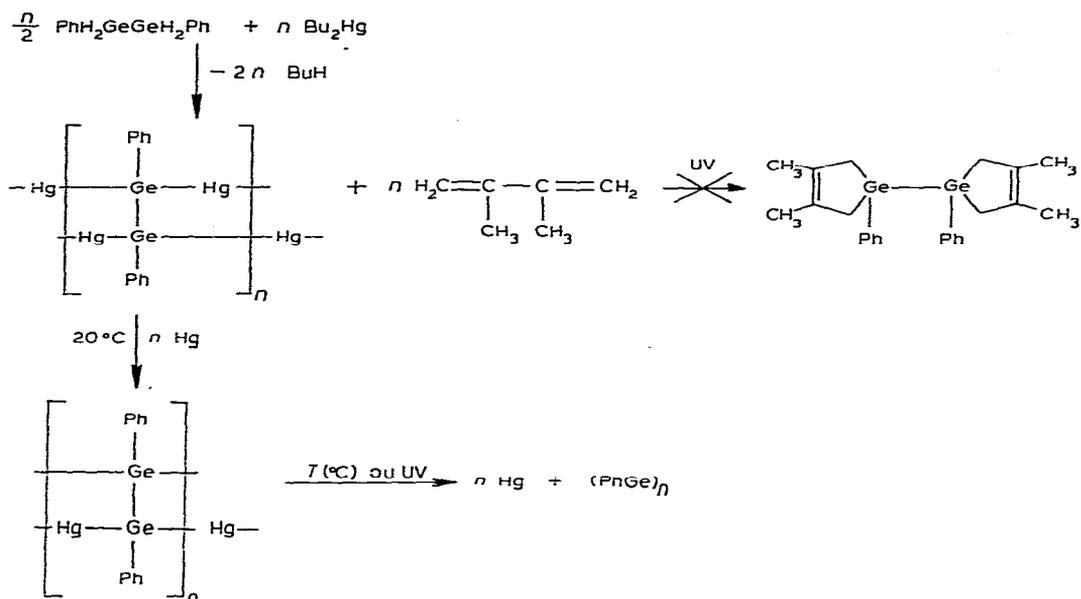
Ainsi la photolyse du poly[phényl(phényldiméthylgermyl)germyl]mercure $[(\text{PhMe}_2\text{Ge})\text{Ge}(\text{Ph})\text{Hg}]_n$ en présence de diméthylbutadiène conduit au germa-cyclopentène correspondant avec un rendement de 26% [16].



Par contre l'irradiation sous UV du germylmercure $(\text{Ph}_2\text{Ge}_2\text{Hg}_2)_n$, obtenu de façon transitoire dans l'action du diphenyl-1,2 digermane sur Bu_2Hg en présence de diméthylbutadiène ne nous a pas permis de caractériser l' α -digermylène $\text{Ph}\ddot{\text{C}}\text{e} - \ddot{\text{C}}\text{ePh}$ attendu (cf. Schéma 4). Ceci est vraisemblablement dû à une non simultanéité du clivage des 4 liaisons germanium—mercure, qui peut expliquer par contre la formation prépondérante de polygermanes.

Poly(phénylgermylmercure) $(\text{Ph}_2\text{Ge}_2\text{Hg}_3)_n$

Le polyphénylgermylmercure $(\text{Ph}_2\text{Ge}_2\text{Hg}_3)_n$ formé dans l'action du phénylgermane sur le dibutylmercure peut constituer d'une façon analogue une source de phénylgermyne, espèce monovalente du germanium, postulée dès 1960 par Metlesics et Zeiss [21] dans l'action du potassium sur le phényltrichlorogermane



SCHEMA 4

et Glockling et Hooton en 1963 dans l'action du phényllithium sur GeI_2 [22].

Ce poly(phénylgermylmercure) $(\text{Ph}_2\text{Ge}_2\text{Hg}_3)_n$ présente en effet une très grande instabilité à température ambiante et se dégrade partiellement dès sa formation par perte progressive de mercure. Il a pu être cependant isolé par filtration à 0°C et caractérisé par halogénéation au moyen du dibromoéthane. Il conduit lentement, à température ambiante ou par thermolyse, au poly(phénylgermane) caractérisé par action du brome suivant la méthode de Metlesics et Zeiss [21] (cf. Schéma 5).

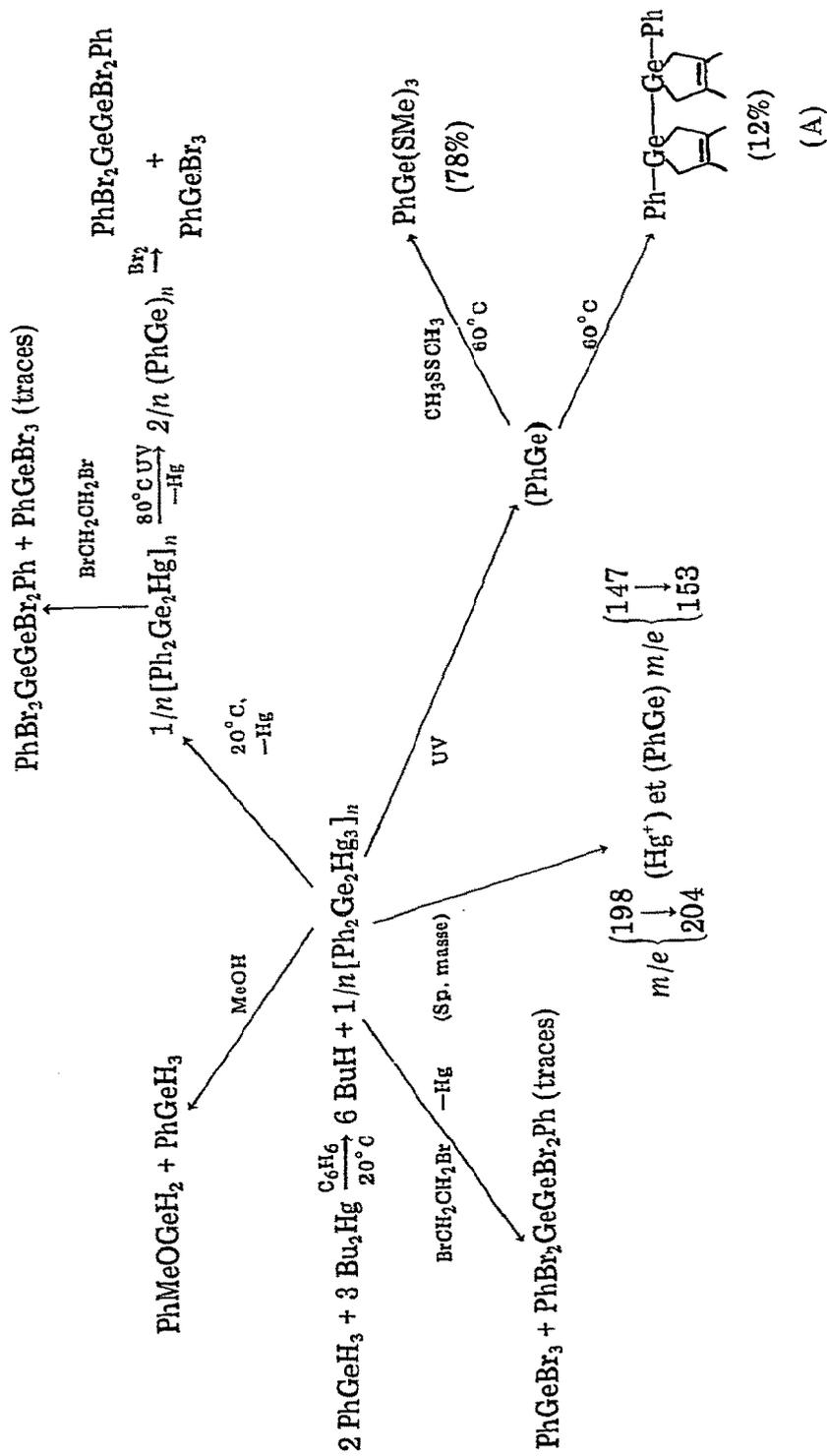
Sa photolyse sous UV provoque la formation très rapide de mercure et le phénylgermyne formé transitoirement a pu être caractérisé à partir de son produit d'insertion sur le diméthylsulfure, de son produit de cycloaddition et duplication sur le diméthylbutadiène ainsi que par spectrographie de masse (cf. Schéma 5).

Dans la réaction avec le diméthylsulfure, on ne peut exclure totalement la possibilité d'un clivage direct de la liaison germanium—mercure par CH_3SSCH_3 . Cependant, d'une part, ces réactions ont été observées généralement à plus haute température [23] et d'autre part dans le cas des germylmercures précurseurs de germylènes, nous avons pu mettre en évidence la formation préalable des germylènes et leur condensation sur le diméthylsulfure avec formation de $\text{R}_2\text{Ge}(\text{SMe})_2$ [20].

Dans la formation du digermane A le passage par le bigermylène $\text{Ph}\ddot{\text{G}}\text{e}-\ddot{\text{G}}\text{ePh}$, issu de la duplication initiale du phénylgermyne intermédiaire est également vraisemblable.

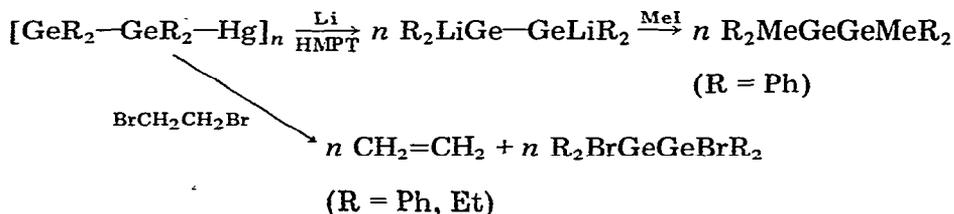
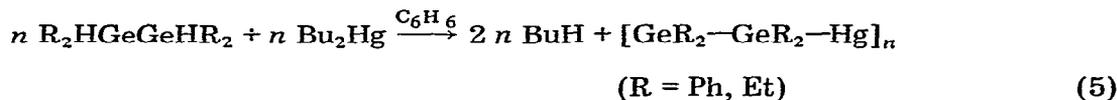
Poly(tétraphényl- ou alcoyl-1,1,2,2 digermylmercure) $(\text{R}_4\text{Ge}_2\text{Hg})_n$

Les poly(tétraphényl- ou alcoyl-1,1,2,2 digermylmercure) $(\text{R}_4\text{Ge}_2\text{Hg})_n$ sont

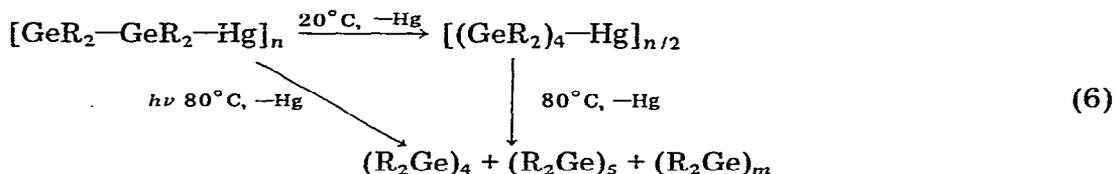


SCHEMA 5

formés dans l'action des hydrodigermanes correspondants sur le dibutylmercure. Thermiquement peu stables comme la plupart des dérivés à liaison $\equiv\text{Ge}-\text{Hg}-$ (cf. précédemment), leur structure a pu être cependant étudiée à partir des produits de clivage de leur liaison germanium—mercure par le lithium [24] ou le dibromoéthane (éq. 5).

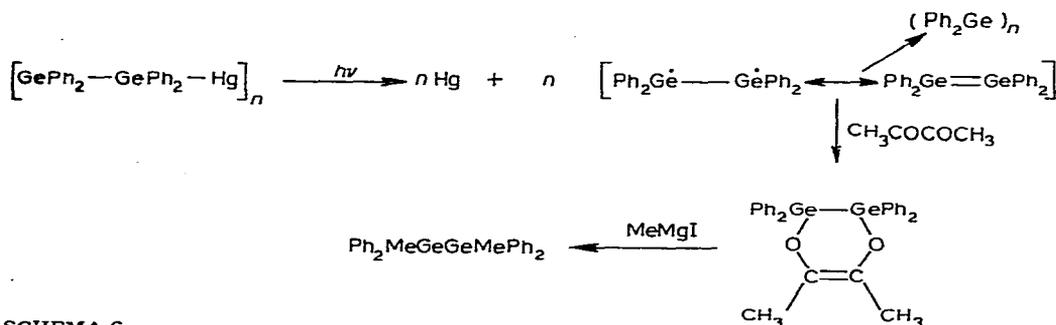


Leur décomposition (lente à température ambiante) par perte de mercure conduit notamment dans le cas du dérivé phénylé à un octaphényl-1,1,2,2,3,3,4,4 tétragermyl-1,2,3,4 mercure cristallisé, plus stable, qui se décompose cependant par thermolyse en divers cyclopolygermanes (éq. 6).



Nous avons observé que la photolyse de ces polygermylmercures conduit par coupure de leurs liaisons $\equiv\text{Ge}-\text{Hg}-$ à un mélange de cyclopolygermanes. Le biradical germanié, formé intermédiairement au cours de la photolyse, forme limite du dérivé à double liaison $\text{>Ge=Ge}<$ correspondant, a pu être partiellement piégé sur le diacétyl.

La digerma-2,3 dioxolinne formée a été isolée et caractérisée par spectroscopie IR et de RMN ainsi que par voie chimique. L'alcoylation des liaisons germanium—oxygène par l'iodure de méthylmagnésium conduit au tétraphényl-1,1,2,2 diméthyl-1,2 digermane [24] (Schéma 6).



SCHEMA 6

Il convient toutefois de souligner la formation prépondérante de polymères $(\text{Ph}_2\text{Ge})_n$, cela semble lié à la durée de vie extrêmement brève de ces intermédiaires.

Signalons simultanément à ces travaux [24] le piégeage sur le diacétyle des radicaux $\text{Me}_3\text{Si}^\cdot$ formés dans la décomposition de $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ [25].

La réaction de cycloaddition de bigermylradicaux $\text{R}_2\text{Ge}-\text{GeR}_2$ sur le diméthylbutadiène a été observée, bien qu'avec un faible rendement (5%), dans le cas où $\text{R} = \text{Et}$ [26] mais n'a pu être mise en évidence lorsque $\text{R} = \text{Ph}$.

Partie expérimentale

Les composés décrits dans ce mémoire ont été caractérisés à l'aide des techniques et analyses usuelles: CPV (Aerograph 1400 SE 30 et DEGS, références internes Et_4Ge , Bu_4Ge ou Ph_4Ge ; RMN (EM 360 A et T 60 Varian); IR (Perkin-Elmer 457, film liquide, suspension dans le Nujol ou solution solide dans KBr). Les analyses élémentaires ont été réalisées par le Service Central de Microanalyse du CNRS. Les spectres de RPE ont été obtenus à partir d'un appareil Varian E 104 dans le laboratoire du Professeur Lappert à l'Université du Sussex (G.B.). Les points de fusion ont été mesurés à l'aide d'un Microscope à platine chauffante Reichert. Les irradiations en lumière UV ont été réalisées dans un ballon de quartz placé à 30 cm d'une lampe Hanau type Q 81 (répartition spectrale 248—436 m μ à flux d'émission maximal (4.2 W) pour la longueur d'onde 366 m μ). Les spectres de masse ont été réalisés sur un appareil Varian MAT 311A.

Germylemercure $(\text{R}_3\text{Ge})_2\text{Hg}$

A l'hydrogermane (10 mmol) en solution dans 10 cm³ de C_6H_6 sont ajoutés

TABLEAU 2

LES DIVERS GERMYLEMERCURES PREPARES ET LEURS ANALYSES ELEMENTAIRES

Produits	F °C	Analyses ^c (Trouvé (calc.) (%))			Rdt. (%)
		C	H	Halogène	
$(\text{Ph}_2\text{FGe})_2\text{Hg}$	117—119 ^a	39.79 (41.61)	3.18 (2.91)	6.43 (5.49)	82
$(\text{Ph}_2\text{ClGe})_2\text{Hg}$	117—119	39.40 (39.20)	4.10 (4.11)	9.77 (9.64)	83
$(\text{Ph}_2\text{BrGe})_2\text{Hg}$	164—167 ^a	36.00 (35.40)	2.78 (2.48)	20.08 (19.65)	77
$(\text{Ph}_2\text{IGe})_2\text{Hg}$	207—208	31.61 (31.74)	2.23 (2.22)	27.53 (27.97)	89
$(\text{PhF}_2\text{Ge})_2\text{Hg}$	150 ^a	24.50 (25.02)	1.91 (1.75)	12.82 (13.19)	38
$(\text{PhCl}_2\text{Ge})_2\text{Hg}$	135—137	22.35 (22.45)	1.59 (1.57)	22.02 (22.09)	84
$(\text{PhBr}_2\text{Ge})_2\text{Hg}$	120—122	17.76 (17.58)	1.46 (1.23)	38.95 (39.02)	87
$(\text{PhI}_2\text{Ge})_2\text{Hg}$	180—190 ^b	13.96 (14.40)	1.10 (1.07)	49.28 (50.76)	27

^a Avec décomposition partielle. ^b Avec décomposition totale. ^c Les écarts observés dans les analyses (calc./tr.) s'expliquent par la faible stabilité des germylemercure qui évoluent dans le temps et à la lumière.

TABLEAU 3

LES DIGERMANES OBTENUS PAR THERMOLYSE LEUR POINTS D'EBULLITION OU FUSION ET LEUR ANALYSES ELEMENTAIRES

Digermanes	Eb. (°C/mmHg) ou F (°C)	Analyses Trouvé (calc.) (%)			Rdt. (%)
		C	H	Hologène	
Ph ₂ FGeGeFPh ₂	190/3 × 10 ⁻²	59.04 (58.63)	4.34 (4.10)	7.84 (7.73)	71
Ph ₂ ClGeGeClPh ₂	135–136	conforme à la littérature [27]			94
Ph ₂ BrGeGeBrPh ₂	170–172	conforme à la littérature [27]			80
Ph ₂ IGeGeIPh ₂	214–216	40.95 (40.76)	2.91 (2.85)	35.79 (35.90)	69
PhCl ₂ GeGeCl ₂ Ph	97–98	conforme à la littérature [27]			60
PhBr ₂ GeGeBr ₂ Ph	112–114	conforme à la littérature [27]			85
Et ₂ ClGeGeClEt ₂	130–132/16	conforme à la littérature [28]			85
PhMeClGeGeClMePh ^a	74–75	41.72 (42.01)	4.07 (3.99)	17.31 (17.71)	87

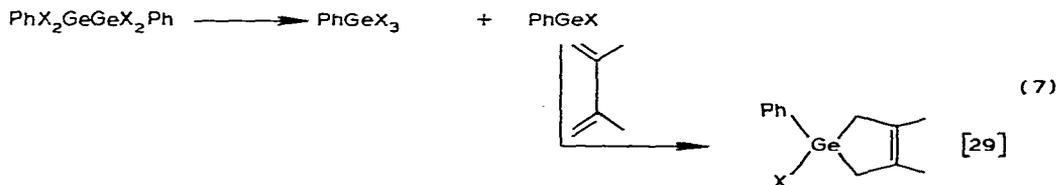
^a RMN (ppm): δ (Me): 0.82 et 0.92(s) (C₆D₆).

sous N₂ (5 mmol) de Bu₂Hg. Le mélange est abandonné sous agitation magnétique et à l'abri de la lumière 12 h à 20°C. Le dégagement de butane est progressif. La cristallisation du gerylmercure est rendue quasi quantitative par dilution au pentane. Il est isolé par filtration sous N₂. Les divers gerylmercures ainsi préparés sont regroupés dans le Tableau 2.

Thermolyse

Le gerylmercure est mis en suspension dans le benzène anhydre (20 cm³ pour 3.0 mmol) et porté au reflux du solvant, sous agitation, jusqu'à complète dissolution et précipitation du mercure métallique (≈ 100%). Le reflux est poursuivi 1 h, puis la solution surnageante séparée à chaud à l'aide d'une seringue. Le benzène est alors distillée sous vide partiel et le résidu obtenu recristallisé dans le système toluène/pentane. Les digermanes ainsi obtenus sont rassemblés dans le Tableau 3.

Les digermanes PhF₂GeGeF₂Ph et PhI₂GeGeI₂Ph se décomposent dès leur formation lors de la thermolyse du gerylmercure avec formation de trihalogénophénylgermane et de phénylhalogénogerylène (éq. 7).



Alcoololyse

(PhCl₂Ge)₂Hg (0.64 g, 1 mmol) est mis en suspension sous agitation magnétique dans un mélange de 1 cm³ de C₆D₆ et 1 cm³ de i-PrOH jusqu'à complète dissolution. Il y a précipitation quantitative de Hg métallique pesé après lavage à l'éther et séchage sous 10 mmHg 0.21 g (≈ 100%). La solution benzénique

analysée par CPV et RMN est formée de PhCl_2GeH (50%) et $\text{PhCl}_2\text{GeO-i-Pr}$ (50%) [30].

Bromation

A 3.27 g de $(\text{Ph}_2\text{BrGe})_2\text{Hg}$ (4.0 mmol) en suspension dans 5 cm³ de C_6H_6 sont ajoutés 2 cm³ de dibromo-1,2 éthane. La réaction est immédiate et conduit à une précipitation de Hg métallique (~100%) accompagnée d'un dégagement gazeux d'éthylène. Par distillation (150°C/0.5 mmHg) 2.81 g de Ph_2GeBr_2 sont obtenus (Rdt. 91%).

De façon analogue 2.12 g de $(\text{PhBr}_2\text{Ge})_2\text{Hg}$ (2.6 mmol) conduisent à 1.47 g de PhGeBr_3 (Eb. 48°C/2 × 10⁻³ mmHg) (Rdt. 72%).

Photolyse

La photolyse des bis(germyl) mercure ($\equiv\text{Ge}$)₂Hg en présence de nitron dans la cavité d'un spectromètre RPE conduit à des radicaux nitroxydes α-germaniés dont les caractéristiques sont rassemblées dans la partie théorique.

La photolyse de 4.02 g de $(\text{PhCl}_2\text{Ge})_2\text{Hg}$ (6.2 mmol) en suspension dans un mélange de 5 cm³ de C_6H_6 et de 5 cm³ d'hexène sous UV à 60°C durant 3 h conduit à une précipitation quantitative de mercure et à une solution surnageante, séparée à l'aide d'une seringue. Sa distillation sous pression réduite conduit à un résidu qui, repris par 5 cm³ de pentane à 0°C, laisse précipiter 0.86 g de $\text{PhCl}_2\text{GeGeCl}_2\text{Ph}$ (F 102–103°C). Le filtrat est à nouveau concentré sous pression réduite à 0°C et laisse reprécipiter 0.70 g de $\text{PhCl}_2\text{GeGeCl}_2\text{Ph}$ (F 96–98°C) (Rdt. 57%). Le résidu liquide est alors distillé: 0.40 g de PhGeCl_3 sont recueillis à 100–110°C/12 mmHg et 0.57 g d'un mélange de composition suivante est obtenu à 140–170°C sous 10 mmHg: PhGeCl_3 , 28%; $\text{PhCl}_2\text{GeC}_6\text{H}_{13}$, 61% [31] (% relatifs) (CPV), Ph_2GeCl_2 , 9%; $\text{PhClGe}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$, 7% [30]. Un résidu indistillable ($(\text{PhClGe})_n$ vraisemblablement) reste au fond du ballon.

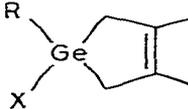
Le phényltrichlorogermane et les polymères $(\text{PhGeCl})_n$ proviennent de la décomposition thermique du digermane $(\text{PhCl}_2\text{Ge})_2$ résiduel lors de la distillation. Le rendement en $\text{PhCl}_2\text{GeGeCl}_2\text{Ph}$ est donc approximativement de 80% et la proportion des divers produits formés de: $\text{PhCl}_2\text{GeC}_6\text{H}_{13}$ (12%): $\text{PhCl}_2\text{-GeGeCl}_2\text{Ph}$ (80%) $\text{PhClGe}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$ + Produits non identifiés (≈8%).

Polygermyl et silylmercure $(\text{R}_2\text{GeHg})_n(\text{RXGeHg})_n(\text{RXSiHg})_n$

Synthèse de germylènes RGeX . Les polygermylmercure $(\text{RXGeHg})_n$ ont été préparés à partir de l'hydrogermane RXGeH_2 correspondant selon la méthode suivante: A 10 mmol de RXGeH_2 en solution dans 5 cm³ de C_6H_6 sont ajoutés 3.15 g de Bu_2Hg (10.1 mmol). La réaction suivie en RMN montre la disparition progressive, à température ambiante, du produit de départ mais aucune trace appréciable de digermane $(\text{RXHGe})_2$ n'est décelée. La réaction est totale après 48 h et conduit à une solution de germylène RXGe surnageant au-dessus de 1.91 g de mercure (95%). A cette solution est ajouté 1 cm³ de diméthylbutadiène et le mélange est chauffé en tube scellé 2 h à 100°C. Il y a à nouveau formation de mercure due à la décomposition thermique de polygermylmercure résiduel. La solution surnageante est distillée conduisant au germacyclopentène $\text{RXGeC}_6\text{H}_{10}$. Seul $\text{MesClGeC}_6\text{H}_{10}$ a été isolé par précipitation au pentane à -30°C. Les résultats sont consignés dans le Tableau 4.

TABLEAU 4

CARACTERISTIQUES ET RENDEMENTS DES GERMACYCLOPENTENES OBTENUS

		Rdt. (%)					
R = Ph, X = F	Voir réf. 29	68					
R = Ph, X = Cl	Voir réf. 29	88					
R = Ph, X = Br	Voir réf. 29	71					
R = Mes, X = Cl	F = 86°C, RMN (C ₆ D ₆) (ppm) <table border="0" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr> <td rowspan="4" style="font-size: 3em; vertical-align: middle;">{</td> <td>δ(CH₂): 2.07 (s);</td> </tr> <tr> <td>δ(p-CH₃): 2.07 (s);</td> </tr> <tr> <td>δ(o-CH₃): 2.30 (s);</td> </tr> <tr> <td>δ(CH₃): 1.63 (s);</td> </tr> </table>	{	δ(CH ₂): 2.07 (s);	δ(p-CH ₃): 2.07 (s);	δ(o-CH ₃): 2.30 (s);	δ(CH ₃): 1.63 (s);	57
{	δ(CH ₂): 2.07 (s);						
	δ(p-CH ₃): 2.07 (s);						
	δ(o-CH ₃): 2.30 (s);						
	δ(CH ₃): 1.63 (s);						

La même solution, chauffée à 100°C pendant 3 h en présence de CH₃SSCH₃ conduit à 53% de PhClGe(SMe)₂ caractérisée par CPV [20].

La même réaction est réalisée à partir de PhClSiH₂ 2.40 g (16.8 mmol) et 6.34 g (20.2 mmol) de Bu₂Hg. Le mélange est chauffé à 130°C jusqu'à disparition de PhClSiH₂. L'analyse du mélange par CPV et RMN montre la formation de PhBuClSiH δ(Si-H) 5.35 ppm (t) (58%) et (PhClSiH)₂ δ(SiH) 5.83 ppm (s) (10%) [32].

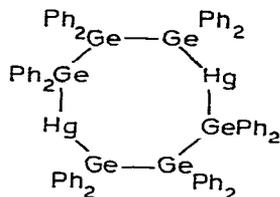
La même mélange est chauffé en tube scellé à 80°C en présence de 2 cm³ de CH₃SSCH₃. L'analyse du produit réactionnel par CPV par comparaison à un échantillon de PhClSi(SMe)₂ et une référence interne Ph₃GeMe, montre la formation de 12% de PhClSi(SMe)₂. Un échantillon authentique de PhClSi(SMe)₂ a été obtenu par action de PhClSiH₂ sur CH₃SSCH₃ en excès à 80°C pendant 6 h (Rdt.: 77%). Eb.: 138°C/12 mmHg, δ(SMe) 2.30 ppm (s) (C₆D₆).

Synthèse de germylènes R₂Ge et polygermanes. Un mélange de 4.60 g (20.1 mmol) de Ph₂GeH₂ et 6.30 g de Bu₂Hg (20.2 mmol) en solution dans 20 cm³ de C₆H₆ anhydre est abandonné sous argon et agitation magnétique (tube de Schlenk) à 20°C à l'obscurité. La réaction est suivie par RMN. On note la disparition progressive de Ph₂GeH₂ (80% au bout de 16 h). Une petite fraction du mélange réactionnel 1 cm³ (solution orangée) est alors prélevée et additionnée de 0.5 cm³ de BrCH₂CH₂Br. Il y a dégagement immédiat d'éthylène et précipitation de mercure. L'analyse par CPV montre la formation quasi exclusive de Ph₂GeBr₂. Après 36 h à 20°C le mélange réactionnel a laissé déposer 1.49 g de mercure métal soit environ 1/3 de la quantité initiale (7.4 m-atome-gramme). 1 cm³ de la solution orangée est alors prélevée et additionnée à nouveau de BrCH₂CH₂Br suivant la méthode précédente. L'analyse par CPV montre la formation de Ph₂GeBr₂ et la solution laisse précipiter par évaporation du solvant Ph₂BrGeGeBrPh₂ (F 170°C). 1 cm³ de mélange réactionnel est alors méthylé par MeMgI dans l'éther puis analysé par CPV: Ph₂GeMe₂ (60%), Ph₂MeGeGeMePh₂ (40%) [33]. Après 72 h à température ambiante le mélange réactionnel a laissé précipiter (compte tenu des 3 prélèvements de 1 cm³) environ 2/3 du mercure initial et cette quantité n'augmente pas de façon sensible après une semaine dans les mêmes conditions.

La solution surnageante est alors concentrée sous pression partielle puis reprise par 20 cm³ de pentane et laisse précipiter un solide cristallin jaune clair

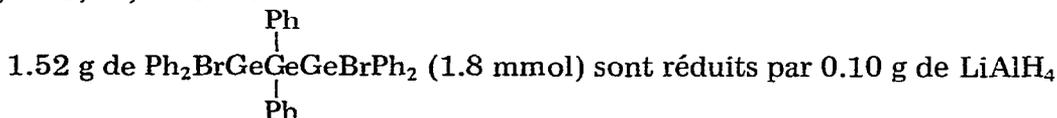
(F 122–124°C, 4.23 g, Rdt. 75%). Analyse: Trouvé: C, 49.45; H, 3.62. $C_{36}H_{30}Ge_3Hg$ calc.: C, 49.07; H, 3.43%. Spectrographie de masse Hg^+ $m/e = 198-204$, $(Ph_2Ge)_3$ $m/e = 672-690$, $(Ph_2Ge)_2GePh$ $m/e = 595-613$, $(Ph_2Ge)_2Ge$ $m/e = 518-536$, $(Ph_2Ge)Ge$ $m/e = 294-306$, Ph_2Ge $m/e = 224-230$, $PhGe$ $m/e = 147-153$. Masse moléculaire (cryométrie C_6H_6): Trouvé: 1527; Théorique $(881.4)_n$.

Il faut signaler qu'une légère précipitation de mercure au cours de la mesure du $\Delta\theta$ due à une décomposition partielle du produit en solution ($\leq 5\%$) rend cette mesure approximative par défaut. Il semble donc que l'on puisse conclure à un dimère $(Ph_2Ge)_6Hg_2$ de masse réelle 1762.8.



Clivage par $BrCH_2CH_2Br$

A 3 g de $(Ph_2Ge)_6Hg_2$ (1.7 mmol) en solution dans 10 cm³ d'éther sont ajoutés sous N_2 (3.4 mmol) de $BrCH_2CH_2Br$ (0.60 g). Il y a formation de Hg, dégagement d'éthylène puis précipitation de 0.35 g de $Ph_2BrGeGeBrPh_2$ (F 172°C, Rdt. 10%). La solution étherée est concentrée sous pression partielle et laisse précipiter 1.75 g de $Ph_2BrGeGePh_2GeBrPh_2$ (F 132°C, Rdt. 61%). Ce trigermine a pu être recristallisé dans le système éther/pentane, F 129–130°C. Analyse. Trouvé: C, 51.26; H, 3.61; Br, 19.23. $C_{36}H_{30}Ge_3Br_2$ calc. C, 51.45; H, 3.60; Br, 19.04%.



dans l'éther à 0°C. Après hydrolyse, séchage sur $CaCl_2$ concentration et précipitation dans le méthanol, 0.67 g de $Ph_2HGeGePh_2GeHPh_2$ solide blanc (F 95–96°C) sont recueillis (Rdt. 62%). RMN: $\delta(Ge-H)$ 5.70 ppm (s) (C_6D_6); IR: $\nu(Ge-H)$ 2035 cm⁻¹.

Thermolyse et photolyse

0.51 g de $(Ph_2Ge)_6Hg_2$ (0.29 mmol) en solution dans 5 cm³ de C_6H_6 anhydre sont portés au reflux du benzène et irradiés 12 h sous UV. La solution est diluée au pentane et laisse précipiter après 12 h à -30°C 0.27 g de produit blanc cristallisé F 110–112°C ne présentant en RMN que des signaux phényl. Analyse: C, 62.82; H, 4.48. $C_{12}H_{10}Ge$ calc. C, 63.69; H, 4.46% et correspondant à $(Ph_2Ge)_n$.

Poly(phénylgermyl)mercure $(Ph_2Ge_2Hg_3)_n$

2.70 g de $PhGeH_3$ (17.6 mmol) et 5.61 g de Bu_2Hg (17.7 mmol) en solution dans 50 cm³ de C_6H_6 anhydre sont mélangés lentement à 0°C. On note la précipitation graduelle d'un produit jaune clair et la formation de traces de mercure métallique. La réaction est suivie par RMN jusqu'à quasi complète disparition

du signal $\delta(\text{GeH})$ 4.20 ppm (s). La suspension de solide jaune est alors séparée, du mercure formé, à la seringue puis filtrée rapidement à 0°C (filtre thermostaté) sous argon. Le produit jaune obtenu présente une très faible stabilité à température ambiante. Il est lavé 2 fois au pentane à 0°C et analysé rapidement. Décomposition avec précipitation de Hg dès la température ambiante. IR: absence de $\nu(\text{GeH})$ et très faible $\nu(\text{GeOGe})$ à 850 cm^{-1} . Spectrographie de masse: Hg^+ , $m/e = 198\text{--}204$; PhGe , $m/e = 147\text{--}153$; Ph_2Ge , $m/e = 224\text{--}230$.

Alcoololyse

$(\text{Ph}_2\text{Ge}_2\text{Hg}_3)_n$ (0.21 g) est ajouté à 0.5 cm^3 d'une solution à 10% de méthanol dans C_6D_6 . Il y a précipitation immédiate de mercure métallique. La solution surnageante est analysée par RMN. $\delta(\text{GeH})$ 4.20 ppm (s) PhGeH_3 ; $\delta(\text{GeH})$ 5.62 ppm (s) PhMeOGeH_2 .

Bromation par $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$

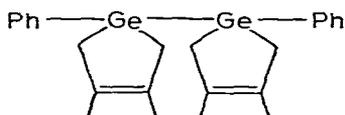
$(\text{Ph}_2\text{Ge}_2\text{Hg}_3)_n$ (0.27 g) est ajouté à 0.22 g de $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ (1.2 mmol) en solution dans 1 cm^3 de C_6H_6 . Il y a dégagement immédiat d'éthylène et précipitation de Hg. Le mélange réactionnel est alors alcoylé par MeMgI dans l'éther, hydrolysé et la solution étherée analysée par CPV. PhGeMe_3 (méthylation de PhGeBr_3) 94% (% relatifs); $\text{PhMe}_2\text{GeGeMe}_2\text{Ph}$ (méthylation de $\text{PhBr}_2\text{GeGeBr}_2\text{Ph}$) 6% [33].

Action de CH_3SSCH_3

A 0.64 g de $(\text{Ph}_2\text{Ge}_2\text{Hg}_3)_n$ sont ajoutés 1 cm^3 de C_6H_6 et 0.5 cm^3 de CH_3SSCH_3 . Le mélange est irradié sous UV à 80°C pendant 12 h. Il y a précipitation de mercure métallique. La solution surnageante est analysée par CPV par comparaison à un échantillon de $\text{PhGe}(\text{SMe})_3$ pur et une référence interne de Bu_4Ge . On observe la formation quasi exclusive de $\text{PhGe}(\text{SMe})_3$ (Rdt. 78%) [31].

Action de $(\text{Ph}_2\text{Ge}_2\text{Hg}_3)_n$ sur le diméthylbutadiène

A 0.47 g de $(\text{Ph}_2\text{Ge}_2\text{Hg}_3)_n$ sont ajoutés 1 cm^3 de C_6D_6 et 0.5 cm^3 de diméthylbutadiène. Le mélange est irradié sous UV à 80°C pendant 12 h puis analysé en CPV et RMN par comparaison à un échantillon de produit B pur préparé (Rdt. 12%). Un échantillon pur de ce même produit a été obtenu par action de



(B)

$\text{PhClGeC}_6\text{H}_{10}$ (16.20 g, 61 mmol) sur 45 mmol d'amalgame Mg/Hg solvant THF, 20°C, 5 jours; conduisant à 8.39 g de B (Rdt. 60%) [34]. Eb. $205^\circ\text{C}/3 \times 10^{-2}$; F 102°C ; $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1646 cm^{-1} solution solide; $\delta(\text{CH}_3)$ 1.76 (s), $\delta(\text{CH}_2)$ 1.97 (s) (C_6D_6).

Thermolyse

Le polyphénylgermylmercure $(\text{Ph}_2\text{Ge}_2\text{Hg}_3)_n$ à l'état solide se décompose

rapidement dès la température ambiante (et plus rapidement en solution) en conduisant à un intermédiaire brun clair dont la formation correspond à une perte d'environ 2 Hg par la molécule initiale; ce dernier produit, contrairement au dérivé initial jaune, donne après bromation par $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ et méthylation par MeMgI (cf. précédemment) PhGeMe_3 (11%) et $\text{PhMe}_2\text{GeGeMe}_2\text{Ph}$ (89%) [33].

Chauffé au reflux du benzène sous irradiation UV pendant 4 h il perd également du mercure qui est alors récupéré quasi quantitativement par rapport à la quantité initiale de Bu_2Hg . La concentration de la solution surnageante donne un produit translucide visqueux qui ne donne aucune réaction avec le dibromo-1,2 éthane. Cependant il réagit à 50°C avec une solution de brome à 2% dans le bromobenzène et conduit à un mélange de PhGeBr_3 ($\approx 15\%$) et $\text{PhBr}_2\text{GeGeBr}_2\text{Ph}$ (85%) dosés après méthylation de leurs liaisons GeBr par MeMgI (cf. précédemment).

Poly(tétraphényl ou alcoyl-1,1,2,2 digermyle mercure) ($\text{R}_4\text{Ge}_2\text{Hg}$)_n

Les poly(tétraphényl ou éthyl-1,1,2,2 digermylemercure) ($\text{R}_4\text{Ge}_2\text{Hg}$)_n sont formés comme les polyphénylgermylmercure (R_2GeHg)_n dans l'action, suivant la même méthode expérimentale, des hydrodigermanes correspondants sur le dibutylmercure. Peu stables ils ont pu être caractérisés in situ par clivage de leurs liaisons Ge-Hg par $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ (cf. précédemment) avec formation respective de $\text{Ph}_2\text{BrGeGeBrPh}_2$ et $\text{Et}_2\text{BrGeGeBrEt}_2$. La décomposition progressive par perte de Hg à la température ambiante de $(\text{Ph}_4\text{Ge}_2\text{Hg})_n$ conduit au polyoctaphényl-1,1,2,2,3,3,4,4 tétragermyl-1,2,3,4 mercure: $[(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Hg}]_n$ cristallisé, jaune, (Rdt. 87%, F 125°C). Analyse: Trouvé: C, 52.02; H, 3.70. $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{Ge}_4\text{Hg}$ calc. C, 52.04; H, 3.64%.

Photolyse et thermolyse de $[(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Hg}]_n$

$[(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Hg}]_n$ (0.72 g, F 125°C) est dissous à 80°C dans 2 cm^3 de C_6H_6 anhydre et irradié 1 h sous UV à 80°C . A froid on note la précipitation de fines aiguilles de $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ (F 240°C , 0.17 g, Rdt. 28%). Le filtrat concentré conduit à un solide amorphe $(\text{Ph}_2\text{Ge})_n$. En présence de diméthylbutadiène

aucun changement n'est observé. Dans le cas de $\left[\begin{array}{cc} \text{Et} & \text{Et} \\ | & | \\ \text{Ge} & - & \text{Ge} & - & \text{Hg} \\ | & | \\ \text{Et} & \text{Et} \end{array} \right]_n$ la photolyse à

80°C dans C_6H_6 conduit à un mélange de deux cyclopolymères germanes identifiés en CPV $(\text{Et}_2\text{Ge})_4$ 40% et $(\text{Et}_2\text{Ge})_5$ 60% (% relatifs) des polymères $(\text{Et}_2\text{Ge})_n$ se forment également.

L'action sur un échantillon du mélange réactionnel, de la quantité stoechiométrique de lithium en solution dans le HMPT à 10 g/l est exothermique. Le mélange est ensuite méthylié par l'iodure de méthyle en excès, hydrolysé, extrait à l'éther et concentré. Le résidu est alors dosé en CPV par rapport au diphenylméthane (étalon interne).

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 5.

Obtention d' α -biradicaux

Une solution de 0.92 g de $\text{Ph}_2\text{HGeGeHPh}_2$ (21 mmol) et de 0.64 g de Bu_2Hg

TABLEAU 5
 RESULTATS DE PHOTOLYSE ET THERMOLYSE DE $[(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Hg}]_n$

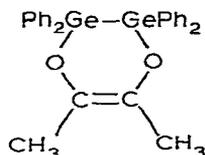
Réactif A	Bu ₂ Hg		Li/HMPT ^a		Dérivés obtenus ^b	Rdt. (%)
	g	mmol	g	mmol		
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{PhGe}-\text{GePh} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	3.15	10	6.61	21	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Me} \\ \quad \\ \text{PhGe}-\text{GePh} \\ \quad \\ \text{Me} \quad \text{Me} \end{array}$	18
$\begin{array}{c} \text{Ph}_2\text{Ge}-\text{GePh}_2 \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	0.47	1	0.32	1	$\begin{array}{c} \text{Ph}_2\text{Ge}-\text{GePh}_2 \\ \quad \\ \text{Me} \quad \text{Me} \end{array}$	65

^a Li/HMPT solution à 10 g/l. ^b Après méthylation par MeI.

(22 mmol) dans 30 cm³ de benzène, est abandonnée pendant 12 h à 25°C sous argon et à l'obscurité. Le diacétyl (0.18 g, 21 mmol) est ensuite ajouté à la solution de couleur orangée obtenue.

Le mélange est irradié pendant 12 h sous agitation. Un précipité blanc cristallin, 0.25 g, insoluble dans le benzène est recueilli. L'évaporation à sec de la solution benzénique conduit à un résidu solide identifié par RMN et analyse pondérale à $(\text{Ph}_2\text{Ge})_n$. Analyse: Trouvé: C, 63.32; H, 4.28. C₁₂H₁₀Ge calc. C, 63.55; H, 4.44%.

Le précipité cristallin a été identifié par ses caractéristiques spectrales et par voie chimique au digerma-dioxoline suivant:



F 231°C, Rdt. 22%, IR: $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1680 cm⁻¹ (solvant CCl₄); $\nu(\text{Ge}(\text{O}-\text{C}))$ 1090 cm⁻¹. RMN: $\delta(\text{CH}_3)$ 1.30 ppm (s) (solvant CCl₄).

Le déplacement chimique du signal méthyle (compris entre un $\delta(\text{CH}_3-\overset{\curvearrowright}{\text{C}}=\text{C})$ et un $\delta(\text{CH}_3-\overset{\curvearrowleft}{\text{C}}=\text{C})$) semble en faveur d'une structure partiellement délocalisée avec participation de l'orbitale π , des orbitales p de l'oxygène et des orbitales $4d$ vacantes des atomes de germanium.

La fréquence relativement élevée de la bande $\nu(\text{C}=\text{C})$ semble confirmer cette hypothèse.

Une telle structure expliquerait également la faible sensibilité des liaisons Ge-O de ce dérivé à l'hydrolyse. Analyse. Trouvé: C, 62.15; H, 4.68. C₂₈H₂₆Ge₂O₂ calc. C, 62.31; H, 4.86%.

Un échantillon de ce dérivé en solution dans le THF, soumis à l'action de MeMgI dans l'éther, conduit après hydrolyse à Ph₂MeGeGeMePh₂ caractérisé en CPV par rapport à un échantillon de produit pur.

Bibliographie

- 1 N.S. Vyazankin, G.A. Razuvaev et O.A. Kruglaya, *Organometal. Chem. Syn.*, 1 (1971) 205 et réf. citées.
- 2 M. Lehnig, F. Werner et W.P. Neumann, *J. Organometal. Chem.*, 97 (1975) 375 et 97 (1975) 389.
- 3 W.P. Neumann et K. Kühlein, *Tetrahedron Lett.*, (1963) 1541.
- 4 W.P. Neumann et F. Werner, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 3904.
- 5 W.P. Neumann et K. Reuter, *J. Organometal. Libr.*, 7 (1979) 229.
- 6 A.K. Hovland, J.F. Schaff et J.P. Olivier, *J. Organometal. Chem.*, 120 (1976) 171.
- 7 S.W. Bennett, C. Eaborn, R.A. Jackson et R. Pearce, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) P17.
- 8 A.G. Beaumont, C. Eaborn et R.A. Jackson, *J. Chem. Soc.*, 9 (1970) 1624.
- 9 S.V. Ponomarev, H.P. Becker, W.P. Neumann et B. Schroeder, *Liebigs Ann. Chem.*, (1975) 1895.
- 10 G.A. Razuvaev, E.N. Gladyshev, P.Ya. Bayushkin, G.A. Abakumov et E.S. Klimov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 12 (1976) 2762.
- 11 A. Hudson, *Electron Spin Reson.*, 3 (1976) 248.
- 12 M.F. Lappert et P.W. Lednor, *Advan. Organometal. Chem.*, 14 (1976) 345.
- 13 G. Avar et W.P. Neumann, *J. Organometal. Chem.*, 131 (1977) 207.
- 14 D.V. Gendin, O.A. Kruglaya, T.I. Vakul'skaya, L.P. Petukhov et N.S. Vyazankin, *Zh. Obshch. Khim.*, 47 (1977) 1427.
- 15 P. Rivière, S. Richelme, M. Rivière-Baudet et J. Satgé, M.J.S. Gynane et M.F. Lappert, *J. Chem. Research (S)*, (1978) 218; (M), (1978) 2801.
- 16 J. Satgé, M. Massol et P. Rivière, *J. Organometal. Chem.*, 56 (1973) 1.
- 17 W.P. Neumann, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 679.
- 18 W.P. Neumann et K. Kühlein, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1 (1965) 683.
- 19 M. Massol, J. Satgé, P. Rivière et J. Barrau, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 599.
- 20 P. Rivière, J. Satgé et A. Castel, *C.R. Acad. Sci. Ser. C*, 281 (1975) 835.
- 21 W. Metlesics et H. Zeiss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 3321.
- 22 F. Glockling et K.A. Hooton, *J. Chem. Soc.*, (1963) 1849.
- 23 E.N. Gladyshev, N.S. Vyazankin, V.S. Andreevichev, A.A. Klimov et G.A. Razuvaev, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) C42.
- 24 P. Rivière, J. Satgé et D. Soula, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C*, 277 (1973) 895.
- 25 G. Neumann et W.P. Neumann, *J. Organometal. Chem.*, 42 (1972) 277.
- 26 P. Mazerolles, M. Joanny et G. Tourrou, *J. Organometal. Chem.*, 60 (1973) C3.
- 27 P. Rivière et J. Satgé, *Synth. Inorg. Metalorg. Chem.*, 2 (1972) 57.
- 28 E.J. Bulten, *Thèse Univ. D'Utrecht*, 1969.
- 29 M. Massol, P. Rivière, J. Barrau et J. Satgé, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C*, 270 (1970) 237.
- 30 P. Rivière, *Thèse Toulouse*, 1971.
- 31 M. Lesbre, P. Mazerolles et J. Satgé, *The Organic Compounds of Germanium*, Wiley—Intersciences, New-York, 1971.
- 32 V. Bazant, *Organosilicon Compounds*, Acad. Press., New-York and London, 1965.
- 33 P. Rivière et J. Satgé, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 3221.
- 34 P. Rivière, A. Castel et J. Satgé, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 5413.