

SYNTHESE DE DERIVES MONO- OU DISILICIÉS AU NIVEAU D'UN CARBONE FONCTIONNEL *

ALPHONSE EKOUYA RAYMOND CALAS JACQUES DUNOGUES CLAUDE BIRAN
 et NORBERT DUFFAUT (avec la collaboration technique de PAULETTE LAPOUYADE)

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Etain associé au CNRS (no 35) Université de Bordeaux I 351 Cours de la Libération 33405 Talence Cedex (France)

(Reçu le 30 mars 1979)

Summary

Aliphatic saturated amides treated with $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$ were found to react in two ways. Either alkoxy-silanes, mono- or di-silylated at the functional carbon or C-silylated amines were obtained dependent of the original amide structure and the experimental conditions. $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHN}(\text{SiMe}_3)_2$ exhibited physicochemical properties that are particular for hindered rotation about the C-N bond. A general mechanism is proposed to explain these results.

Résumé

Les amides aliphatiques saturés présentent, vis-à-vis de la silylation directe par le système $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$ à 0-10°C une double réactivité selon le modèle et les conditions opératoires choisis, la réaction peut être orientée vers la formation d'alkoxy-silanes mono- ou disiliciés au niveau de l'atome de carbone fonctionnel ou vers celle d'amines C-siliciées.

Le composé $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH-N}(\text{SiMe}_3)_2$ possède des propriétés physicochimiques particulières dues à une gêne à la libre rotation autour de la liaison C-N.

Une interprétation de l'ensemble des résultats est proposée.

1. Introduction

Au cours de travaux antérieurs se situant dans le cadre des recherches de méthodes nouvelles de création de la liaison silicium-carbone [1], nous avons réalisé la C-silylation d'amides aromatiques [2,3] ou α,β -éthyléniques [4], la réac-

* Dédié à M. le Professeur Henri Normant, Membre de l'Institut, à l'occasion de son 72ème anniversaire.

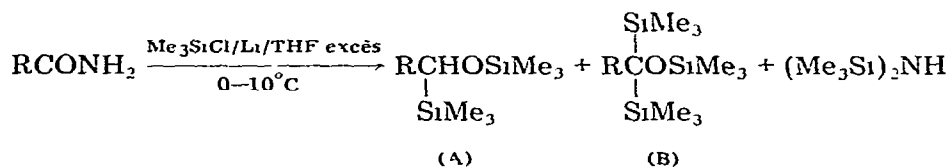
tion ayant ensuite été étendue au cas des sorbamides [5]. Par contre, en série aliphatique saturée, aucun exemple de C-silylation directe d'amides n'avait été décrit jusqu'ici à notre connaissance. Nous avons entrepris cette étude en utilisant le système $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$, ce réactif ayant déjà donné des résultats positifs avec les aldéhydes [6], cétones [6], esters [7] et nitriles [8] aliphatiques saturés. L'objectif était de réaliser une mono- ou une disilylation au niveau de l'atome de carbone fonctionnel afin de préparer des intermédiaires de synthèse.

Nous étudierons successivement des amides non substitués RCONH_2 ($\text{R} = \text{H}$, Me , $i\text{-Pr}$, $t\text{-Bu}$), un amide monosubstitué (HCONHMe) et un amide disubstitué HCONMe_2 . Par la suite, quelques essais ont été effectués en présence de triéthylamine qui change l'orientation de la réaction. Les résultats seront rapportés dans la dernière partie.

2. Résultats

2.1 Silylation d'amides primaires saturés non substitués

La réaction s'effectue selon le schéma



Les résultats sont rapportés dans le Tableau 1.

Ces résultats appellent les commentaires suivants (i) La fonction amide est peu réactive et malgré un excès d'agent de silylation, la totalité de l'amide n'est pas transformée; cette réaction s'accompagne de la formation de Me_3Si_2 (ii) Dans tous les cas $\text{Me}_3\text{SiNHSiMe}_3$ est isolé avec un rendement de l'ordre de 50–60%. Avec le formamide, une étude plus approfondie du milieu réactionnel a permis de mettre en évidence la formation d'environ 5% de $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHN}(\text{SiMe}_3)_2$, cristallisé (F 190°C) composé dont il sera question plus loin (iii) A l'exception de I* pour lequel nous avons précédemment décrit un mode rapide d'obtention [10], les dérivés du type A, aisément préparés en série aromatique [11], étaient difficiles d'accès en série aliphatique [6,7]**. Quant aux dérivés du type B dont le premier exemple avait été décrit au Laboratoire (dérivé VIII, silylation du chlorure de pivaloyl par $\text{Me}_3\text{SiCl/Mg/HMPT}$ [13]) ils avaient été obtenus par silylation d'esters [7,14–17]. La méthode que nous proposons est de mise en oeuvre simple et rapide et les dérivés sont aisément séparables par distillation.

La réactivité de la liaison silicium-carbone, même en série aliphatique, ouvre des perspectives pour l'utilisation de ces dérivés comme intermédiaires de synthèse.

(iv) Contrairement à une publication antérieure [6], III peut être obtenu,

* Obtenu aisément par silylation de $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{OH}$ préparé selon réf 9

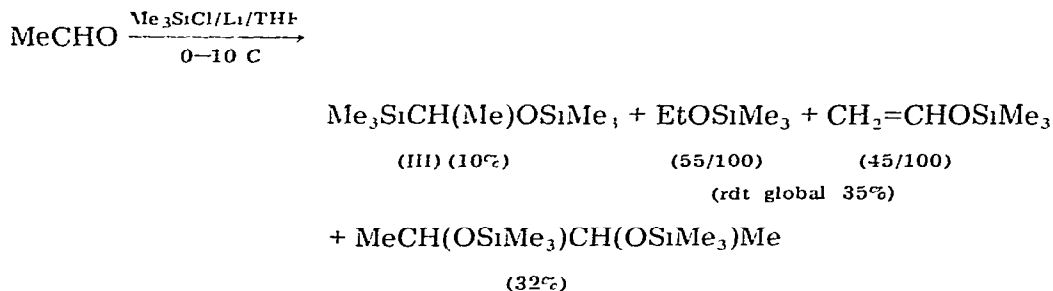
** Nous n'envisagerons pas ici la série aromatique (travaux de H Gilman, A G Brook, R West, etc.) En série aliphatique $\text{RCH}(\text{SiMe}_3)(\text{OSiMe}_3)$ peut être obtenu par silylation de l'alcool correspondant RCHOHSiMe_3 préparé par exemple selon réf 12

TABLEAU I

SILYLATION DE RCONH₂ PAR Me₃SiCl/Li/THF

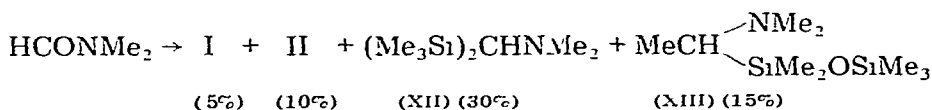
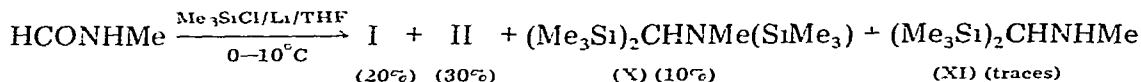
R	Produits formés (rdt (%) par rapport à l'amide engagé)	
H	Me ₃ SiCH ₂ OSiMe ₃ (I) 30	(Me ₃ Si) ₂ CHOSiMe ₃ (II) 25
Me	Me ₃ SiCH(Me)OSiMe ₃ (III) 35	(Me ₃ Si) ₂ C(Me)OSiMe ₃ (IV) 20
i-Pr	Me ₃ SiCH(i-Pr)OSiMe ₃ (V) 32	(Me ₃ Si) ₂ C(i-Pr)OSiMe ₃ (VI) 20
t-Bu	Me ₃ SiCH(t-Bu)OSiMe ₃ (VII) 20	(Me ₃ Si) ₂ C(t-Bu)OSiMe ₃ (VIII) 30

mais avec de très faibles rendements, par silylation directe de l'acétaldéhyde



2.2 Silylation de HCONHMe et HCONMe₂

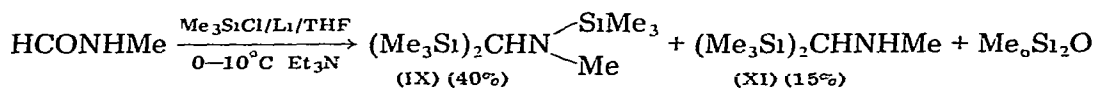
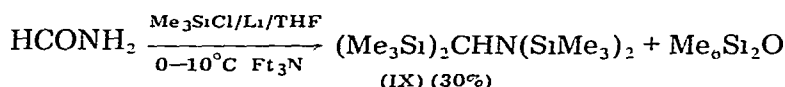
La formation d'amines concurrençait alors celle d'alcoxy-silanes surtout avec HCONMe₂.



I et II sont accompagnés de (Me₃Si)₂NMe (séparé avec un rendement de 25%) et de Me₃SiNMe₂ (seulement mis en évidence mais non séparé)

Il faut noter que le *N*-diméthylformamide ne possédant pas d'hydrogène lié à l'azote ne peut former HCl par réaction avec Me₃SiCl. Ceci nous a suggéré que la formation d'amines pouvait être défavorisée par la présence de HCl, ce qui nous a conduits à reprendre l'étude de la silylation de HCONHMe et surtout de HCONH₂ en présence d'un accepteur de HCl en vue d'obtenir ces amines et en particulier IX dans de meilleures conditions

2.3 Silylation de HCONH₂ et HCONHMe en présence de Et₃N

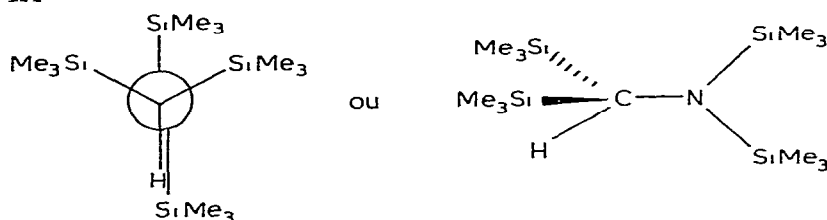


I et II ne se forment alors qu'à l'état de traces dans les deux cas et la méthode constitue alors une bonne voie d'accès à IX et X produits nouveaux. IX en particulier est aisément séparable du milieu par cristallisation.

2.4 Spectres RMN de IX

IX, produit stériquement encombré, présente en RMN certaines particularités. En effet, en RMN du proton, du ^{13}C ou du ^{29}Si , les atomes d'hydrogène de carbone ou de silicium des 4 groupes SiMe_3 se répartissent respectivement en trois signaux d'intensité relative 2/1/1 (cf. partie expérimentale), alors que l'on pourrait en attendre deux d'égale intensité.

Ces anomalies paraissent ne pouvoir s'expliquer que par une gêne à la libre rotation autour de la liaison C-N. Ceci n'est pas surprenant puisque l'on connaît d'autres dérivés tels que $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHCH}(\text{SiMe}_3)_2$ existant dans une conformation bloquée [18]. D'autre part, les disilylamines étudiées jusqu'ici présentent une structure plane [19] au niveau de l'atome d'azote et il est donc très probable qu'il en soit de même pour IX. Nous proposons donc la structure suivante pour IX :

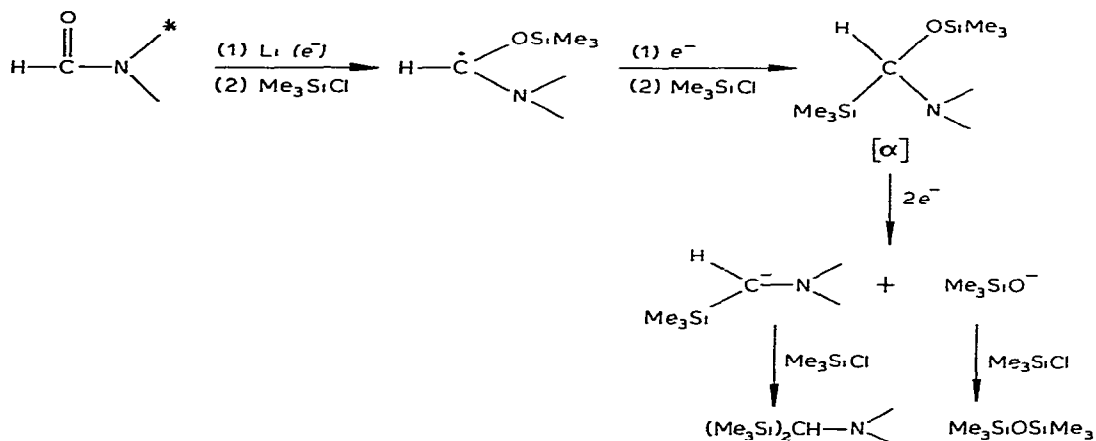


3. Discussion

Bien que la métallation initiale du chlorosilane ne puisse être exclue (en particulier en raison de la formation de Me_6Si_2) [1], nous proposons une interprétation basée sur la métallation de l'amide :

3.1. Formation des amines

Nous proposons le schéma réactionnel suivant (nous avons choisi la série des formamides) :

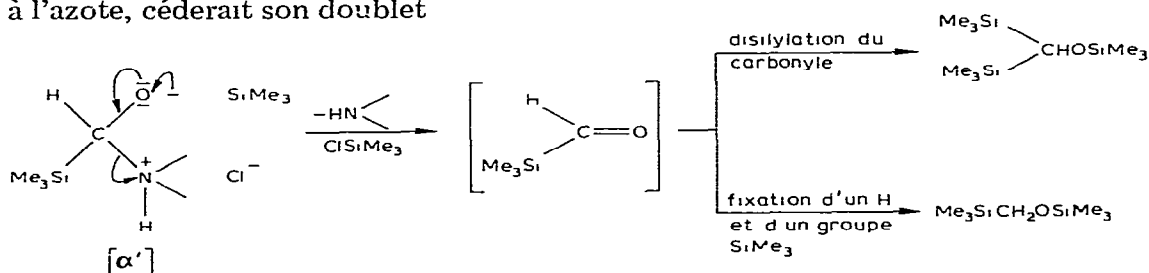


* $-\text{N}=\text{NMe}_2$ ou $\text{NMe}(\text{SiMe}_3)$ ou H ou $\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SiMe}_3(\text{SiMe}_3)$ ou H selon que les atomes d'hydrogène sont totalement ou partiellement substitués par le groupe SiMe_3

Notons que lors de l'étude de la réduction des éthers-oxydes par Na/HMPT ou Li/THF, H Noimant et Cuvigny [20] d'une part et Eisch [21] d'autre part ont proposé, pour interpréter ces réactions, un mécanisme supposant la formation initiale d'un dianion se scindant en deux anions. Pour notre part, nous avons déjà observé ce type de silylation réductrice (transformation d'une liaison C—OSi en C—Si) dans d'autres séries et proposé une interprétation similaire [22]. Dans ce cas également le carbanion serait stabilisé par le groupe SiMe₃ [22 et réf cit].

3.2 Formation des alcoxysilanes

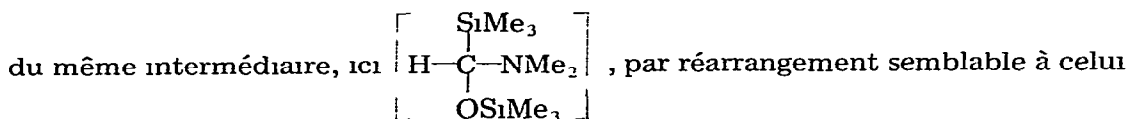
La formation d'alcoxysilanes, très faible à partir du *N*-diméthylformamide, devient préférentielle, en l'absence de triéthylamine, avec les amides non ou monosubstitués à l'azote. Dans ce cas la réaction de *N*-silylsubstitution libère HCl et la réaction peut alors s'interpréter, à partir de [α], par la formation de l'intermédiaire suivant [α'], dans lequel l'atome d'oxygène, basique par rapport à l'azote, céderait son doublet



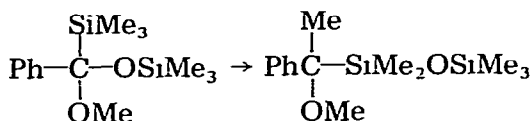
L'évolution de [α'] est comparable à celle des intermédiaires *gem*-aminohydroxylés

Afin de confirmer l'hypothèse du rôle joué par HCl, nous avons effectué un essai de silylation du *N*-diméthylformamide en introduisant HCl pendant l'opération. nous avons effectivement constaté que la scission C≡N était favorisée par rapport à la rupture C=O et qu'il se formait une proportion plus élevée d'alcoxysilanes.

En ce qui concerne la formation de XIII, nous pensons qu'il pourrait être issu



observé précédemment au Laboratoire au cours de l'étude de la silylation d'esters aromatiques [14–15].



4. Partie expérimentale

Appareillage

Il est constitué d'un ballon de Grignard à 4 tubulures muni d'une agitation

mécanique, d'une gaine thermométrique, d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant ascendant relié à une colonne à CaCl_2 et d'un système permettant d'effectuer les réactions sous atmosphère d'azote sec.

Réactifs

Comme nous l'avons envisagé dans la partie Discussion la réduction totale de la fonction trivalente des amides ne nécessite pas seulement trois mais au moins cinq groupes triméthylsilyles. Aussi, le mode opératoire type a-t-il été modifié dans les proportions de réactifs comme suit : amide 0.1 mol, Li 0.6 at. gramme, Me_3SiCl 0.7 mol, THF 180 cm^3 , Et_3N (pour les essais réalisés en présence de ce solvant) 0.15 mol (≈ 15 g).

Nous avons procédé soit de façon normale par addition de l'amide au milieu réactionnel quand celui-ci est liquide, soit de façon inverse par addition du triméthylchlorosilane au milieu réactionnel contenant l'amide quand celui-ci est solide, les amides étant peu solubles dans le THF.

4.1 Cas des amides liquides (le formamide et ses dérivés)

L'amide (0.1 mol) est mis en solution dans 30 cm^3 de THF. Le reste des réactifs (quantités précisées ci-dessus) et 150 cm^3 de THF sont mis dans le réacteur.

Nous introduisons goutte à goutte et très lentement (2 à 4 h) la solution d'amide. Il se produit un abondant précipité blanc qui forme pratiquement une pâte. L'agitation est maintenue pendant 15 h supplémentaires. Dans le cas du diméthylformamide, le milieu est rouge et fume légèrement.

Pour l'extraction, le produit est filtré et lavé plusieurs fois au pentane. Parfois un lavage rapide à l'eau glacée est nécessaire.

Les produits sont séparés par distillation fractionnée à la colonne à bande tournante type Cadrot. Dans le cas du formamide, on obtient en queue de distillation, un résidu solide qui est constitué essentiellement du produit tétrasilicé IX, dont la recristallisation est effectuée dans l'éthanol.

4.2 Cas des amides solides (acétamide, isobutyramide et pivalamide)

Ces amides sont pratiquement insolubles dans le THF. Nous introduisons dans l'appareil l'amide, le lithium et le THF puis nous additionnons, goutte à goutte et très lentement, le triméthylchlorosilane. L'agitation est poursuivie pendant 15 h supplémentaires. Après extraction comme précédemment ou hydrolyse rapide à l'eau glacée chlorhydrique, lavage à l'eau glacée jusqu'à neutralité et séchage sur Na_2SO_4 , le produit disilicé est séparé par distillation, le produit trisilicé est recristallisé dans le méthanol.

4.3 Identification des produits

La pureté des produits obtenus a été contrôlée par CPV analytique à l'aide d'un appareil Intersmat IGC 15 (à catharomètre) avec l'hélium comme gaz vecteur, équipé de colonnes (1/8 pouce de diamètre) Silicones SE 30 à 15% (longueur 2 m) ou à 10% (longueur 3 m) ou Carbowax 20M à 15% (2 m) sur Chromosorb P.

Les produits ont été identifiés par microanalyse (pour les produits nouveaux) et par voie physico-chimique : spectrométries infrarouge (IR) de résonance magnétique nucléaire (RMN) ou de masse (SM).

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrographe Perkin—Elmer modèle 457 (à réseau : 4000—250 cm^{-1}). Les spectres ont été réalisés en film (produit

pu pour les liquides, produit dispersé dans le Nujol ou en solution dans CCl_4 pour les solides) entre deux plaques de NaCl

Les produits siliciés étudiés possèdent en IR les bandes d'absorption caractéristiques du groupe SiMe_3 , vers 1250 , 840 et 755 cm^{-1}

Les spectres RMN du proton ont été effectués au moyen d'appareils Perkin-Elmer R12, Varian A-60A et Perkin-Elmer Hitachi R24A, tous fonctionnant à 60 MHz Bruker WH-90 fonctionnant à 90 MHz

Les spectres RMN du ^{13}C ont été effectués avec un Bruker WP-60 fonctionnant à 15.08 MHz alors que ceux du ^{29}Si ont été enregistrés avec un Bruker WH 90 fonctionnant à 17.87 MHz

Dans tous les cas, le produit est placé en solution dans CCl_4 , CDCl_3 ou C_6D_6 . La référence interne utilisée est en général le chloroforme ($\delta 7.27 \text{ ppm}$) ou très rarement le TMS ($\delta 0 \text{ ppm}$). Nous utiliserons, pour décrire les spectres, les abréviations suivantes: s, singulet, t, triplet, m, multiplet, d, doublet, q, quadruplet. Les déplacements chimiques (δ , ppm) se rapportent au centre du signal.

Les spectres de masse ont été réalisés à l'aide d'un appareil AEI MS 12 ou d'un appareil Micromass 16 F couplé à un système de traitement de données (Data-system) 2040. Nous avons également utilisé quelquefois la technique du couplage masse-chromatographie en phase gazeuse, les appareils étant couplés à un chromatographe PYE 204.

I a été identifié par comparaison CPV et RMN à un échantillon de référence

II. Eb $120^\circ\text{C}/30 \text{ mmHg}$, IR $\nu(\text{C}-\text{OSi})$ à 1060 cm^{-1} , RMN 1 s (1 H) ($\text{H}-\text{C}-\text{O}-$) à 3.22 , 1 s (9 H) (Me_3SiO) à 0.15 et 1 s (18 H) [$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}$] à 0.10

III. Eb. $56^\circ\text{C}/30 \text{ mmHg}$, Eb $130^\circ\text{C}/760 \text{ mmHg}$, IR $\nu(\text{C}-\text{OSi})$ à 1060 cm^{-1} , RMN 1 q (1 H) ($\text{H}-\text{C}-\text{O}$) à 3.45 ($J 6.6 \text{ Hz}$), 1 d (3 H) ($\text{Me}-\text{C}$) à 1.20 , 1 s (9 H) (Me_3SiO) à 0.10 et 1 s (9 H) (Me_3SiC) à 0.00 . SM pic moléculaire $M = 190$, pic de masse 175 ($M - 15$) et 117 ($M - 73$).

III a également été préparé par silylation de $\text{Me}-\text{CHO}$ par MeSiCl/Li/THF dans les conditions précédemment décrites [7] mais en purifiant soigneusement l'acétaldéhyde avant usage. Les autres produits formés au cours de la réaction ont été identifiés par comparaison à des échantillons de référence. SM pic moléculaire pour $M 248$ et pic à 233 ($M - 15$) notamment

IV. Eb $90^\circ\text{C}/30 \text{ mmHg}$, IR $\nu(\text{C}-\text{OSi})$ à 1060 cm^{-1} , RMN 1 s (3 H) ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}$) à 1.48 , 1 s (9 H) (Me_3SiO) à 0.16 et 1 s (18 H) [$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}$], SM pic moléculaire $M 262$, pics à 247 ($M - 15$) et 189 ($M - 73$) notamment

V. Eb $42^\circ\text{C}/2.5 \text{ mmHg}$ identifié par comparaison avec un échantillon de référence [7]

VI. Eb $127^\circ\text{C}/30 \text{ mmHg}$, IR $\nu(\text{C}-\text{OSi})$ à 1050 cm^{-1} , RMN 1 m (septuplet) (1 H) ($\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}$) entre 1.8 et 2.6 , 1 d (6 H) (Me_2C) centré à 1.05 ($J 6 \text{ Hz}$), 1 s (9 H) (Me_3SiO) à 0.16 et 1 s (18 H) [$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}$] à 0.15 . SM pics à 290 (pic moléculaire) 247 ($M - 43$) et 217 ($M - 73$) notamment

VII. Eb $100^\circ\text{C}/30 \text{ mmHg}$, IR $\nu(\text{C}-\text{OSi})$ à 1055 cm^{-1} , RMN s à 3.10 (1 H) ($\text{H}-\text{C}-\text{O}$), à 0.9 (9 H) (t-Bu), 0.13 (9 H) (Me_3SiO) et 0.09 (18 H) ($(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}$)

VIII. F(MeOH) 210°C identifié par comparaison avec un échantillon de réf 7 et 15

IX. F(EtOH) 190°C (sublimation). IR (Nujol) on observe notamment deux bandes à 1020 et 920 cm^{-1} caractéristiques de la liaison $\text{C}-\text{N}$ et du groupe $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ respectivement. RMN ^1H 1 s ($\text{CH}-\text{N}$) à 2.30 , 1 s (9 H) à 0.26 , 1 s

(9 H) à 0 20 et 1 s (18 H) à 0 17. ces trois signaux correspondant aux groupes SiMe_3 . RMN¹³C signaux à 38 26 (1 C tertiaire), 4 47 (3 C primaires), 3 31 (3 C primaires) et 1 36 (6 C primaires) RMN²⁹Si signaux à 7 55 (1 Si), 4 48 (1 Si) et 2.29 (2 Si) SM pic moléculaire *M* 319 et pic à 246 (*M* - 73) notamment

X. Eb 118°C/25 mmHg; IR absorption à 770 cm^{-1} (N-SiMe₃) [20], RMN 1 s (3 H) (Me-N) à 2 50, 1 s (1 H) (CH) à 1.95, 1 s (18 H) ((Me₃Si)₂C) à 0 10 et 1 s (9 H) (N-SiMe₃) à 0 05, SM pic moléculaire *M* 261, pics à 246 (*M* - 15) et 148 (*M* - 73) notamment

XI. Eb. 80°C/30 mmHg IR $\nu(\text{N-H})$ centrée à 3300 cm^{-1} . bandes d'absorption dues à la liaison C-N d'intensité moyenne entre 1030 et 1100 cm^{-1} [21] RMN 1 signal (3 H) (Me-N) à 2 56, 1 signal élargi (1 H) (C-H) à 1 12, 1 s (1 H échangeable à l'eau lourde) (NH) vers 1 et 1 s (18 H) (2 Me₃Si) à 0 02 SM pic moléculaire (*M* 189) pics à 174 (*M* - 15) et 116 (*M* - 73) notamment

XII. Eb 95°C/30 mmHg, RMN 1 s (6 H) (Me₂N) à 2 48, 1 s élargi (1 H) (CH) à 1 48, 1 s (18 H) (2 Me₃Si) à 0 15, SM pic moléculaire *M* 203 pics à 188 (*M* - 15) et 130 (*M* - 73) notamment

XIII. Eb 100°C/40 mmHg; IR $\nu(\text{Si-O-Si})$ 1060 cm^{-1} , RMN 1 s (6 H) (Me₂N) à 2.25, 1 q (1 H) (H-C-N) entre 1.72 et 2 17, 1 d (légèrement élargi comme le quadruplet précédent) à 1.04 (*J* \approx 6 6 Hz), 1 s (15 H) (méthyles liés au silicium) à 0 10; SM pic moléculaire (*M* 219) pics à 204 (*M* - 15), 147 (*M* - 72) et surtout 72 (*M* - 147) qui correspond à MeCHNMe₂ dû à la perte de Me₃SiOSiMe₂.

Bibliographie

- 1 R Calas et J. Dunoguès J Organometal Chem Library, 2 (1976) 277
- 2 P. Bourgeois, R Calas, N. Duffaut et J Dunoguès J Organometal Chem 32 (1971) 79
- 3 P Bourgeois et N Duffaut J. Organometal Chem 35 (1972) 63
- 4 M Bolourtchian P Bourgeois J Dunoguès N Duffaut et R Calas J Organometal Chem 43 (1972) 139
- 5 M. Bolourtchian et A. Saednya, C R. Acad. Sci., Paris Sér. C 283 (1976) 545.
- 6 J Dunoguès, A Ekouya R Calas et N Duffaut, J Organometal Chem 87 (1975) 151
- 7 J-P. Picard A Ekouya J Dunoguès N Duffaut et R. Calas J Organometal Chem, 93 (1972) 51
- 8 A Ekouya, J. Dunoguès N Duffaut et R Calas J Organometal Chem 148 (1978) 221
- 9 J.L. Speier, B F Daubert et R R MacGregor J Amer. Chem Soc 71 (1947) 1474
- 10 A Ekouya, J Dunoguès, N Duffaut et R Calas, J Organometal Chem, 142 (1977) C35
- 11 R. Calas C. Biran, J. Dunoguès et N. Duffaut C R Acad Sci Paris Sér C 269 (1969) 412
- 12 J.J Eisch et J J Franor, J Org Chem, 28 (1963) 2870 D Seyferth J Amer Chem Soc 81 (1959) 1844 A G Brook Advan. Organometal Chem 7 (1968) 95 et réf citées J A Soderquist et A Hassner, J. Organometal. Chem, 156 (1978) C12
- 13 J-P. Picard P. Bourgeois J. Dunoguès et R Calas J Organometal Chem 39 (1972) C49
- 14 J-P. Picard, R. Calas, J Dunoguès et N. Duffaut, J Organometal Chem 26 (1971) 183
- 15 J.-P. Picard, R. Calas, J. Dunoguès N. Duffaut J. Gerval et P Lapouyade J Org Chem 44 (1979) 420.
- 16 I. Kuwajima T. Sato N. Minami et T Abe, Tetrahedron Lett, (1976) 1591.
- 17 I Kuwajima, N Minami, T Abe et T Sato, Bull Soc Chim, Japan, 51 (1978) 2391
- 18 S. Brownstein J. Dunoguès, D. Lindsay et K.U. Ingold J Amer. Chem Soc, 99 (1977) 2073
- 19 C Glidewell, Inorg. Chim Acta, 7 (1973) 69 et réf citées, notamment D W H Rankin A G Robiette, G M Sheldrick B J Aylett I A Ellis et J J. Monaghan J Chem Soc (A) (1969) 1224 C Glidewell, D.W H. Rankin, A.G. Robiette et G M Sheldrick, J. Mol. Struct, 4 (1969) 215 A. Robiette, G.M. Sheldrick, W S. Sheldrick, B. Beagley D W J Cruickshank J J Monaghan B J Aylett et I.A. Ellis J. Chem. Soc. Chem Commun, (1968) 909
- 20 H. Normant et T Cuvigny, Bull Soc Chim Fr, (1966) 3344
- 21 J.J. Eisch, J Org. Chem, 28 (1963) 707.
- 22 C. Biran, N. Duffaut, J. Dunoguès et R Calas, J. Organometal Chem, 91 (1975) 279
- 23 Voir par exemple C. Eaborn, Organosilicon Compounds, Butterworths London 1960, p 347 et réf citées.
- 24 F. Duboudin, Thèse d'Etat, Bordeaux 1973.
- 25 M Avram et G D. Mateescu, Spectres IR, Dunod Ed, Paris, 1970, p 417