



Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/lrsl19>

Synthese de Germyl Perfluoroalcanes Sulfonates. Quelques Aspects de Leur Reactivite en Tant Qu' Agent de Germylation

M. H. Castany^a, H. Lavyssière^a & G. Dousse^a

^a Laboratoire d'Hétérochimie Fondamentale et Appliquée, UPRES-A5069 du CNRS Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062, Toulouse, France

Published online: 14 Apr 2008.

To cite this article: M. H. Castany, H. Lavyssière & G. Dousse (1998): Synthese de Germyl Perfluoroalcanes Sulfonates. Quelques Aspects de Leur Reactivite en Tant Qu' Agent de Germylation, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 28:5, 781-801

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00945719809349381>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan,

sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

SYNTHESE DE GERMYL PERFLUOROALCANES SULFONATES. QUELQUES ASPECTS DE LEUR REACTIVITE EN TANT QU'AGENT DE GERMYLATION

M. H. Castany*, H. Lavayssière, G. Dousse

Laboratoire d'Hétérochimie Fondamentale et Appliquée, UPRES-A5069 du CNRS
Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse, France.

ABSTRACT

Trifluoromethanesulfonates of germanium(IV) and (II) have been synthesized by reacting triflic acid or silver triflate with several functional organogermenes. Their characterization by ^1H , ^{13}C , ^{19}F NMR, IR and mass spectrometry is described. The reactivity with neutral or charged nucleophiles (protic and aprotic) has also been studied. In the case of neutral nucleophiles, the reaction appeared to be a good method for germylation of enolizable ketones and esters.

INTRODUCTION

Dès l'introduction du groupement triflate OTf (trifluorométhanesulfonate) en chimie organique, est apparu son exceptionnel pouvoir nucléofuge¹. Dans la chimie des éléments du groupe 14, les triflates de l'étain et du silicium ont été largement utilisés comme agent de stannylation et de silylation de nombreuses fonctions organiques²⁻¹⁰.

D'autre part, le fort caractère électroattracteur du groupement triflate confère au métal 14 des propriétés acide de Lewis. Les triflates du Si^{2,11,12} et de Sn¹³ se sont révélés être de bons catalyseurs des réactions d'aldolisation et de Friedel et Craft, importantes réactions de la synthèse organique. Jusqu'à ce jour, la synthèse et la réactivité des triflates du germanium ont été peu étudiées^{7-10,14-18}.

Nous nous proposons de développer leurs méthodes de préparation ainsi que leur utilisation en synthèse organométallique et organique, à la fois en tant qu'agent de germylation de nombreuses fonctions et catalyseurs acide de Lewis.

Dans le présent mémoire, nous décrivons la synthèse de divers triflates germaniés et quelques exemples de leur réactivité avec des nucléophiles chargés ou neutres.

RESULTATS ET DISCUSSION

I. Synthèse

I.1. Synthèse de triflates à germanium tétracoordinné

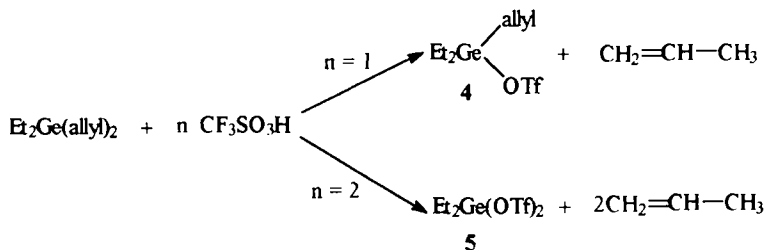
Les triflates du germanium ont été obtenus:

- à partir de l'acide triflique par clivage de la liaison Ge-C d'alkyl ou d'aryl germanes ou de liaisons Ge-hétéroatome (O,S,N,Cl).
- à partir de triflates de métaux 14 par réaction d'échange.
- à partir du triflate d'argent par substitution nucléophile sur des halogénures germaniés.

a) A partir de l'acide triflique

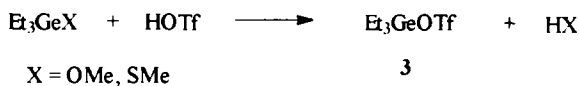
• Clivage sélectif de liaison Ge-X. L'acide triflique a été largement utilisé dans la synthèse des triflates du silicium^{7-10,14,15,19-22,25}, de l'étain^{7,9,23-25} et du plomb^{24,25}. En chimie du germanium, quelques exemples sont décrits tels que Me₃GeOTf^{6,15} **1**, Ph₃GeOTf⁴ **2**, Ph₂Ge(OTf)₂⁷ **10** et Me₂Ge(OTf)₂¹⁵ **16**.

Nous présentons ici, la réactivité de l'acide triflique avec des dérivés di- ou triéthylés du germanium à liaison Ge-X (X = allyl, Cp ou Cl).

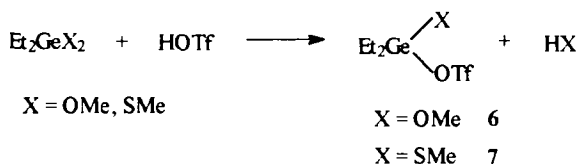


Les dérivés **3**, **4** et **5** ont été obtenus avec d'excellents rendements. Ils se présentent la plupart du temps sous la forme de liquides clairs, facilement distillables, très sensibles à l'humidité ambiante. Ils ont été caractérisés par RMN¹H, ¹³C, spectrométrie de masse et IR. Signalons que dans la synthèse de Et₃GeOTf, les meilleurs précurseurs sont Et₃GeCp et Et₃GeAllyle. Et₃GeCl réagit avec l'acide triflique après 24h à 65°C (Rdt = 70%). Cette faible réactivité est assez inattendue; rappelons en effet que Me₃GeCl réagit à 20°C en quelques minutes avec ce même acide¹⁵.

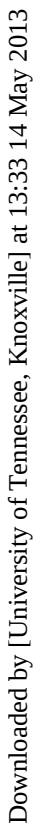
• Clivage de liaison Ge-hétéroatome (O, S, N). L'acide triflique réagit également avec les dérivés germaniés mono- ou difonctionnels oxygénés et soufrés.



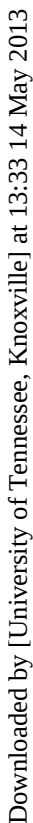
Avec les dérivés difonctionnels, même en présence d'un excès d'acide triflique, seul le produit de monosubstitution est obtenu.



Par contre, dans le cas des dérivés azotés, on observe la mono et la disubstitution.

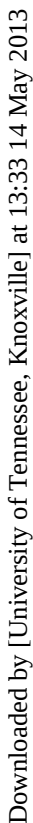


Downloaded by [University of Tennessee, Knoxville] at 13:33 14 May 2013

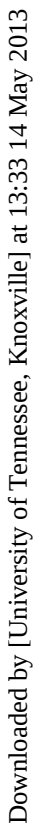


Downloaded by [University of Tennessee, Knoxville] at 13:33 14 May 2013

Downloaded by [University of Tennessee, Knoxville] at 13:33 14 May 2013



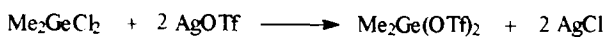
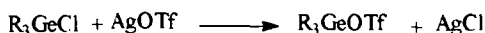
Downloaded by [University of Tennessee, Knoxville] at 13:33 14 May 2013



Downloaded by [University of Tennessee, Knoxville] at 13:33 14 May 2013

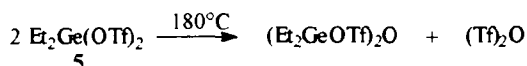
c) A partir du triflate d'argent

Nous avons synthétisé sans difficulté divers triflates germaniés par action des halogénures germaniés correspondants sur le triflate d'argent selon une méthode déjà décrite pour la synthèse de **1**^{8,15}.



16

16 a été déjà obtenu par chauffage prolongé de Me_4Ge avec un excès d'acide triflique¹⁵. Au cours de la synthèse des triflates germaniés, nous avons toujours privilégié les réactions évoluant à basse température afin d'éviter la décomposition thermique des produits formés. En effet, alors que la plupart des monotriflates du germanium se sont avérés être thermiquement stables, les ditriflates sont difficiles à purifier par distillation. Nous avons montré que le ditriflate **5** se thermolysait en oxyde digermanié correspondant après élimination intermoléculaire d'anhydride triflique.

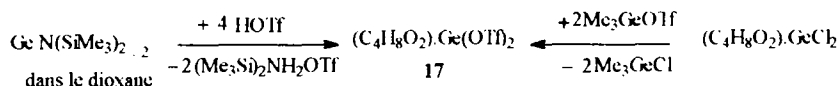


Un comportement similaire a été signalé en série siliciée au cours de la thermolyse du tristriflate de phénylsilicium²⁵.

1.2. Synthèse de triflate à germanium dicoordinné: Germylène ditriflate.

Certaines des méthodes de synthèse précédemment décrites permettent d'accéder au germylène ditriflate à partir du complexe GeCl_2 dioxane ou du germylène de Lappert en solution dans le dioxane. Ce germylène, contrairement au stannylène ditriflate isologue préparé par action de l'acide triflique en excès sur le trichlorométhylétain²⁴ ou sur le dichlorostannylène²⁶, est obtenu complexé avec une

mole de dioxane. Il semble que la complexation de ce germylène à une mole de dioxane soit nécessaire à sa stabilisation.



Ce germylène a été isolé pur sous la forme d'un solide blanc fusible et caractérisé par spectrométrie de masse, RMN¹⁹F, RMN¹³C, analyse et IR.

Le spectre IR de **17** montre un abaissement de l'ordre de 140 cm⁻¹ de la fréquence ν SO₃asym par rapport à celle observée pour les dérivés à germanium(IV) ou étain(IV) (Tableau I). Cette valeur de 1253 cm⁻¹, qui rapproche le germylène **17** de son isologue stannique ou du sel AgOTf, traduit la forte polarité de cette liaison²⁸.

II. Réactivité

Dans cette partie, nous illustrons le caractère de bon nucléofuge du groupe triflate de nos composés qui a conduit à la germylation de nucléophiles protiques (ou non protiques) neutres ou chargés.

a) Réaction d'échange

Dans les paragraphes I.1b et I.2, nous avons décrit l'action de triflates germaniés sur des chlorures germaniés ce qui a conduit par réaction d'échange à de nouveaux triflates **14**, **15**.

b) Action d'organolithiens

La substitution du groupement triflate par des nucléophiles lithiés tel que le méthyllithium¹⁹ ou des germyl-, silyl-^{4,9,14,19,20} et stannylanions^{7,14} a été décrite dans la littérature. Pour notre part, ces réactions nous ont permis, selon la nature du nucléophile utilisé, soit d'alkyler (par exemple sélectivement le ditriflate de diméthylgermanium), soit de fonctionnaliser le dérivé **1**.

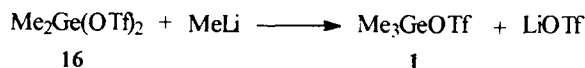
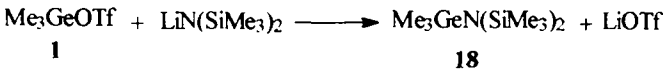


Tableau I

ν (cm^{-1})	AgOTf ²⁷	Sn(OTf) ₂ ^{26,28}	Sn(OTf) ₄ ^{26,28}	Ge(OTf) ₂	Et ₂ Ge(OTf) ₂	Me ₂ Ge(OTf)N(SiMe ₃) ₂
SO ₂ asym	1270	1280	1390	1253	1392	1371
CF ₃	1237	1220	1240	1178	1242	1288

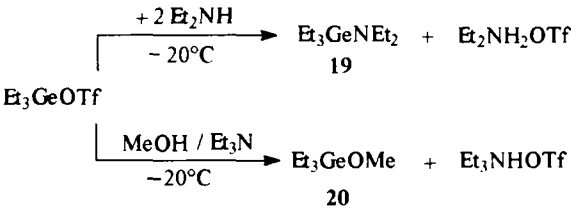


Les dérivés **1** et **18** ont été caractérisés par les techniques physicochimiques habituelles.

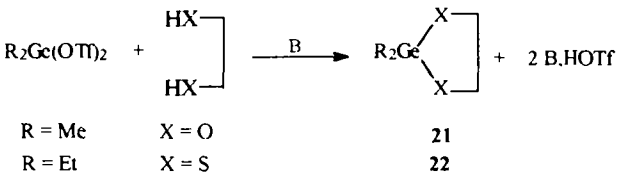
c) Action des alcools, thiols, amines

L'action, à basse température, d'un mélange en quantité stoechiométrique d'alcool, thiol ou amine et de triéthylamine nous a permis de synthétiser les dérivés germaniés O, S et N correspondants avec des rendements voisins de 80%.

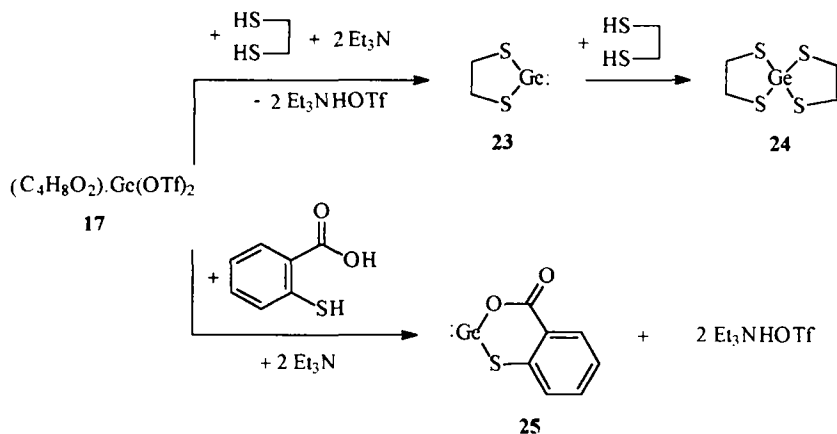
La triéthylamine a été choisie comme base pour ce type de réaction, car le triflate de triéthylammonium, insoluble dans les solvants peu polaires (éther), décante sous forme d'une phase huileuse facile à séparer.



L'action des ditriflates germaniés sur l'éthane dithiol et l'éthane glycol conduit aux dithiolanes et dioxolanes correspondants, identiques à ceux décrits dans la littérature²⁹.

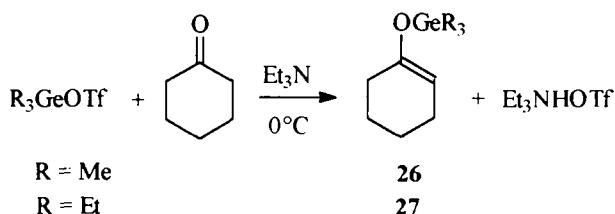


De même, l'action de dérivés fonctionnels tels que l'éthane dithiol et l'acide thiosalicylique sur le germylène **17** a conduit aux germylènes fonctionnels hétérocycliques **24**, **25** déjà préparés par d'autres voies^{29,30}.



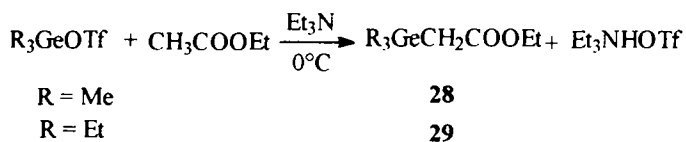
d) Action de réactifs à liaison CH activée: cétones, esters énolisables

L'action des triflates du germanium sur la cyclohexanone à $-20^\circ C$ en présence de Et_3N conduit exclusivement à l'énol O-germanié de configuration E.



Cette réaction est tout à fait comparable à celle observée en série siliciée².

L'acétate d'éthyle réagit également avec les triflates du germanium pour conduire uniquement aux esters C-germaniés.



Par contre en série siliciée, dans les mêmes conditions, seuls des cétones acétals sont observés².

Actuellement, nous développons l'étude mécanistique de la formation d'énols O et C-germaniés par action des triflates du germanium sur d'autres cétones et esters, ainsi que sur des nitriles énoles. Les propriétés nucléophiles des deux types d'énols régioisomères sont également étudiées avec divers électrophiles carbonés saturés (acétals) ou insaturés (aldéhydes, imines).

PARTIE EXPERIMENTALE

Toutes nos réactions ont été effectuées sous atmosphère inerte. Les composés décrits dans ce mémoire ont été caractérisés à l'aide de techniques et méthodes d'analyse usuelles: RMN Bruker AC 80 ($\delta^1\text{H}$ (TMS) et $\delta^{19}\text{F}$ (CF_3COOH)), AC 200 ($\delta^{13}\text{C}$ (TMS)) et spectrométrie de masse: Hewlett Packard 5989 (impact électronique à 70eV); IR FT Perkin-Elmer série 1600 (ν en cm^{-1}). L'analyse élémentaire des composés nouveaux a été effectuée à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse. Tous les solvants utilisés sont distillés: l'éther sur alliage Na/K et le dichlorométhane sur P_2O_5 . L'acide triflique est fraîchement distillé avant utilisation. Les composés organométalliques tels que GeCl_2 dioxane³¹ et $\text{Ge}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ ³² ont été synthétisés.

Synthèse de **1** selon^{8,15} et de **2** selon¹⁴

Pour les dérivés **1** et **2**, nous apportons des caractéristiques physico-chimiques tels que RMN¹H, ¹³C et ¹⁹F non décrites dans la littérature.

1 Eb: 102°C/ 20 mm Hg. Rdt = 92%. RMN¹H (CDCl_3) 0,87 (s, 9H, MeGe). RMN¹³C (CDCl_3) 3,65 (CH_3); 119,01 (CF_3 , q, $^1J_{\text{CF}} = 318$ Hz). RMN¹⁹F (CDCl_3) -2,74. Spectrométrie de masse (IE) m/z (%) 253 (M-Me, 22); 223 (GeOTf, 77); 119 (Me₃Ge, 100); 89 (MeGe, 33); 69 (CF_3 , 88).

2 Sublimation: 145°C/ $2,5 \cdot 10^{-2}$ mm Hg. Rdt = 88%. RMN¹H (CDCl_3) 7,2-7,7 (m, 15H, Har). RMN¹³C (CDCl_3) 118,80 (CF_3 , q, $^1J_{\text{CF}} = 318$ Hz); 129,34; 132,20;

134,80 (CHar), 130,64 (C_{ivar}). RMN¹⁹F (CDCl₃) -2,39. Spectrométrie de masse (IE) m/z (%) 454 (M⁺, 17); 377 (M-Ph, 30); 305 (M-OTf, 44); 247 (Ph₂GeF, 100); 151 (PhGe, 43); 77 (Ph, 68).

Synthèse de 3 à partir de Et₃GeX (X = allyl, Cp, OMe, Cl)

Dans un ballon de 250 mL, à 10,03 g (5.10⁻² mole) de triéthylallylgermane dilué dans 100 mL d'éther, sont ajoutés goutte à goutte, à 0°C, 7,5 g (5.10⁻² mole) d'acide triflique. Après une heure sous agitation à 0°C et retour à température ambiante, l'éther est concentré sous 20 mm Hg et le filtrat distillé. On obtient 1,23 g de dérivé 3 (Rdt = 80%). Eb: 84°C/ 1mm Hg. RMN¹H (CDCl₃) 1-1,5 (m, 15H, EtGe). RMN¹³C (CDCl₃) 6,95 (CH₃), 9,68 (CH₂); 118,80 (CF₃, q, ¹J_{CF} = 317,5 Hz). RMN¹⁹F (CDCl₃) -2,67. IR (ν cm⁻¹) 2976-2886 (CH); 1365 (SO₃); 1242 (CF₃), autres bandes. 1276; 1198; 1160; 1028; 961; 632. Spectrométrie de masse (IE) m/z (%) 281 (M-Et, 100); 161 (Et₃Ge, 24); 69 (CF₃, 1). Analyse C₇H₁₅F₃GeO₃S (306.8) %C (Calc: 27,22; Tr: 27,27), %H (Calc: 4,89; Tr: 4,95).

Selon le même protocole,

- 1,13 g (5.10⁻³ mole) d'Et₃GeCp dilué avec 25 mL d'éther réagissent avec 0,81 g (5,4.10⁻³ mole) d'acide triflique. On obtient 1,38 g de 3 (Rdt = 90%).
- 3,04 g (1,6.10⁻² mole) d'Et₃GeOMe dilué avec 15 mL d'éther réagissent avec 2,59 g (1,7.10⁻² mole) d'acide triflique pour conduire à 4,44 g de 3 (Rdt = 90%).
- 2 g (1.10⁻² mole) d'Et₃GeCl dilué avec 10 mL d'éther réagissent avec 1,55 g (1.10⁻² mole) d'acide triflique. Le mélange réactionnel est chauffé pendant 24 h à 65°C. 3 est obtenu avec un rendement de 70%.

Synthèse de 4, 5, 6, 7 à partir de Et₂GeX₂ (X = allyl, OMe, SMe)

Ces dérivés ont été synthétisés selon le protocole décrit pour le dérivé 3.

4 1,51 g ($1 \cdot 10^{-2}$ mole) d'acide triflique réagissent avec 2,13 g ($1 \cdot 10^{-2}$ mole) d' $\text{Et}_2\text{Ge}(\text{allyl})_2$ dilué dans 25 mL d'éther. 2,08 g de **4** sont obtenus (Rdt = 65%).

Eb: $55^\circ\text{C}/0,04$ mm Hg. RMN^1H (CDCl_3) 1,14-1,47 (m, 10H, EtGe); 1,67 (ddd, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8,2$ Hz); 4,75 (dddt, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 0,8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 9,8$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 2,3$ Hz); 4,83 (dddt, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 1,2$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 2,4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 16,9$ Hz); 5,85 (dddt, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8,1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 9,8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 16,9$ Hz). RMN^{13}C (CDCl_3) 7,10 (CH_3); 9,98 (CH_2); 23,32 (CH_2); 117,51 ($\text{CH}_2=$); 129,87 ($\text{CH}=$); 118,75 (CF_3 , q, $^1J_{\text{CF}} = 317,7$ Hz). RMN^{19}F (CDCl_3) -2,40. IR (ν cm^{-1}) 3083 ($\text{CH}_2=$); 2967-2882 (CH); 1366 (SO_3); 1241 (CF_3); autres bandes: 1299; 1203; 1028; 994; 961; 634. Spectrométrie de masse (IE) m/z (%) 281 (M-allyl, 15); 173 (M-OTf, 64); 103 (EtGe, 100). Analyse $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{F}_3\text{GeO}_3\text{S}$ (320,6) %C (Calc: 29,95; Tr: 29,85). %H (Calc: 4,71; Tr: 4,61).

5 3,35 g ($2,2 \cdot 10^{-2}$ mole) d'acide triflique réagissent avec 2,13 g ($1 \cdot 10^{-2}$ mole) d' $\text{Et}_2\text{Ge}(\text{allyl})_2$ dilué dans 50 mL d'éther. Après distillation, on récupère 4 g de **5** (Rdt = 85%). Eb: $80^\circ\text{C}/0,6$ mm Hg. RMN^1H (CDCl_3) 0,7-1,5 (m, 10H, EtGe). RMN^{13}C (CDCl_3) 5,47 (CH_3); 15,22 (CH_2); 118,50 (CF_3 , q, $^1J_{\text{CF}} = 317,4$ Hz). RMN^{19}F (CDCl_3) -2,63. IR (ν cm^{-1}) 2972 (CH); 1392 (SO_3); 1242 (CF_3); autres bandes: 1212; 1153; 949; 634. Spectrométrie de masse (IE) m/z (%) 401 (M-Et, 4); 281 (M-OTf, 32); 69 (CF_3 , 100). Analyse $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{F}_6\text{GeO}_6\text{S}_2$ (428,6) %C (Calc: 16,80; Tr: 16,85). %H (Calc: 2,35; Tr: 2,26).

6 1,94 g ($1,29 \cdot 10^{-2}$ mole) d'acide triflique réagissent avec 2,25 g ($1,17 \cdot 10^{-2}$ mole) d' $\text{Et}_2\text{Ge}(\text{OMe})_2$ dilué dans 25 mL d'éther. On obtient après distillation 2,90 g de **6** (Rdt = 80%). Eb: $100^\circ\text{C}/0,05$ mm Hg. RMN^1H (CDCl_3) 0,96-1,4 (m, 10H, EtGe); 3,59 (s, 3H, OCH_3). RMN^{13}C (CDCl_3) 6,05 (CH_3); 12,53 (CH_2); 52,04 (OCH_3); 119,20 (CF_3 , q, $^1J_{\text{CF}} = 317,8$ Hz). RMN^{19}F (CDCl_3) -4,06. Spectrométrie de masse (IE) m/z (%) 281 (M-OMe, 54); 163 (M-OTf, 23); 151 (Et_2GeF , 41); 69 (CF_3 , 100). Analyse $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{F}_3\text{GeO}_4\text{S}$ (326,6) %C (Calc: 23,18; Tr: 23,40). %H (Calc: 4,21; Tr: 4,33).

7 0,92 g ($6 \cdot 10^{-3}$ mole) d'acide triflique réagissent avec 1,37 g ($6 \cdot 10^{-3}$ mole) d' $\text{Et}_2\text{Ge}(\text{SMe})_2$ dilué dans 25 mL d'éther. Après distillation, 1,66 g de **7** sont obtenus (Rdt = 85%). Eb : $70^\circ\text{C}/0,04$ mm Hg. RMN^1H (CDCl_3) 1,16-1,49 (m, 10H, EtGe); 2,17 (s, 3H, CH_3). RMN^{13}C (CDCl_3) 7,31 (CH_3); 8,72 (CH_2); 34,00 (SCH_3). RMN^{19}F -2,63. Spectrométrie de masse (IE) m/z (%) 328 (M^+ , 14); 299 (M-Et, 21); 281 (M-SMe, 63); 151 (Et_2GeF , 100). Analyse $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{F}_3\text{GeO}_3\text{S}_2$ (326,6) %C (Calc: 22,05; Tr: 22,48). %H (Calc: 4,01; Tr: 4,24).

Synthèse de **3**, **5**, **8-13** à partir d'amines germaniées

Dans un ballon de 50 mL, à 3 g ($1,3 \cdot 10^{-2}$ mole) d' $\text{Et}_3\text{GeNET}_2$ dilué dans 25 mL d'éther, sont ajoutés goutte à goutte, à 0°C , 3,64 g ($2,6 \cdot 10^{-2}$ mole) d'acide triflique. Après retour à température ambiante, le triflate de diéthylammonium est séparé par filtration, le solvant éliminé sous vide et le résidu distillé. On obtient le dérivé **3** avec un rendement de 83%.

5, **8-13** sont synthétisés selon le même protocole.

5 3,3 g ($2,1 \cdot 10^{-2}$ mole) d'acide triflique réagissent avec 1,37 g ($5 \cdot 10^{-3}$ mole) de $\text{Et}_2\text{Ge}(\text{NET}_2)_2$ dilué dans 25 mL d'éther. On obtient après distillation, 1,99 g de **5** (Rdt = 93%).

8 1,5 g ($1 \cdot 10^{-2}$ mole) d'acide triflique réagissent avec 1,37 g ($5 \cdot 10^{-3}$ mole) d' $\text{Et}_2\text{Ge}(\text{NET}_2)_2$ dilué dans 25 mL d'éther. Après distillation, 1,23 g de **8** sont obtenus (Rdt = 70%). Eb: $70^\circ\text{C}/0,1$ mm Hg. RMN^1H (CDCl_3) 0,97-1,45 (m, 16H, EtGe, CH_3); 3,03 (q, 4H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz). RMN^{13}C (CDCl_3) 7,27 (CH_3); 9,02 (CH_2); 15,71 (CH_3); 42,71 (CH_2N); 118,10 (CF_3 , q, $^1J_{\text{CF}} = 318$ Hz). RMN^{19}F (CDCl_3) -2,92. IR (ν cm^{-1}) 2969-2881 (CH); 1359 (SO_3); 1240 (CF_3); autres bandes: 1291; 1199; 1162; 1030; 969; 637. Spectrométrie de masse (IE) m/z (%) 353 (M^+ , 24); 281 (M- NET_2 , 53); 204 (M-OTf, 23); 151 (Et_2GeF , 100). Analyse $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{F}_3\text{GeNO}_3\text{S}$ (351,6) %C (Calc: 30,72; Tr: 30,66); %H (Calc: 5,73; Tr: 5,84); % N (Calc: 3,9; Tr: 4,20).

9 1,74 g ($1,15 \cdot 10^{-2}$ mole) d'acide triflique réagissent avec 2,16 g ($5,8 \cdot 10^{-3}$ mole) de $\text{Ph}_2\text{Ge}(\text{NEt}_2)_2$ dilué dans 25 mL d'éther. On obtient 2,33 g d'un solide beige identifié à **9** (Rdt = 90%). F = 90°C. RMN¹H (CDCl_3) 1,12 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7,03$ Hz); 3,19 (q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7,03$ Hz); 7,24-7,7 (m, 10H, Har). RMN¹³C (CDCl_3) 15,38 (CH_3); 42,00 (CH_2); 118,8 (CF_3 , q, $^1J_{\text{CF}} = 317,5$ Hz). RMN¹⁹F (CDCl_3) -2,70. IR (ν cm⁻¹ KBr) 3180-2360 (CH); 1376 (SO_3); 1242 (CF_3); autres bandes: 1203; 1162; 1035; 956; 645. Spectrométrie de masse (IE) m/z (%) 449 (M^+ , 2); 434 (M-Me, 16); 377 (M-NEt₂, 11); 300 (M-OTf, 1); 247 (Ph_2GeF , 100); 151 (PhGe, 19). Analyse $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{F}_3\text{GeNO}_3\text{S}$ (447,6) %C (Calc: 45,58; Tr: 45,75); %H (Calc: 4,50; Tr: 4,82); %N (Calc: 3,12; Tr: 3,31).

10 0,6 g ($4 \cdot 10^{-3}$ mole) d'acide triflique réagissent avec 0,89 g ($2 \cdot 10^{-3}$ mole) de **9** dilué dans 25 mL d'éther. On obtient 0,89 g de **10** (Rdt = 85%). RMN¹H (CDCl_3) 7,1-7,7 (m, 10H, CHar). RMN¹³C (CDCl_3) 129,24; 132,72; 133,69 (CHar); 128,46 (C_N); 118,70 (CF_3 , q, 317,6 Hz). RMN¹⁹F (CDCl_3) -1,92.

11 1,85 g ($1,2 \cdot 10^{-2}$ mole) d'acide triflique réagissent avec 2,05 g ($5,7 \cdot 10^{-3}$ mole) de $\text{Ge}(\text{NEt}_2)_4$ dilué dans 25 mL d'éther, pour conduire après distillation à 2,07 g de **11** (Rdt = 83%). Eb: 95°C/ $2 \cdot 10^{-2}$ mm Hg. RMN¹H (CDCl_3) 1,05 (t, 18H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz); 3,01 (q, 12H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz). RMN¹³C (CDCl_3) 14,63 (CH_2); 40,35 (CH_3); 119,30 (CF_3 , q, $^1J_{\text{CF}} = 318,2$ Hz). RMN¹⁹F (CDCl_3) -2,64. IR (ν cm⁻¹) 2969-2869 (CH); 1369 (SO_3); 1241 (CF_3); autres bandes: 1198; 1017; 966; 633. Spectrométrie de masse (IE) m/z (%) 367 (M^+ , 6); 351 (M-Me, 5); 295 (Et_2NGeOTf , 17); 290 (M-OTf, 22); 146 (Et_2NGe , 21); 58 (100). Analyse $\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{F}_3\text{GeN}_3\text{O}_3\text{S}$ (437,6) %C (Calc: 35,64; Tr: 35,72); %H (Calc: 6,90; Tr: 6,97); %N (Calc: 9,59; Tr: 10,01).

12 0,64 g ($4,3 \cdot 10^{-3}$ mole) d'acide triflique réagissent avec 0,94 g ($2,15 \cdot 10^{-3}$ mole) de **11** dilué dans 20 ml d'éther. Le dérivé **12** obtenu a été caractérisé à l'état brut. Toute tentative de purification par distillation a conduit à une décomposition. RMN¹H (CDCl_3) 1,14 (t, 12H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz); 3,11 (q, 8H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz).

RMN¹³C (CDCl₃) 14,69 (CH₃); 41,89 (CH₂); 119,10 (CF₃, q, ¹J_{CF} = 318 Hz).

RMN¹⁹F (CDCl₃) -1,89. Spectrométrie de masse (IE) m/z (%) 516 (M⁺, 1); 501 (M-Me, 8); 367 (M-OTf, 6); 69 (CF₃, 100).

13 1,52 g (1.10⁻² mole) d'acide triflique réagissent avec 1,62 g (5.10⁻³ mole) de (Et₂N)₃GeCl dilué dans 25 mL d'éther, pour conduire après distillation à 1,9 g de **13** (Rdt =95 %). Eb: 75 °C/ 0.2 mm Hg. RMN¹H (CDCl₃) 1,13 (t, 12H, CH₃, ³J_{HH} = 7,1Hz); 3,12 (q, 8H, CH₂, ³J_{HH} = 7,1Hz). RMN¹³C (CDCl₃) 14,81 (CH₃); 41,51 (CH₂); 118,30 (CF₃, q, ¹J_{CF} = 317,3 Hz). RMN¹⁹F (CDCl₃) -2,24. IR (ν cm⁻¹) 2975-2872 (CH); 1384 (SO₃); 1247 (CF₃); autres bandes: 1162; 1032; 903; 601. Spectrométrie de masse (IE) m/z (%) 402 (M⁺, 1); 387 (M-Me, 4); 367 (M-Cl, 2); 253 (M-OTf, 11); 58 (100). Analyse C₉H₂₀ClF₃GeN₂O₃S (401.1) %C (Calc. 26,93; Tr: 26,97); %H (Calc. 5,02; Tr: 5,03); %N (Calc:6,98; Tr: 7,03).

Synthèse de 14

Dans un ballon de 50 mL, plongé dans la glace et contenant 1,81 g (6,8.10⁻³ mole) de **1** dilué dans 10 mL d'éther, sont ajoutés lentement sous agitation, 2,02 g (6,8.10⁻³ mole) de NN-bis(triméthylsilyl)aminodiméthylchlorogermane en solution dans l'éther. Après retour à température ambiante et élimination de l'éther par concentration, on obtient par distillation 0,65 g de Me₃GeCl et 1,7 g (Rdt = 61%) de **14**. Eb: 84-85°C/ 0,01 mm Hg. RMN¹H (C₆D₆) 0.123 (s, 18H, MeSi); 0,657 (s, 6H, MeGe). RMN¹³C (C₆D₆) 4,60 (CH₃Si); 10,41 (CH₃Ge); 118,73 (CF₃, q, ¹J_{CF} = 317,8 Hz). RMN¹⁹F (C₆D₆) -2,78. IR (ν cm⁻¹ KBr) 2959 (CH); 1371 (SO₃); 1258 (CF₃); autres bandes: 1160; 975; 846; 634. Spectrométrie de masse (IE) m/z (%) 398 (M-Me, 1); 341 (M-SiMe₃, 32); 253 (Me₂GeOTf, 17); 69 (CF₃, 100).

Synthèse de 15

A 0,65 g (1,3.10⁻³ mole) d'hexaéthyltri-N-méthylcyclotrigermazane, sont ajoutés 1,2 g (5,4.10⁻³ mole) de triméthylsilyltriflate. Après une heure sous agitation, le

mélange réactionnel est distillé. On obtient 1,04 g de **15** (Rdt = 70%). Eb: 90°C/0,1 mm Hg. RMN¹H (CDCl₃) 0,15 (s, 9H, MeSi); 1,14-1,27 (m, 10H, EtGe); 2,72 (s, 3H, CH₃). RMN¹³C (CDCl₃) 6,40 (CH₃); 7,32 (CH₂); 8,73 (CH₂); 31,85 (CH₃); 119,4 (CF₃, q, ¹J_{CF} = 318,47 Hz). RMN¹⁹F (CDCl₃) -2,53.

Synthèse de **3**, **11**, **16** à partir de chlorures germaniés

A 5,12 g (2.10⁻² mole) de triflate d'argent en suspension dans 10 mL de CH₂Cl₂, sont ajoutés goutte à goutte, à 0°C, 1,73 g (1.10⁻² mole) de Me₂GeCl₂ en solution dans 5 mL de CH₂Cl₂. Après retour à température ambiante, le chlorure d'argent est éliminé par filtration: le solvant concentré sous vide et le résidu distillé. On obtient 2,48 g de **16** (Rdt = 62%). RMN¹H (C₆D₆) 0.5 (s, 6H, MeGe). RMN¹⁹F (C₆D₆) -2,3. Spectrométrie de masse (IE) m/z (%) 387 (M-Me, 11); 372 (M-2Me, 70); 253 (M-OTf, 72); 123 (Me₂GeF, 100). Analyse C₄H₆GeF₆O₆S₂ (400.6) %C (Calc: 11,98; Tr: 12,00); %H (Calc: 1,49; Tr: 1,63).

3 Selon le même protocole, 2,56 g (1.10⁻² mole) de triflate d'argent réagissent avec 1,53 g (1.10⁻² mole) de Me₃GeCl pour conduire au dérivé **3** (Rdt = 62%).

11 Dans les mêmes conditions, 2,56 g (1.10⁻² mole) de triflate d'argent réagissent avec 3,24 g (1.10⁻² mole) de (Et₂N)₃GeCl. **11** est obtenu avec un rendement de 83%.

Synthèse de **17**

- à partir de GeCl₂. dioxane

Dans un ballon de 50 mL, à 1,12 g (4,2.10⁻³ mole) de dichlorogermylène en suspension dans le dichlorométhane, sont ajoutés goutte à goutte, à 0°C, 2,82 g (10,6.10⁻³ mole) de **1**. La réaction est immédiate. Le précipité blanc est filtré, analysé et identifié au germylène **17** (Rdt = 60%).

- à partir du germylène de Lappert: Ge(N(SiMe₃)₂)₂

Dans un ballon de 50 mL, sont introduits 1,12 g (2,85.10⁻³ mole) de germylène en

solution dans 5 mL de dioxane; 1,72 g ($12,8 \cdot 10^{-3}$ mole) d'acide triflique sont ajoutés goutte à goutte. La réaction est immédiate et exothermique. Un précipité blanc dense se forme. Après filtration, 0,85 g (Rdt = 63%) de germylène **17** est obtenu. RMN¹H (CDCl₃) 3,54 (s, CH₂). RMN¹³C (CDCl₃) 67,10 (CH₂); 120,61 (CF₃, q, ¹J_{CF} = 320 Hz). RMN¹⁹F (CDCl₃) -3,04 IR (ν cm⁻¹ KBr) 2935-2878 (CH); 1253 (SO₃); 1178 (CF₃); autres bandes: 1119; 1043; 653. Spectrométrie de masse (IE) m/z (%) 460 (M⁺, 7); 311 (M-OTf, 67); 223 (GeOTf, 5); 69 (CF₃, 100). Analyse C₆H₈F₆GeO₈S₂ (458,6) %C (Calc: 15,69; Tr: 15,52); %H (Calc: 1,74; Tr: 2,09).

*Synthèse de **1** et **18** à partir de triflates germaniés*

18²⁹ A 2,66 g ($1 \cdot 10^{-2}$ mole) de Me₃GeOTf en solution dans 20 mL d'éther, sont ajoutés goutte à goutte, à -78°C, 10 mL ($1 \cdot 10^{-2}$ mole) d'une solution de LiN(SiMe₃)₂ (1M) dans l'hexane. On laisse revenir le mélange réactionnel à température ambiante. LiOTf précipite après addition de benzène. Après filtration de LiOTf, les solvants sont concentrés et le dérivé **18** distillé (Rdt = 68%). RMN¹H (C₆D₆) 0,19 (s, 9H, MeSi); 0,36 (s, 9H, MeGe). Spectrométrie de masse (IE) m/z (%) 279 (M⁺, 2); 264 (M-Me, 100); 249 (M-2Me, 6).

1 Selon le même protocole, 6,25 mL ($1 \cdot 10^{-2}$ mole) d'une solution de MeLi (1,6M) dans l'éther réagissent avec 4 g ($1 \cdot 10^{-2}$ mole) de Me₂Ge(OTf)₂. On obtient après distillation 2,08 g de **1** (Rdt = 78%).

*Synthèse de **19**⁹*

A 3,1 g ($1 \cdot 10^{-2}$ mole) de Et₃GeOTf en solution dans 30mL d'éther, sont ajoutés goutte à goutte, à -20°C, 1,46 g ($2 \cdot 10^{-2}$ mole) de diéthylamine. Après retour à température ambiante, le triflate de diéthylammonium formé est filtré, le filtrat concentré et le résidu distillé. On obtient 2,03 g de **19** (Rdt = 88%). Eb: 90°C/ 20 mm Hg. RMN¹H (CDCl₃) 0,95 (m, 21H, EtGe, CH₃); 2,81 (q, 4H, CH₂, ³J_{HH} = 7,1 Hz).

*Synthèse de **20-22***

A une solution étherée (environ 1M) contenant 1 équivalent de réactif (alcool ou amine) et 1 ou 2 équivalents de base (triéthylamine ou pyridine), est

ajouté goutte à goutte 1 équivalent de triflate de triéthyl- ou de dialkyl-(Me,Et) germanium solubilisé dans 20 mL d'éther anhydre. Le triflate de triéthylammonium (ou de pyridinium) est éliminé par décantation, le solvant concentré sous pression réduite et le résidu distillé.

20²⁹ Eb: 145°C/ 760 mm Hg; Rdt = 82 %. RMN¹H (CDCl₃) 1,02 (m, 15H, Et); 3,47 (s, 3H, OCH₃).

21²⁹ F = 61°C; Rdt = 36%. RMN¹H (CD₂Cl₂) 0,47 (s, 9H, MeGe); 3,7 (s, 4H, CH₂). Spectrométrie de masse (IE) m/z (%) 164 (M⁺, 10).

22²⁹ Eb: 128°C/ 20 mm Hg ; Rdt = 81%. RMN¹H (CDCl₃) 1,1-1,21 (m, 10H, Et-Ge); 2,95 (s, 4H, CH₂).

Synthèse de 23, 24 et 25

23²⁹ Dans un ballon de 20 mL contenant 1,35 g ($2,94 \cdot 10^{-3}$ mole) de **17**, sont ajoutés 0,28 g ($2,94 \cdot 10^{-3}$ mole) d'éthane dithiol et 0,89 g ($9 \cdot 10^{-3}$ mole) de triéthylamine en solution dans 25 mL d'éther. 0,28 g (Rdt = 59%) de germylène **23** est obtenu sous la forme d'un solide jaune, après filtration et lavage avec du pentane. Spectrométrie de masse (CI/CH₄) 167 (M+1, 20); 138 (M-C₂H₄S₂); 89 (100); 61 (M-GeS, 38). Analyse C₂H₄GeS₂ (164,6) %C (Calc: 24,02; Tr: 24,18). %H (Calc: 4,03; Tr: 4,27).

24²⁹ Par action d'un excès d'éthane dithiol sur le germylène dithiolate **23**, le dérivé **24** est obtenu quantitativement. F = 165°C. RMN¹H (C₆D₆) 2,44 (s, 8H, CH₂) Spectrométrie de masse (IE) m/z (%) 258 (M⁺, 69); 199 (M-C₂H₄S, 19); 166 (M-C₂H₄S₂, 7); 138 (GeS₂, 22); 92 (C₂H₄S₂, 100).

25³⁰ Selon le protocole décrit pour **23**, 0,0067 g ($4,34 \cdot 10^{-5}$ mole) d'acide thiosalicylique et 0,013 g ($1,29 \cdot 10^{-4}$ mole) de triéthylamine réagissent avec 0,016 g ($4,34 \cdot 10^{-5}$ mole) de germylène **17**. On récupère 0,0063 g du dérivé **25** (Rdt = 65%). F_{dec}

= 300°C. Spectrométrie de masse (IE) m/z (%) 226 (M^+ , 15); 182 ($M-CO_2$, 25); 136 ($M-GeO$, 100).

Synthèse de 26 - 29

26³³ Dans un ballon de 50 mL contenant 1,3 g ($5 \cdot 10^{-3}$ mole) de Me_3GeOTf et 0,48 g ($5 \cdot 10^{-3}$ mole) de cyclohexanone diluée dans 15 mL d'éther, sont ajoutés goutte à goutte, à 0°C, 0,51 g ($5 \cdot 10^{-3}$ mole) de triéthylamine. Le triflate de triéthylammonium est séparé par décantation et l'éther est éliminé sous vide. Après distillation, on obtient 0,8 g de **26** (Rdt = 75%). Eb: 90°C/ 20 mm Hg. RMN^1H ($CDCl_3$) 0,39 (s, 9H, MeGe); 1,9 (m, 8H, CH_2); 4,6 (m, 1H, $CH=$). $RMN^{13}C$ ($CDCl_3$) 1,38 (CH_3); 22,62; 23,43; 24,03; 30,61 (CH_2); 101,34 ($CH=$); 153,69 (C_N). IR (ν cm^{-1}) 2931,6-2858,6 (CH); 1658,2 ($C=C$), autres bandes: 1185; 1041; 823; 608. Spectrométrie de masse (IE) m/z (%) 216 (M^+ , 21); 201 ($M-Me$, 12); 119 (Me_3Ge , 100).

Les composés **27-29** sont synthétisés selon le même protocole.

27³⁴ 2,27 g ($7,3 \cdot 10^{-3}$ mole) de Et_3GeOTf et 0,7 g ($7,1 \cdot 10^{-3}$ mole) de cyclohexanone réagissent avec 0,74 g ($7,1 \cdot 10^{-3}$ mole) de triéthylamine. On obtient après distillation 1,61 g de **27** (Rdt = 90%). Eb: 80°C/ 0,9 mm Hg. RMN^1H ($CDCl_3$) 0,84-1,15 (m, 15H, EtGe); 1,69-2,30 (m, 8H, CH_2); 4,65 (m, 1H, $CH=$). $RMN^{13}C$ ($CDCl_3$) 7,38 (CH_2); 7,77 (CH_3); 22,66; 23,4; 24,04; 30,5 (CH_2); 101,04 ($CH=$); 154,04 (C_N). IR (ν cm^{-1}) 2930-2835 (CH); 1657 ($C=C$); autres bandes: 1185; 1022; 792; 684. Spectrométrie de masse (IE) m/z (%) 258 (M^+ , 24); 229 ($M-Et$, 40); 161 (Et_3Ge , 22); 132 (Et_2Ge , 100).

28³⁵ 1,94 g ($7,3 \cdot 10^{-3}$ mole) de Me_3GeOTf et 0,65 g ($7,4 \cdot 10^{-3}$ mole) d'acétate d'éthyle en solution dans 7 mL d'éther réagissent avec 0,73 g ($7,3 \cdot 10^{-3}$ mole) de triéthylamine. Après distillation, 1,34 g de **28** (Rdt = 90%) sont récupérés. Eb: 85°C/ 40 mm Hg. RMN^1H ($CDCl_3$) 0,23 (s, 9H, MeGe); 1,21 (t, 3H, $^3J_{IH} = 7,1$

Hz); 1,89 (s, 2H, CH₂CO); 4,09 (q, 2H, ³J_{HH} = 7,1 Hz). RMN¹³C (CDCl₃) -1,63 (CH₃); 14,49 (CH₃); 25,41 (CH₂); 59,67 (CH₂O); 165,45 (CO). IR (ν cm⁻¹) 2977-2909 (CH); 1721 (C=O); 1239 (C-O); autres bandes: 1089; 829; 606. Spectrométrie de masse (IE) m/z (%) 191 (M-Me, 30); 161 (GeCOOEt, 35); 119 (Me₃Ge, 100).

29 1,54 g (5.10⁻³ mole) de Et₃GeOTf et 0,42 g (4.8.10⁻³ mole) d'acétate d'éthyle en solution dans 10 mL d'éther réagissent avec 0,51 g (5.10⁻³ mole) de triéthylamine. Après distillation, 1,03 g de **29** (Rdt = 84%) sont obtenus. Eb: 45°C/ 0,1 mm Hg. RMN¹H (CDCl₃) 0,79-1,36 (m, 18H, EtGe, CH₂); 1,81 (s, 2H, CH₂CO); 4,0 (q, 2H, ³J_{HH} = 7,1 Hz). RMN¹³C (CDCl₃) 4,72 (CH₂); 8,50 (CH₃); 14,32 (CH₃); 20,26 (CH₂CO); 59,63 (CH₂O); 174,11 (CO). IR (ν cm⁻¹) 2951-2872 (CH); 1718 (C=O); 1214 (C-O); autres bandes: 1089; 1038; 705; 580. Spectrométrie de masse (IE) m/z (%) 219 (M-Et, 12); 203 (M-OEt, 30); 161 (Et₃Ge, 54); 29 (Et, 100). Analyse C₁₀H₂₂GeO₂ (246,6) %C (Calc: 48,65; Tr: 48,71). %H (Calc: 8,98; Tr: 9,01).

REFERENCES

1. J. Burdon, V. C. R. Mc Loughlin, *Tetrahedron* **21**, 1 (1965). R. L. Hansen, *J. Org. Chem.* **30**, 4322 (1965). A. Streitwieser, Jr., C. L. Wilkins, E. Kiehlmann, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1598 (1968).
2. H. Emde, D. Domsch, H. Feger, U. Frick, A. Götz, H. H. Hergott, K. Hofmann, W. Kober, K. Krägeloh, T. Oesterle, W. Steppan, W. West, G. Simchem, *Synthesis*, 1 (1982).
3. W. Uhlig, *Chem. Ber.* **127**, 985 (1994).
4. W. Uhlig, C. Tretner, *J. Organomet. Chem.* **467**, 31 (1994).
5. E. J. Corey, H. Cho, C. Rücker, D. H. Hua, *Tetrahedron Lett.* **22**, 3455 (1981).
6. W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **452**, 29 (1993).
7. W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **409**, 377 (1991).
8. J. C. Drake, L. N. Khasrou, A. Magid, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **43**, 1473 (1981).

9. W. Uhlig, *Z. anorg. Allg. Chem.* **603**, 109 (1991).
10. W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **463**, 73 (1993).
11. R. Noyori, S. Murata, M. Suzuki, *Tetrahedron* **37**, 3899 (1981).
12. C. Mukai, S. Hashizume, K. Nagami, M. Hanaoka, *Chem. Pharm. Bull.* **38**, 1509 (1990).
13. T. Mukaiyama, *Aldrichimica Acta* **29**, 59 (1996).
14. W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **421**, 189 (1991).
15. S. P. Mallela, S. Tomic, S. Lee, S. Karunanithy, H. A. Carter, J. R. Sams, F. Aubke, *J. Fluor. Chem.* **44**, 309 (1989).
16. R. Tacke, S. A. Wagner, J. Sperlich, *Chem. Ber.* **127**, 639 (1994).
17. P. Jutzi, B. Hampel, *Organometallics* **5**, 730 (1986).
18. Yu. I. Baukov, A. G. Shipov, L. S. Smirnova, E. P. Kramarova, S. Yu. Bylikin, Yu. E. Ovchinnikov, Yu. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **461**, 39 (1993).
19. W. Uhlig, *Chem. Ber.* **125**, 47 (1992).
20. W. Uhlig, *Z. anorg. Allg. Chem.* **618**, 144 (1992).
21. W. Uhlig, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* **378**, C1 (1989).
22. A. R. Bassindale, T. Stout, *J. Organomet. Chem.* **271**, C1 (1984).
23. A. Fronda, G. Maas, *J. Organomet. Chem.* **391**, 289 (1990).
24. P. A. Yeats, J. R. Sams, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **11**, 2634 (1972).
25. M. Schmeisser, P. Sartori, B. Lippsmeier, *Chem. Ber.* **103**, 868 (1970).
26. R. J. Batchelor, J. N. R. Ruddick, J. R. Sams, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **16**, 1414 (1977).
27. R. N. Haszeldine, J. M. Kidd, *J. Chem. Soc. Part A* 4228 (1954).
28. G. A. Lawrance, *Chem. Rev.* **86**, 17 (1986).
29. M. Lesbre, P. Mazerolles, J. Satgé, « The organic compounds of germanium », Wiley Interscience, New York, N. Y. (1971).
30. S. Mazières, H. Lavayssière, G. Dousse, J. Satgé, *Inorg. Chim. Acta* **252**, 25 (1996).

31. S. P. Kolesnikov, V. I. Shirayev, O. M. Nefedov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim.* 584 (1966).
32. M. J. S. Gynane, D. H. Harris, M. F. Lappert, D. D. Power, P. Riviere, M. Riviere-Baudet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 2004 (1977).
33. S. Inoue, Y. Sato, *Organometallics*, **6**, 2568-2570 (1987).
34. O. A. Kruglaya, L. I. Belousova, D. V. Gendin, I. D. Kalikhman, N. S. Vyazankin, *J. Organomet. Chem.* **201**, 69-80 (1980).
35. S. Inoue, Y. Sato, T. Suzuki, *Organometallics*, **7**(3), 739-43 (1988).

Received: 19 July 1997

Accepted: 16 December 1997

Referee I: C. Strohmman

Referee II: M. Knorr