

# Nouveaux hétérocycles organogermaniés polynucléaires à liaison Ge-Pt $L_2PtGe(Me_2)\Sigma GeMe_2$ [ $\Sigma = N-, O, S, (\eta-C_5H_4)_2Fe$ ]<sup>#</sup>

Jacques Barrau\*, Ghassoub Rima, Valérie Cassano, Jacques Satgé

Laboratoire de chimie des organominéraux, URA 477 du CNRS,  
Université Paul-Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex, France

(reçu le 20 decembre 1994, accepté le 17 février 1995)

**Summary** – New organogermylated polynuclear heterocycles with Ge-Pt Bonds. Linear complexes *cis,trans*- $(ClMe_2Ge)_2PtL_2$  ( $L = PPh_3$  **1**,  $L_2 =$  diphos **2**) have been isolated and characterized by the oxidative addition of the Ge-Ge bond of  $ClMe_2GeGeMe_2Cl$  to the Pt(0) complex  $(PPh_3)_2Pt(C_2H_4)$ . Thermolyses of the complexes probably proceed by reductive elimination and decomposition of the linkage  $PtL_2$  to yield  $ClMe_2GePh$  as the main product. Cyclic complexes

$Me_2GeSGe(Me_2)Pt(diphos)$  ( $\Sigma = S$  **8**; NPh **9**;  $(\eta-C_5H_4)_2Fe$  **10**; O **11**) have been obtained by reacting **2** with the corresponding alkali derivatives  $Na_2S$ ,  $PhNLi_2$  and  $(\eta-C_5H_4Li)_2Fe$  or upon hydrolysis. Various cleavage reactions of the Ge-Pt bonds of these complexes have been observed. With phenylacetylene and methyltriazolinedione, **8-11** lead to double germylation of these unsaturated systems to yield new germylated heterocycles. Compound **2** reacts with triazolinedione affording the monogermylated complex  $ClMe_2GePtCl(diphos)$ .

germylplatinum(II) complex / germylated heterocycle

## Introduction

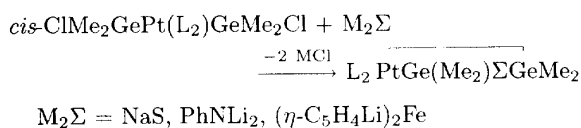
Les quelques aspects de la chimie des clusters bis(diméthylgermyl)platine  $Me_2Ge(CH_2)_nGeMe_2PtL_2$  ( $n = 0,1,2$ ;  $L = PPh_3$  **1**,  $L_2 = Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$ ) que nous avons récemment rapportés [1], révèlent la grande potentialité de ces structures hétérocycliques polymétallées en synthèse organométallique.

Dans ce travail, nous présentons la synthèse et l'étude de la réactivité des premiers représentants de com-

plexes hétérocycliques du type  $Me_2Ge\Sigma Ge(Me_2)PtL_2$  [ $\Sigma = N-, O, S, (\eta-C_5H_4)_2Fe$ ].

## Résultats et discussion

Le procédé classique de formation d'hétérocycles dimétallés à enchaînement  $M_{14}-X-M_{14}$  par cyclisation de dérivés dihalogénés a pu être appliqué aux complexes *cis*- $ClMe_2GePt(L_2)GeMe_2Cl$ .



## $ClMe_2GePt(L_2)GeMe_2Cl$

A. Les complexes  $ClMe_2GePt(L_2)GeMe_2Cl$  ont pu être obtenus par addition oxydante de la liaison germanium-germanium au complexe du Pt(0)  $(Ph_3P)_2Pt(C_2H_4)$ . Comme  $Pt(PET_3)_3$  [2],  $Pt(C_2H_4)(PPh_3)_2$  réagit avec le *sym*-dichlorotétraméthyldigermanium à température ambiante avec rupture de la liaison germanium-germanium; la réaction, après dégagement d'éthylène, conduit essentiellement à un dérivé trinucéaire stable, le *trans*- $Pt(GeMe_2Cl)_2(PPh_3)_2$  (schéma 1).

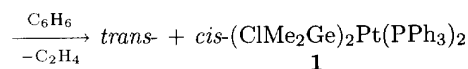
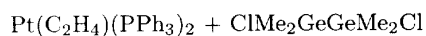


Schéma 1

Lorsque la réaction est réalisée dans  $C_6H_6$  en solution diluée (0,05 M en [Pt]), on observe la formation d'un mélange *cis/trans* (5/95). A partir de cette solution l'isomère *cis* cristallise lentement et peut être isolé pur. Sa mise en solution dans  $CD_2Cl_2$  conduit en 3 heures à un équilibre *cis/trans* (70/30).

Si le milieu est plus concentré (solution 0,2 M en [Pt]) la réaction se déroule différemment. On observe très

<sup>#</sup> Mémoire dédié au doyen Raymond Calas pour sa considérable contribution au développement de la chimie organométallique française. Hommage des auteurs

\* Correspondence and reprints

rapidement la formation d'un précipité jaune après le départ de  $C_2H_4$ ; son analyse par RMN ( $CD_2Cl_2$ ) et IR permet de constater qu'il s'agit d'un mélange *cis/trans* en proportions relatives 20/80 respectivement.

Les configurations *cis* et *trans* ont été attribuées par analyses IR et de RMN  $^1H$  et  $^{31}P$ .

En IR, les dérivés *trans*-**1** et *cis*-**1** présentent, à côté des bandes caractéristiques  $Me_2Ge$  à 830 et 570-505  $cm^{-1}$ , deux bandes à 420  $cm^{-1}$  et 450  $cm^{-1}$  respectivement attribuées à  $\nu$  (Pt-P) [3].

En RMN  $^1H$ , dans les deux cas, on observe pour les groupes méthyle  $Me_2Ge$  un signal principal entouré par les deux satellites provenant du couplage  $^1H-^{195}Pt$  dans le rapport 1-4-1. La constante de couplage  $^3J(Pt-H)$  est plus faible pour l'isomère *trans* que pour l'isomère *cis* [*trans*-**1** :  $^3J(Pt-H) = 8,3$  Hz; *cis*-**1** :  $^3J(Pt-H) = 10,1$  Hz]. Dans le cas du dérivé *cis*, les signaux correspondants à  $Me_2Ge$  sont dédoublés; ce dédoublement provient d'un couplage à longue distance entre les  $^1H$  des groupes  $Me_2Ge$  et les noyaux  $^{31}P$  des groupes  $PPh_3$  en *trans* [ $^4J(^{31}P-Pt-Ge-C-^1H) = 1,75$  Hz], il ne peut être observé que lorsque les groupes germyle sont en *trans* par rapport aux groupes phosphine.

En RMN  $^{31}P$ , la constante de couplage  $J(^{195}Pt-^{31}P)$  du dérivé *trans*-**1** est supérieure à celle du dérivé *cis*-**1**, l'influence *trans* d'un groupe germanié est en effet toujours supérieure à celle d'un groupe phosphine [4] [ $^1J(^{195}Pt-^{31}P)$  : *cis* : 2 210 Hz, *trans* : 2 327 Hz].

Traités à 25°C dans le benzène par le 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane (diphos), les complexes *cis*- et *trans*-( $ClMe_2Ge$ ) $_2Pt(PPh_3)_2$  conduisent de façon quasi quantitative au complexe ( $ClMe_2Ge$ ) $_2Pt$ (diphos) à configuration nécessairement *cis* (schéma 2).

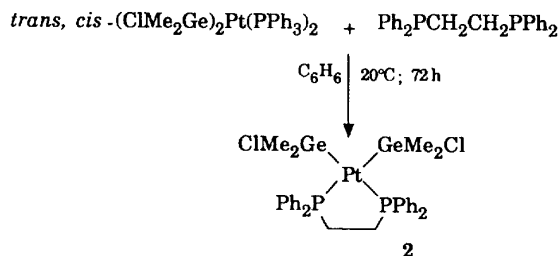


Schéma 2

B. La thermolyse de **1**, effectuée en tube scellé dans le benzène, conduit à un mélange de divers chlorures germaniés, identifiés par CPV, RMN et spectrométrie de masse, à côté de dérivés non identifiés (< 10%) (schéma 3).

Aucune trace de formation de polymères du diméthylgermylène et de complexe monogermanié de type  $ClMe_2GePt(PPh_3)_2Cl$  ne peut être décelée au cours de cette thermolyse, contrairement à ce qui a été observé à partir de ( $ClMe_2Ge$ ) $_2Pt(PEt_3)_2$  [2]. Soulignons que, contrairement à  $Pt(PEt_3)_3$ ,  $(Ph_3P)_2Pt(C_2H_4)$  ne donne pas d'addition oxydante sur la liaison  $Ge-Cl$  du dichlorodiméthylgermanium.

Trois mécanismes sont proposés pour expliquer *a priori* le bilan réactionnel de la thermolyse de **1** qui

met essentiellement en évidence la formation de chlorodiméthylphénylgermanium.

1) Une activation formelle par le platine d'une liaison C-H [5, 6] du benzène peut aisément interpréter la formation de ce chlorure. Cette activation peut être due soit directement à une addition oxydante d'une liaison C-H du benzène à un complexe intermédiaire du type [ $(ClMe_2Ge)_2PtPPh_3$ ] (**1'**) soit à l'addition du benzène à des espèces à métal 14 à bas degré de coordination comme cela a été postulé en chimie du silicium [6]. Ainsi des intermédiaires germylène-platine ou germène-platine provenant de **1'** par  $\alpha$ -migration d'un chlore ou  $\beta$ -migration d'un hydrogène respectivement pourraient intervenir.

2) La formation de  $PhMe_2GeCl$  peut également être la résultante de deux éliminations successives ou concomitantes. En effet, l'étude des thermolyses de divers complexes du type  $PtR_2L_2$  ( $L = PPh_3$ ,  $Ph_2P(CH_2)_nPPh_2$ ,  $n = 1, 2$ ) a montré que ces décompositions procèdent, en général, selon des processus réactionnels complexes [7, 8]. La première étape est une réduction-élimination se faisant avec départ de deux ligands R en position *cis*. Après élimination de  $R_2$  la deuxième étape consiste en une décomposition de  $PtL_2$  se traduisant toujours par la formation de bicyclics et d'arènes en quantités non stœchiométriques mais reproductibles [7-9].

Ces deux types de décomposition, la réduction-élimination et décomposition du motif  $PtL_2$ , peuvent également être invoqués pour expliquer la thermolyse des complexes bis(chlorogermyle)platine **1** et **2**.

Le transfert, avant élimination, du groupe phényle du phosphore vers le platine peut être considéré comme une *ortho*-métallation d'arylphosphine et doit probablement faire intervenir des complexes  $PtL_2$  à 14 électrons. Ces processus complexes et vraisemblablement équilibrés dans les premières étapes peuvent être synchrones ou non; le schéma 4 les résume.

3) Enfin, on ne peut exclure l'intervention d'un processus voisin de celui observé pour la thermolyse de ( $ClMe_2Ge$ ) $_2Pt(PEt_3)_2$ , procédant par  $\alpha$ -migration d'un atome de chlore et faisant intervenir la formation de diméthylgermylène et d'un complexe monogermanié du platine  $ClMe_2GePtCl(PPh_3)_2$  [2]. Un tel complexe pourrait être instable dans ces conditions thermiques et conduire à  $ClMe_2GePh$ .

Afin de préciser le mode de décomposition de ces complexes bis(diméthylchlorogermyle)platine **1** et **2**, nous avons tout d'abord réalisé la thermolyse de **1** en solution dans divers solvants aromatiques de type benzène substitué Ph-X, tels l'anisole et le toluène (schéma 5).

Dans ces deux solvants, on observe pratiquement le même bilan réactionnel que lors de la thermolyse de **1** dans le benzène; seules des traces d'arylation du groupe  $ClMe_2Ge$  par Ph-X, ont pu être observées par des études de RMN et spectrométrie de masse couplée avec la CPV (< 3%).

Ces résultats permettent donc d'écarter, comme processus principaux de décomposition, tous ceux qui pourraient faire intervenir une activation formelle d'une liaison C-H du benzène par le platine.

Pour déceler la formation éventuelle de diméthylgermylène au cours de cette thermolyse, nous

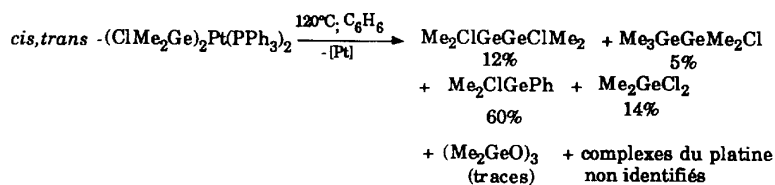


Schéma 3

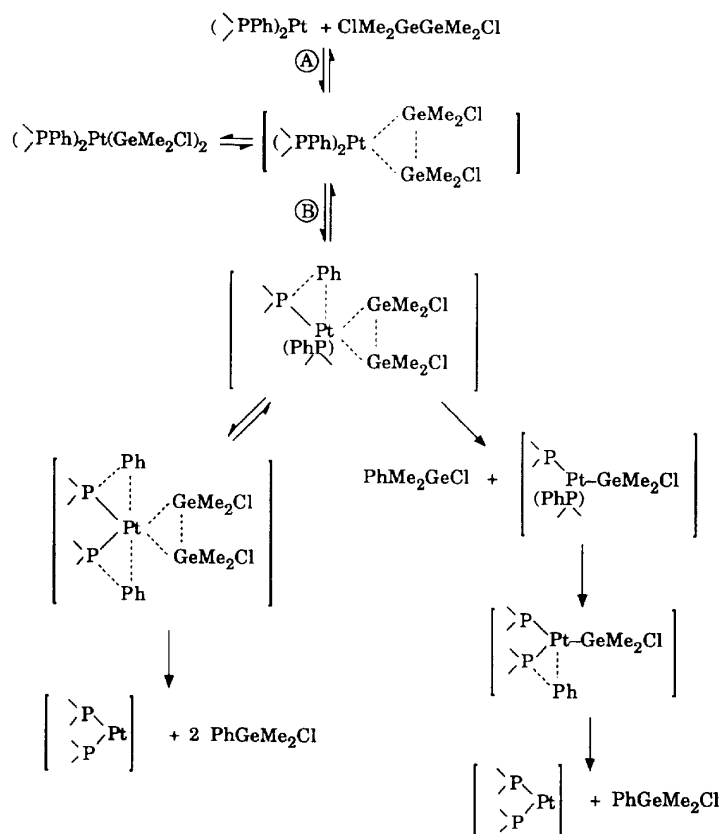


Schéma 4

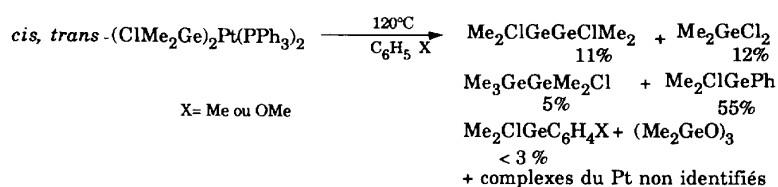


Schéma 5

avons réalisé la réaction de thermolyse de **1** en présence de phénylacétylène et de 2,3-diméthylbutadiène (schéma 6).

Dans les deux cas, les dérivés obtenus apparaissent essentiellement comme les adduits formels des réactions d'insertion des systèmes insaturés dans la liaison Ge-Ge

de  $\text{ClMe}_2\text{Ge-GeMe}_2\text{Cl}$ ; seules des traces de cycloaddition de diméthylgermylène ont pu être décelées au cours de la réaction avec le 2,3-diméthylbutadiène ( $4 < 5\%$ ).

L'intervention d'un processus de décomposition, faisant intervenir une espèce divalente du germanium, ne peut donc être que secondaire.

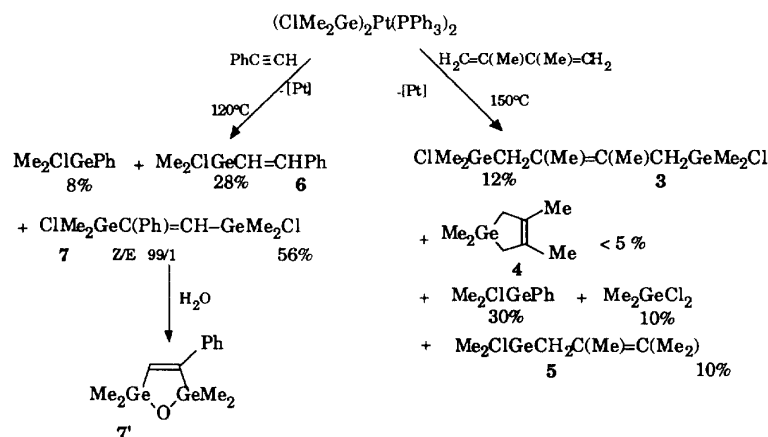


Schéma 6

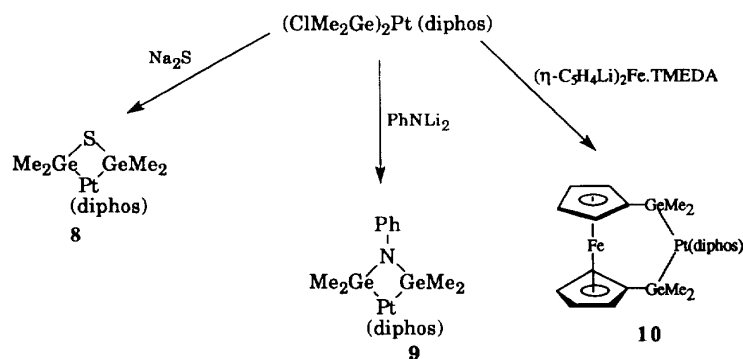


Schéma 7

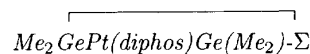
5 dont la formule proposée n'a été déterminée que par spectrométrie de masse n'a pas été identifiée avec certitude. Il proviendrait vraisemblablement d'une addition classique de la liaison Ge-H de  $\text{Me}_2\text{GeHCl}$  en 1-4 au diène conjugué [10].

Les thermolyses des complexes bis(diméthylchlorogermyle)platine **1** et **2** semblent donc relever essentiellement d'un processus procédant par réduction-élimination selon les voies décrites dans le schéma 4. Les processus mettant en jeu le diméthylgermylène ne peuvent cependant être totalement exclus.

Notons que le complexe  $(\text{ClMe}_2\text{Ge})_2\text{Pt}(\text{diphos})$  se décompose de façon identique, mais à température plus élevée ( $180^\circ\text{C}$ ). Ceci semble bien en accord avec ce qui a été observé à partir des complexes *cis*-bis(phényldiméthylsilyl)bis(phosphine)platine(II) [11]; le complexe bis-(phosphine) métal (II) est d'autant plus stable que le ligand est plus donneur d'électrons et moins encombrant.

Ces résultats, et ceux de Tanaka [2], montrent que les thermolyses de ces complexes  $(\text{ClMe}_2\text{Ge})_2\text{PtL}_2$  dépendent de la nature des ligands L. Avec les phosphines phénylées ( $\text{L} = \text{PPh}_3$ ;  $\text{L}_2 = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ) la

réduction-élimination (schéma 4) semble être le processus de décomposition majoritaire tandis que l'élimination de diméthylgermylène  $[\text{Me}_2\text{Ge} :]$  semble devenir le processus majoritaire avec les phosphines alkylées.



Les méthodes classiques de synthèse de sulfures, d'amines et de ferrocénophanes germaniés à partir de dérivés germaniés dihalogénés par action de sulfures alcalins, d' amino-dilithiens et de 1,1'-ferrocénylénédilithium ont été appliquées au bis(chlorodiméthylgermyl)(diphos)platine (schéma 7).

Ces réactions de cyclisation se produisent à température ambiante et conduisent de façon exclusive, avec de bons rendements, aux clusters **8-10**.

Contrairement aux thia- et oxagermétanes qui sont des dérivés peu stables, se dimérisant rapidement à température ordinaire en dioxo- ou dithiagermocanes [12, 13] ou se décomposant selon un processus de  $\beta$ -élimination en espèces à germanium II lié [12, 13], **8-10** sont stables à température ordinaire et ont été caractérisés par études de RMN, spectrométrie de masse et analyses élémentaires.

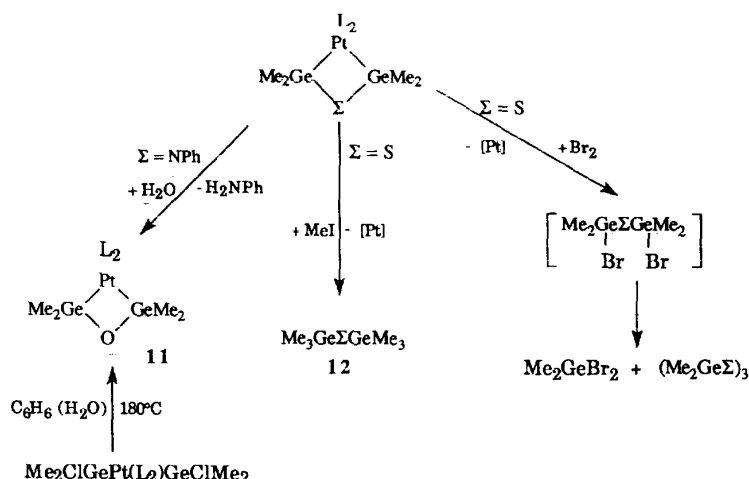


Schéma 8

Ces hétérocycles 8-10 sont très réactifs et donnent les réactions caractéristiques des composés à liaisons Ge-X et Ge-Pt, notamment vis-à-vis de l'eau, des halogènes et des halogénures organiques. Quelques exemples sont donnés dans le schéma 8.

Avec les systèmes insaturés du type phénylacétylène ou triazolinedione, les réactions de double germylation sont quasi quantitatives (schéma 9).

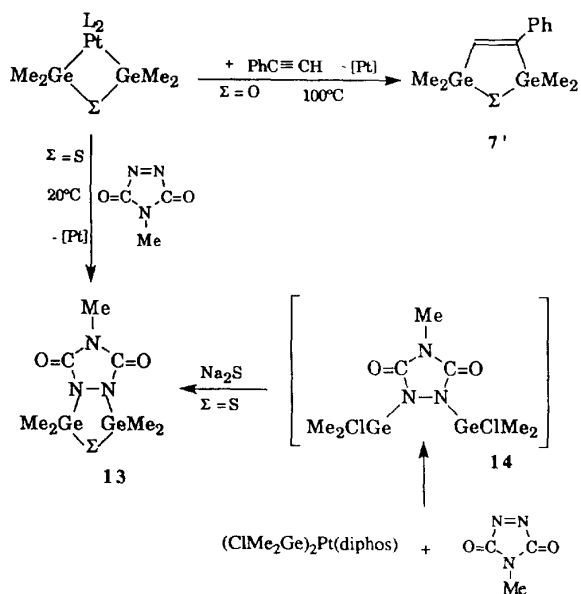


Schéma 9

Nous avons voulu vérifier indépendamment, par synthèse directe, la structure et la stabilité du thiadiazagermolane **13** en appliquant à la bis(chlorodiméthylgermyl)triazolinedione **14** la méthode classique de synthèse de sulfures cycliques à partir de dérivés dihalogénés

par action de sulfures alcalins. **14** a pu être obtenu intermédiairement en solution dans le benzène par action de la triazolinedione sur le complexe bis(chlorodiméthylgermyl) platine(II)(diphos) **2**.

Cependant cette réaction est relativement complexe et conduit également à du dichlorodiméthylgermanium, au complexe stable chlorodiméthylgermylplatine(II)  $\text{Me}_2(\text{Cl})\text{GePtCl}(\text{diphos})$  **15** qui précipite, et au tétraazadigerminane **16** (schéma 10).

Ce bilan réactionnel inattendu peut s'interpréter par une insertion initiale de la 4-méthyl-1,2,4-triazolinedione dans une liaison Ge-Pt de **2** conduisant à un intermédiaire **17** qui subirait, soit une  $\alpha$ -migration de chlore induisant une évolution vers  $\text{Me}_2(\text{Cl})\text{GePtCl}(\text{diphos})$  et le tétraazadigerminane **16** (voie A), soit une élimination de platine avec formation de l'adduit **14** qui se symétrise lentement pour conduire à  $\text{Me}_2\text{GeCl}_2$  et à l'hétérocycle **16** (voie B). Il faut souligner que  $\text{Me}_2(\text{Cl})\text{GePtCl}(\text{diphos})$  est stable à 180°C.

Ces premiers résultats soulignent la grande potentialité de ces hétérocycles en synthèse organométallique. Avec des ligands judicieusement choisis, c'est-à-dire peu encombrants et assez basiques, les complexes de ce type devraient trouver des applications en tant que précurseurs d'espèces à germanium à bas degré de coordination.

## Partie expérimentale

### Généralités et techniques physiques

La plupart des dérivés à liaison germanium-hétéroélément ou germanium-métal de transition sont extrêmement sensibles à l'hydrolyse et à l'oxydation et doivent être manipulés sous rampe en atmosphère inerte d'azote ou d'argon. Nous avons utilisé des solvants rigoureusement anhydres et dégazés.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du  $^1\text{H}$  ont été effectués dans divers solvants sur un spectromètre AC Bruker 80 MHz (les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au tétraméthylsilane pris comme référence); ceux de RMN du  $^{13}\text{C}$  sur un spectromètre AC Bruker 200 MHz à 50,32 MHz. Les spectres de RMN  $^{31}\text{P}$

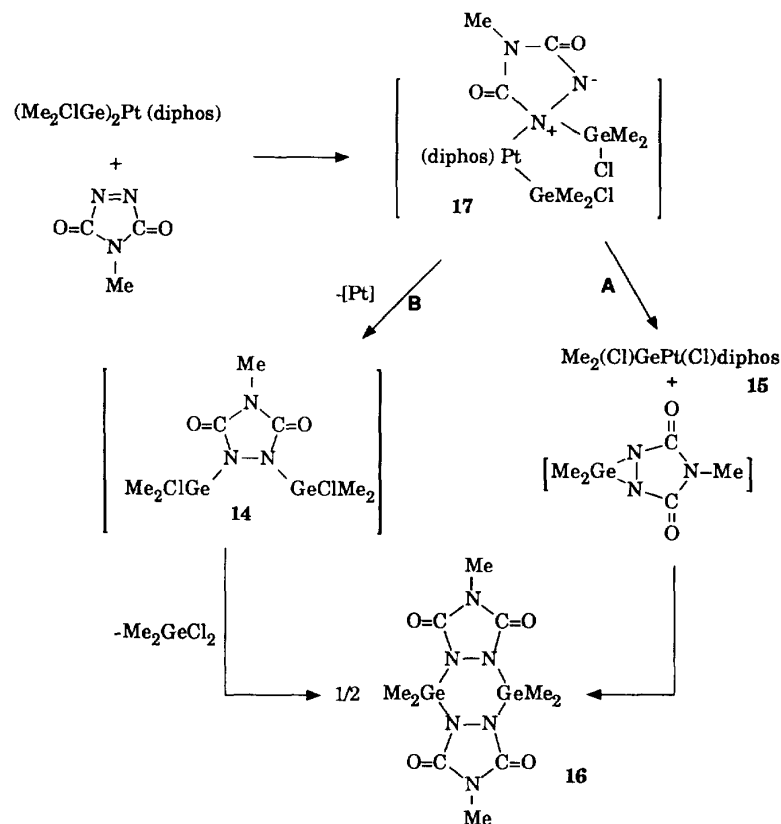


Schéma 10

ont été réalisés à 81,015 MHz sur un spectromètre AC Bruker 200 MHz (les déplacements chimiques sont donnés par rapport à  $\text{H}_3\text{PO}_4$  pris comme référence).

Les études par chromatographie en phase gazeuse ont été réalisées avec un chromatographe HP 5890 série II utilisant l'azote comme gaz vecteur et une colonne semi-capillaire apolaire, en méthylsilicone, de dimensions : 10 m  $\times$  0,53 mm  $\times$  2,65  $\mu\text{m}$ .

Les spectres de masse ont été enregistrés sur un spectromètre Nermag R10-10H ou un spectromètre Hewlett Packard 5989 A (impact électronique : 70 eV ou ionisation chimique :  $\text{CH}_4$ ). Dans tous les cas, l'enveloppe des pics obtenus pour les polygermanes est en parfait accord avec la distribution isotopique attendue basée sur le nombre d'isotopes du germanium.

Les microanalyses ont été réalisées par le laboratoire de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex.

#### $(\text{ClMe}_2\text{Ge})_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ 1

– Une solution de 0,40 g (0,535 mmol) de  $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$  dans 1,5 mL de benzène, est ajoutée à 0,148 g (0,535 mmol) de *sym*-dichlorotétraméthyl-digermanium dans 1 mL de benzène. Le dégagement d'éthylène terminé, un précipité jaune apparaît immédiatement. Celui-ci est filtré, lavé avec 5 mL de benzène, puis séché sous pression réduite ( $10^{-2}$  mmHg). On isole 0,480 g (Rdt 91%) de 1. Les analyses de RMN et de spectrométrie de masse mettent en évidence la formation d'un mélange *cis/trans* en proportions relatives de (20/80) de  $(\text{ClMe}_2\text{Ge})_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ .

– A une solution de 1,27 g (1,70 mmol) de bis(triphénylphosphine)(éthylène)platine(0) dans 10 mL de benzène, on ajoute 0,47 g (1,70 mmol) de *sym*-dichlorotétraméthyl-digermanium dans 2 mL de benzène. Un dégagement gazeux d'éthylène est observé; les analyses de RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  révèlent la présence des deux isomères *cis/trans* en proportions relatives de (5/95).

Cette solution est maintenue à température ambiante pendant 12 h sous atmosphère inerte. On observe progressivement l'apparition de cristaux jaunes isolés par filtration (0,022 g – Rdt 83% apprécié en RMN – de dérivé *cis* présent dans la solution précédente). Ces cristaux sont solubilisés dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; les analyses de RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  de cette solution révèlent la présence d'un mélange *cis/trans* de  $(\text{ClMe}_2\text{Ge})_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$  en proportion 90/10.

F : 195-200°C (mélange *cis/trans* 20/80).

Anal ( $\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{P}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ ) calc % : C 48,23, H 4,22. Tr % : C 48,40, H 4,20.

Composé *trans* :

IR (pastille KBr) :  $\nu_{\text{Pt-P}} = 422 \text{ cm}^{-1}$ .  $\rho(\text{Me}) = 835 \text{ cm}^{-1}$ .  $\nu_{\text{Ge-C}} = 573 \text{ cm}^{-1}$ .

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) :  $\delta = 0,98 \text{ ppm}$  [s, avec deux satellites,  $J(^1\text{H-C-Ge-}^{195}\text{Pt}) = 8,26 \text{ Hz}$ ; 12 H],  $\delta = 6,90 \text{ ppm}$  [m; 18H],  $\delta = 7,56 \text{ ppm}$  [m; 12H].

RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) :  $\delta = 25,17 \text{ ppm}$  [s, avec deux satellites,  $J(^{195}\text{Pt-}^{31}\text{P}) = 2327 \text{ Hz}$ ].

Composé *cis* :

IR (pastille KBr) :  $\nu_{\text{Pt-P}} = 450 \text{ cm}^{-1}$ .  $\rho(\text{Me}) = 835 \text{ cm}^{-1}$ .  $\nu_{\text{Ge-C}} = 573 \text{ cm}^{-1}$ .

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\delta = 0,32$  ppm [d;  $J(^1\text{H-C-Ge-Pt-}^{31}\text{P}) = 1,75$  Hz avec deux satellites dédoublés  $J(^1\text{H-C-Ge-}^{195}\text{Pt}) = 10,1$  Hz; 12H].

RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  : ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\delta = 21,31$  ppm [s, avec deux satellites,  $J(^{195}\text{Pt-}^{31}\text{P}) = 2\,210$  Hz].

Spectre de masse :  $m/z = 818$  ( $\text{M}^+ \cdot \text{MeCl}$ ).

#### ( $\text{ClMe}_2\text{Ge}$ ) $_2\text{Pt}(\text{diphos})$ **2**

A une solution de 1,00 g (1,00 mmol) de ( $\text{ClMe}_2\text{Ge}$ ) $_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$  dans 10 mL de benzène, on ajoute 0,40 g (1,00 mmol) de 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane. Le mélange réactionnel est maintenu 3 jours à température ambiante. Après filtration, le précipité est lavé avec 5 mL de benzène puis séché sous pression réduite ( $10^{-2}$  mmHg). On récupère 0,61 g (Rdt 70%) de bis(chlorodiméthylgermyl)platine(II)(diphos) sous forme de cristaux jaunes brillants.

F : 252-254°C (déc).

IR (pastille KBr) :  $\nu_{\text{GePt}} = 392$   $\text{cm}^{-1}$ .  $\nu_{\text{Pt-P}} = 441,481$   $\text{cm}^{-1}$ .  $\nu_{\text{Ge-C}} = 528,568$   $\text{cm}^{-1}$ .  $\rho(\text{Me}) = 830$   $\text{cm}^{-1}$ .

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\delta = 0,57$  ppm [d;  $J(^1\text{H-C-Ge-Pt-}^{31}\text{P}) = 1,3$  Hz avec deux satellites dédoublés  $J(^1\text{H-C-Ge-}^{195}\text{Pt}) = 12,03$  Hz; 12H].  $\delta = 2,05$  ppm [d;  $J(^1\text{H-C-}^{31}\text{P}) = 19,96$  Hz avec deux satellites (d,d),  $J(^1\text{H-C-P-}^{195}\text{Pt}) = 18,51$  Hz; 4 H].  $\delta = 7,53$  ppm [m; 12H].  $\delta = 7,75$  ppm [m; 8H].

RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\delta = 55,36$  ppm [s, avec deux satellites  $J(^{195}\text{Pt-}^{31}\text{P}) = 2\,025$  Hz].

Spectre de masse :  $m/z = 833$  ( $\text{M}^+ \cdot \text{Cl}$ ).

Anal ( $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{Ge}_2\text{Cl}_2\text{P}_2$ ) : calc % : C 41,39, H 4,14. Tr % : C 41,68, H 4,08.

#### Thermolyse de ( $\text{ClMe}_2\text{Ge}$ ) $_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ **1** dans le benzène

Une solution de 0,05 g (0,05 mmol) de ( $\text{ClMe}_2\text{Ge}$ ) $_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$  dans 1 mL de benzène est maintenue, en tube scellé, à 120°C durant 4 h. Les analyses de RMN  $^1\text{H}$  et de spectrométrie de masse dénotent la formation des dérivés suivants :

$\text{Me}_2\text{GePhCl}$  : 60%\* ; RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) :  $\delta = 0,37$  ppm [s; 6H]. Spectre de masse :  $m/z = 216$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{Me}_2\text{GeCl}_2$  : 14%\* ; RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) :  $\delta = 0,59$  ppm [s; 6H]. Spectre de masse :  $m/z = 174$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{Me}_2(\text{Cl})\text{GeGe}(\text{Cl})\text{Me}_2$  : 12%\* ; RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) :  $\delta = 0,62$  ppm [s; 6H]. Spectre de masse :  $m/z = 276$  ( $\text{M}^+$ ) (déjà décrit [14]).

$\text{Me}_3\text{GeGe}(\text{Cl})\text{Me}_2$  : 5%\* ; RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) :  $\delta = 0,27$  ppm [s; 9H].  $\delta = 0,59$  ppm [s; 6H]. Spectre de masse :  $m/z = 256$  ( $\text{M}^+$ ) (déjà décrit [14]) ainsi que des traces de ( $\text{Me}_2\text{GeO}$ ) $_3$ . (\* pourcentages relatifs).

Tous ces produits ont été également identifiés par comparaison avec des échantillons authentiques synthétisés par ailleurs.

#### Thermolyse de ( $\text{ClMe}_2\text{Ge}$ ) $_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ **1** dans le toluène et l'anisole

Selon le même processus expérimental que celui décrit précédemment, la thermolyse de **1**, dans un solvant de type  $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$  (avec  $\text{X} = \text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ ), conduit à la formation des dérivés suivants :

$\text{Me}_2\text{GePhCl}$  : 55%\* ;  $\text{Me}_2\text{GeCl}_2$  : 12%\* ;  $\text{Me}_2\text{ClGeGeClMe}_2$  : 11%\* ;  $\text{Me}_2\text{ClGeC}_6\text{H}_4\text{X}$  : < 3%\* pour  $\text{X} = \text{OMe}$ ; 0% pour  $\text{X} = \text{Me}$ ;  $\text{Me}_3\text{GeGeClMe}_2$  : 5%\* ; à côté de traces de ( $\text{Me}_2\text{GeO}$ ) $_3$ . (\* pourcentages relatifs).

Tous ces dérivés ont été identifiés par analyses de RMN  $^1\text{H}$  et de spectrométrie de masse (comparaison avec des échantillons authentiques).

#### Réaction de ( $\text{ClMe}_2\text{Ge}$ ) $_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ **1** avec le phénylacétylène

A une solution de 0,035 g (0,036 mmol) de ( $\text{ClMe}_2\text{Ge}$ ) $_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$  dans 1 mL de benzène est ajouté un excès de phénylacétylène (0,69 mmol). Le mélange réactionnel est maintenu 3 h à 120°C au sein d'un tube scellé. Les analyses de RMN  $^1\text{H}$  et spectrométrie de masse couplée avec la chromatographie mettent en évidence la formation de  $\text{ClMe}_2\text{GeC(H)=C(Ph)GeMe}_2\text{Cl}$  **7** (56%) (*Z/E*) en proportions relatives de (99/1) à côté de l'oxyde correspondant

$\text{Me}_2\text{GeC(H)=C(Ph)Ge(Me)}_2\text{O}$  **7'** (6%) ainsi que la présence de  $\text{Me}_2\text{GeClPh}$  (8%\*) et  $\text{Me}_2\text{ClGeCH=CHPh}$  **6** (28%\*).

**7** : RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = 0,82$  ppm [s; 6H].  $\delta = 1,04$  ppm [s; 6H].  $\delta = 6,94$  ppm [s; 1H].  $\delta = 7,05$ -7,40 ppm [m; 5H]. Anal ( $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{Ge}_2$ ) : calc % : C 38,09, H 4,8. Tr % : C 38,04, H 4,82.

Spectre de masse :  $m/z = 378$  ( $\text{M}^+$ ).

**7'** : RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) :  $\delta = 0,87$  ppm [s; 6H].  $\delta = 1,10$  ppm [s; 6H].  $\delta = 6,87$  ppm [s; 1H].  $\delta = 7,04$ -7,35 ppm [m; 5H].

Spectre de masse :  $m/z = 324$  ( $\text{M}^+$ ). (\* pourcentages relatifs).

#### Réaction de ( $\text{ClMe}_2\text{Ge}$ ) $_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ **1** avec le 2,3-diméthylbutadiène

Un mélange de 0,05 g (0,05 mmol) de ( $\text{ClMe}_2\text{Ge}$ ) $_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$  et de 1 mL de 2,3-diméthylbutadiène est maintenu, en tube scellé, 4 h à 150°C. Les analyses de RMN  $^1\text{H}$  et spectrométrie de masse du mélange réactionnel révèlent la présence des produits suivants :

$\text{Me}_2\text{GeClPh}$  : 30%\* ;  $\text{Me}_2\text{GeCl}_2$  : 10%\* ;  $\text{Me}_2\text{ClGeCH}_2\text{C(Me)}$

$=\text{CMe}_2$  **5** : 10%\* ;  $\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{C(Me)=C(Me)CH}_2$  **4** : < 5%\* ;  $\text{ClMe}_2\text{GeCH}_2\text{C(Me)=C(Me)CH}_2\text{GeMe}_2\text{Cl}$  **3** : 12%\*. (\* pourcentages relatifs).

**3** : RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = 0,69$  ppm [s; 6H].  $\delta = 1,70$  ppm [s; 3H].  $\delta = 2,13$  ppm [s; 2H].

Spectre de masse :  $m/z = 358$  ( $\text{M}^+$ ).

#### Thermolyse de ( $\text{ClMe}_2\text{Ge}$ ) $_2\text{Pt}(\text{diphos})$ **2** dans le benzène

Une solution de 0,05 g (0,06 mmol) de ( $\text{ClMe}_2\text{Ge}$ ) $_2\text{Pt}(\text{diphos})$  dans 1 mL de benzène est maintenue, en tube scellé, à 180°C durant 3 jours. Les analyses de RMN  $^1\text{H}$  et de spectrométrie de masse mettent en évidence la présence de :

$\text{Me}_2\text{GeClPh}$  : 70%\* ;  $\text{Me}_3\text{GePh}$  : 15%\* ;  $\text{Me}_3\text{GeGeClMe}_2$  : 8%\* ;  $\text{Me}_2\text{GeCl}_2$  : 5%\* ; et des traces de ( $\text{Me}_2\text{GeO}$ ) $_3$ . (\* pourcentages relatifs).

#### $\text{Me}_2\text{GeSGe(Me)}_2\text{Pt}(\text{diphos})$ **8**

A une solution de 0,20 g (0,23 mmol) de bis(chlorodiméthylgermyl)platine(II)(diphos) dans 10 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , on ajoute 0,60 g (7,6 mmol) de  $\text{Na}_2\text{S}$ . Le mélange réactionnel est maintenu 12 h sous ultrasons. Après élimination de l'excès de  $\text{Na}_2\text{S}$  et de  $\text{NaCl}$  par filtration, le filtrat est concentré sous pression réduite. Le résidu est repris avec 5 mL de benzène puis filtré et séché sous pression réduite. On obtient 0,16 g (Rdt 81%) de **8**, un solide blanc.

F : 243-245°C (déc).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\delta = 0,29$  ppm [d;  $J(^1\text{H-C-Ge-Pt-}^{31}\text{P}) = 1,72$  Hz; avec deux satellites dédoublés  $J(^1\text{H-C-Ge-}^{195}\text{Pt}) = 14,25$  Hz; 12H].  $\delta = 2,18$  ppm [d;  $J(^1\text{H-C-}^{31}\text{P}) = 18,07$  Hz avec deux satellites (d,d),  $J(^1\text{H-C-P-}^{195}\text{Pt}) = 15,22$  Hz; 4H]  $\delta = 7,47$  ppm [m; 12H].  $\delta = 7,73$  ppm [m; 8H].

RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  : ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\delta = 55,22$  ppm [s, avec deux satellites  $J(^{195}\text{Pt-}^{31}\text{P}) = 1\,868$  Hz].

Spectre de masse :  $m/z = 832$  ( $\text{M}^+$ ).

Anal ( $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{Ge}_2\text{P}_2\text{PtS}$ ) : Calc % : C 43,33, H 4,33, S 3,85. Tr % : C 43,16, H 4,29, S 3,73.

#### $\text{Me}_2\text{GeN}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{Pt}(\text{diphos})$ **9**

Une solution de 0,012 g (0,118 mmol) d'aminophényldilithium [obtenue à  $-78^\circ\text{C}$  à partir de 0,011 g (0,118 mmol) d'aniline et 0,15 mL d'une solution de butyllithium à 1,6 M dans l'hexane – reflux 36 h – dans 2 mL de xylène est ajoutée goutte à goutte à une solution de 0,110 g (0,118 mmol) de bis(chlorodiméthylgermyl)platine(II)(diphos) dans 5 mL de benzène. Le mélange réactionnel est porté à reflux durant 12 h. Après filtration et élimination du solvant sous pression réduite, on isole 0,025 g (Rdt 24%) de **9** sous forme d'une poudre orange.

F : 116–118 (déc).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\delta = 0,30$  ppm [d;  $J(^1\text{H-C-Ge-Pt-}^{31}\text{P}) = 1,52$  Hz; avec deux satellites dédoublés  $J(^1\text{H-C-Ge-}^{195}\text{Pt}) = 12,59$  Hz; 12H].  $\delta = 2,25$  ppm [d;  $J(^1\text{H-C-}^{31}\text{P}) = 17,72$  Hz; avec deux satellites (d,d),  $J(^1\text{H-C-P-}^{195}\text{Pt}) = 14,37$  Hz; 4H]  $\delta = 7,48$  ppm [m; 12H].  $\delta = 7,53$  ppm [m; 8H].

RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  : ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\delta = 58,10$  ppm [s, avec deux satellites  $J(^{195}\text{Pt-}^{31}\text{P}) = 1\,863$  Hz].

Spectre de masse :  $m/z = 875$  ( $\text{M}^+ - \text{Me}$ ).

#### $\text{Me}_2\text{Ge}[(\eta\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_4)]\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{Pt}(\text{diphos})$ **10**

Le 1,1'-ferrocénylène dilithium.TMEDA a été préparé selon [15] : un mélange de 11,10 mL (74 mmol) de tétraméthyléthylènediamine dans 10 mL d'hexane et de 30 mL d'une solution de butyllithium (74 mmol) dans l'hexane est ajouté, goutte à goutte, durant 30 min avec agitation, à une solution de 5,6 g (30 mmol) de ferrocène dans 250 mL d'hexane. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant 18 h, à température ambiante. Des cristaux orangés se forment. Après filtration et lavage du précipité avec 50 mL d'éther, on obtient 9,42 g (Rdt 94%) de  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})_2\text{Fe}$ .TMEDA.

A 0,06 g (0,19 mmol) de  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})_2\text{Fe}$ .TMEDA en suspension dans 5 mL de pentane, on ajoute 0,17 g (0,19 mmol) de bis(chlorodiméthylgermyl)platine(diphos) dans 3 mL d'éther. Le mélange réactionnel, revenu à température ambiante, est chauffé durant 24 h. Après filtration et concentration sous pression réduite, on isole 0,035 g (Rdt 19%) de **10** (poudre orange).

F : 166–168 (déc).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) :  $\delta = 0,29$  ppm [d;  $J(^1\text{H-C-Ge-Pt-}^{31}\text{P}) = 1,42$  Hz avec deux satellites  $J(^1\text{H-C-Ge-}^{195}\text{Pt}) = 11,42$  Hz; 12H].  $\delta = 2,31$  ppm [d;  $J(^1\text{H-C-}^{31}\text{P}) = 17,62$  Hz; avec deux satellites (d,d)  $J(^1\text{H-C-P-}^{195}\text{Pt}) = 14,21$  Hz; 4H].  $\delta = 4,14$  ppm [m; 4H].  $\delta = 4,24$  ppm [m; 4H].  $\delta = 7,45$  ppm [m; 12H].  $\delta = 7,62$  ppm [s; 8H].

Spectre de masse :  $m/z = 982$  ( $\text{M}^+$ ).

#### Hydrolyse de $(\text{ClMe}_2\text{Ge})_2\text{Pt}(\text{diphos})$ **2** :

##### $\text{Me}_2\text{GeOGe}(\text{Me}_2)\text{Pt}(\text{diphos})$ **11**

A une solution de 0,10 g (0,11 mmol) de **2** dans 1 mL de benzène, on ajoute 0,1 mL d'eau. Le mélange réactionnel est chauffé 12 h à  $180^\circ\text{C}$ . Les analyses de RMN et de spectrométrie de masse mettent en évidence la formation

de  $\text{Me}_2\text{GeOGe}(\text{Me}_2)\text{Pt}(\text{diphos})$  (58%\*), à côté de l'oxyde  $(\text{Me}_2\text{GeO})_3$  (37%\*) et de dérivés non identifiés.

##### $\text{Me}_2\text{GeOGe}(\text{Me}_2)\text{Pt}(\text{diphos})$

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) :  $\delta = 1,14$  ppm [d;  $J(^1\text{H-C-Ge-Pt-}^{31}\text{P}) = 1,33$  Hz avec deux satellites dédoublés  $J(^1\text{H-C-Ge-}^{195}\text{Pt}) = 7,18$  Hz; 12H].  $\delta = 1,93$  ppm [d;  $J(^1\text{H-C-}^{31}\text{P}) = 20,15$  Hz avec chacun deux satellites (d, d),  $J(^1\text{H-C-P-}^{195}\text{Pt}) = 15,11$  Hz; 4H].  $\delta = 7,06$  ppm [m; 12H].  $\delta = 7,74$  ppm [m; 8H].

RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = 46,62$  ppm [s, avec deux satellites  $J(^{195}\text{Pt-}^{31}\text{P}) = 1\,760$  Hz].

Spectre de masse :  $m/z = 814$  ( $\text{M}^+$ ). (\* pourcentages relatifs).

#### Action de $\text{Br}_2$ , $\text{MeI}$ et $\text{H}_2\text{O}$ sur $\text{Me}_2\text{GeXGe}(\text{Me}_2)\text{PtL}_2$

Les réactions de  $\text{Me}_2\text{GeXGe}(\text{Me}_2)\text{PtL}_2$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{NPh}$ ) avec différents réactifs ont été réalisées au sein du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Les dérivés obtenus ont été caractérisés par RMN  $^1\text{H}$ , spectrométrie de masse couplée avec la chromatographie et identifiés par comparaison avec des échantillons authentiques.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I.

Tableau I.

Réactifs	$\text{Me}_2\text{GeXGe}(\text{Me}_2)\text{PtL}_2$	Produits (Rdt)
$\text{Br}_2$ 0,04 g (0,25 mmol)	$\text{X}=\text{S}$ 0,20 g (0,24 mmol)	$\text{Me}_2\text{GeBr}_2$ (82%) $(\text{Me}_2\text{GeS})_3$ (82%)
$\text{MeI}$ 0,07 g (0,50 mmol)	$\text{X}=\text{S}$ 0,20 g (0,24 mmol)	$(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{S}$ (78%)
$\text{H}_2\text{O}$ 0,5 mL	$\text{X}=\text{NPh}$ 0,20 g (0,23 mmol)	$\text{Me}_2\text{GeOGe}(\text{Me}_2)\text{PtL}_2$ (76%)

#### Réaction de $\text{Me}_2\text{GeOGe}(\text{Me}_2)\text{Pt}(\text{diphos})$ avec le phénylacétylène

A 0,10 g d'un mélange contenant 68% de  $\text{Me}_2\text{GeOGe}(\text{Me}_2)\text{Pt}(\text{diphos})$  et 27% de  $(\text{Me}_2\text{GeO})_3$ , on ajoute 0,12 g (1 mmol) de phénylacétylène. Le mélange réactionnel est chauffé 3 h à  $100^\circ\text{C}$ . Les analyses de RMN  $^1\text{H}$  et de spectrométrie de masse mettent en évidence la formation des dérivés suivants :

$\text{Me}_2\text{GeCHC}(\text{Ph})\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{O}$  **7'** : 59%\* ;  $(\text{Me}_2\text{GeO})_3$  : 33%\* ; à côté de dérivés non identifiés. (\* pourcentages relatifs).



Réaction de  $\text{Me}_2\text{GeSGe}(\text{Me}_2)\text{Pt}(\text{diphos})$  **8**  
avec la 4-méthyltriazolinedione

A une solution de 0,10 g (0,12 mmol) de  $\text{Me}_2\text{GeSGe}(\text{Me}_2)\text{Pt}(\text{diphos})$  en solution dans 1 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , on ajoute 0,014 g (0,12 mmol) de 4-méthyltriazolinedione. Le mélange, décoloré immédiatement, est concentré sous pression réduite; on

isole 0,015 g de  $\text{Me}_2\text{GeNC}(\text{O})\text{N}(\text{Me})\text{C}(\text{O})\text{NGe}(\text{Me}_2)\text{S}$  **13**

(Rdt 37%), un solide jaune.

PF = 154-156°C.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) :  $\delta$  = 0,54 ppm [s; 12H].  $\delta$  = 2,90 ppm [s; 3H].

Spectre de masse :  $m/z$  = 351 ( $\text{M}^+$ ).

Réaction de  $(\text{ClMe}_2\text{Ge})_2\text{Pt}(\text{diphos})$  **2** avec la 4-méthyltriazolinedione

A une solution de 0,10 g (0,115 mmol) de **2** dans 1 mL de benzène, on ajoute 0,013 g (0,115 mmol) de 4-méthyltriazolinedione dans 1 mL de benzène. Le mélange réactionnel, qui se décolore immédiatement, est abandonné 2 h à température ambiante. Après filtration, le résidu réactionnel est lavé avec 1 mL de benzène, séché sous pression réduite. On isole 0,06 g (Rdt 68%) de **15** sous forme d'un solide blanc. Le filtrat est concentré sous pression réduite; on récupère 0,033 g (Rdt 68%) de **16**, un solide blanc.

**15** : F : 309-312°C.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\delta$  = 0,26 ppm [d;  $J(^1\text{H-C-Ge-Pt-}^{31}\text{P})$  = 0,835 Hz avec deux satellites dédoublés  $J(^1\text{H-C-Ge-}^{195}\text{Pt})$  = 12,66 Hz; 6H].  $\delta$  = 2,26 ppm [d;  $J(^1\text{H-C-}^{31}\text{P})$  = 18,89 Hz avec deux satellites (d,d),  $J(^1\text{H-C-P-}^{195}\text{Pt})$  = 17,06 Hz; 4H]  $\delta$  = 7,47 ppm [m; 12H].  $\delta$  = 7,71 ppm [m; 8H].

RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\delta$  = 53,10 ppm [s; avec deux satellites  $J(^{195}\text{Pt-}^{31}\text{P})$  = 1 990 Hz].

Spectre de masse :  $m/z$  = 731 ( $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ).

**16** : F : 167-169°C.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) :  $\delta$  = 0,84 ppm [s, 12H].  $\delta$  = 2,72 ppm [s, 6H].

Spectre de masse :  $m/z$  = 432 ( $\text{M}^+$ ).

## Références

- 1 Barrau J, Rima G, Cassano V, Satgé J, *Inorg Chim Acta* (1992) 198-200, 461 et *Organometallics* (1995) sous presse
- 2 Yamashita H, Kobayashi T, Tanaka M, Samuels JA, Streib WE, *Organometallics* (1992) 11, 2330
- 3 Glockling F, Hooton KA, *J Chem Soc A* (1967) 1066
- 4 Appleton TG, Clark HC, Manzer LE, *Coord Chem Rev* (1973) 10, 335
- 5 Tanaka M, Uchimar Y, Lautenschlager HJ, *Organometallics* (1991) 10, 16
- 6 Uchimar Y, El Sayed AMM, Tanaka M, *Organometallics* (1993) 12, 2065 et références citées
- 7 Braterman PS, Cross RJ, Brent Young G, *J Chem Soc Dalton* (1977) 1892
- 8 Braterman PS, Cross RJ, Brent Young G, *J Chem Soc Dalton* (1976) 1306
- 9 Merwein RK, Schnabel RC, Koole JD, Roddick D, *Organometallics* (1992) 11, 2972
- 10 Massol M, Satgé J, *Bull Soc Chim Fr* (1965) 2446 et *CR Acad Sci, Paris* (1965) 261, 170
- 11 Kobayashi T, Hayashi T, Yamashita H, Tanaka M, *Chem Let* (1988) 1411
- 12 Barrau J, Rima G, El Amine M, Satgé J, *J Organomet Chem* (1988) 345, 39 et références citées
- 13 Barrau J, Escudié J, Satgé J, *Chem Rev* (1990) 90, 283
- 14 Barrau J, Rima G, El Amine M, Satgé J, *Synth React Inorg Met Org Chem* (1988) 18, 21
- 15 Rausch MD, Cappenelli DJ, *J Organomet Chem* (1967) 10, 127