

## POLYSILYLATION DE NITRILES AROMATIQUES À PARTIR DE CHLOROSILANES: SYNTHÈSE D'ÉNAMINES

CLAUDE BIRAN, JAMES DÉDIER, JACQUES DUNOGUÈS, RAYMOND CALAS ET NORBERT DUFFAUT (avec la collaboration technique de JACQUELINE GERVAL)

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au C.N.R.S., Université de Bordeaux I - 33, Talence (France)

(Reçu le 31 juillet 1971)

### SUMMARY

The trimethylchlorosilane/magnesium/hexamethylphosphorictriamide system reacts with aromatic nitriles to give enamines. The silylation occurs both on the nitrile function and on the aromatic ring. It begins at the position *ortho* to the nitrile function of 1- and 2-naphthonitrile, and *para* to that of benzonitrile. This latter gives a pentasilylated enamine while tetra- and hexasilylated enamines are obtained from 1-naphthonitrile; with 2-naphthonitrile we isolate two hexasilylated isomers. One of them, by further silylation and after rearrangement of the intermediate enamine, gives an amine including eight  $\text{SiMe}_3$  groups.

Through hydrolysis some enamines lead to aldehydes while others, treated by hydrogen chloride in ether, give amines. Further, for one of these amines we observe a rearrangement of  $\text{SiMe}_3$  groups.

A mechanism is proposed to give an explanation for these reactions.

### RÉSUMÉ

Le système triméthylchlorosilane/magnésium/hexaméthylphosphorotriamide (HMPT) conduit à des énamines *N*-disiliciées par action sur des nitriles aromatiques. La silylation porte à la fois sur la fonction nitrile et sur les cycles aromatiques; sur les noyaux elle débute en *ortho* de la fonction nitrile avec les naphthonitriles-1 et -2 et en *para* avec le benzonitrile. Ce dernier donne une énamine pentasiliciée alors que des énamines tétra- et hexasiliciées ont pu être obtenues avec le naphthonitrile-1. Dans le cas du naphthonitrile-2 nous avons isolé deux isomères hexasiliciés. La silylation ultérieure de l'un d'eux a permis de préparer une amine comportant huit groupes  $\text{SiMe}_3$ .

Par hydrolyse, certaines énamines conduisent à des aldéhydes alors que d'autres, traitées par l'éther chlorhydrique, donnent des amines. Pour l'une de ces amines nous avons en outre observé une transposition de groupes  $\text{SiMe}_3$ .

Un mécanisme est proposé pour interpréter chacune de ces réactions.

---

### INTRODUCTION

Au cours de travaux antérieurs<sup>1</sup> nous avons montré que l'action du système

triméthylchlorosilane/Mg/HMPT sur le benzonitrile conduisait à une amine à la fois  $\alpha$ -siliciée et *para*-silyl-substituée. Avec les imines aromatiques nous obtenions, dans les mêmes conditions, une amine soit  $\alpha$ -siliciée, soit *para*-silyl-substituée suivant l'encombrement stérique au niveau du carbone fonctionnel. Nous avons étendu ce travail aux naphtonitriles-1 et-2.

La réaction est plus complexe en raison des possibilités d'additions multiples de groupes triméthylsilyles aux noyaux naphthaléniques. Dans un premier stade nous isolons des énamines *N*-disiliciées stables en milieu basique. Par silylation ultérieure ces composés peuvent donner : soit de nouvelles énamines, si la fonction n'intervient pas dans la réaction, soit une amine. Par traitement en milieu acide les énamines obtenues conduisent, dans la plupart des cas et par suite d'aromatisation, aux amines de même type que celles précédemment décrites<sup>1,\*</sup>. Lorsque l'aromatisation n'est pas possible, nous obtenons un aldéhyde correspondant à l'hydrolyse normale d'une énamine.

Ces résultats nous ont amenés à développer et à préciser nos travaux antérieurs : ainsi avec le benzonitrile nous avons isolé, par hydrolyse basique, une énamine *para*-disiliciée qui, traitée par l'éther chlorhydrique, redonne le chlorhydrate d'amine précédemment isolé<sup>1</sup>. L'énamine monosiliciée en *para* existe aussi vraisemblablement dans le milieu réactionnel.

## A. RÉSULTATS

Nous exposerons d'abord nos résultats relatifs aux naphtonitriles-1 et -2, puis nous préciserons ceux obtenus avec le benzonitrile et les imines déjà étudiées<sup>1</sup>.

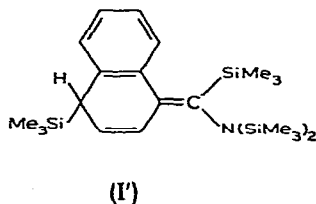
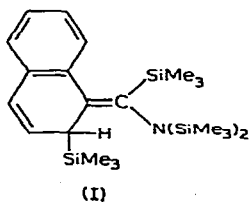
Rappelons d'abord qu'avec les nitriles aromatiques, nous observons toujours, d'emblée, la fixation de quatre groupes triméthylsilyles sans qu'il soit possible d'isoler une imine ou une énimine intermédiaire<sup>1</sup>.

### 1. Silylation du naphtonitrile-1

#### (i) Addition de quatre groupes triméthylsilyles

Cette addition conduit à un composé stable en milieu basique, de structure énamine. En effet, la microanalyse et la spectrographie de masse donnent comme formule brute pour ce composé :  $C_{23}H_{43}Si_4N$ . Le spectre RMN montre d'autre part qu'il existe dans cette molécule 4 protons aromatiques, 2 éthyléniques et 1 aliphatique (en dehors des protons des groupes  $SiMe_3$ ).

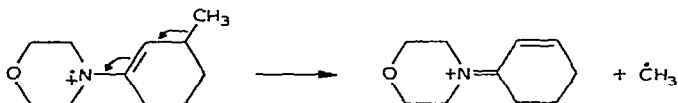
Compte-tenu de ces données, nous pouvons envisager deux formules isomères possibles :



\* Avec l'une d'entre elles nous avons observé en outre une migration de groupes triméthylsilyles.

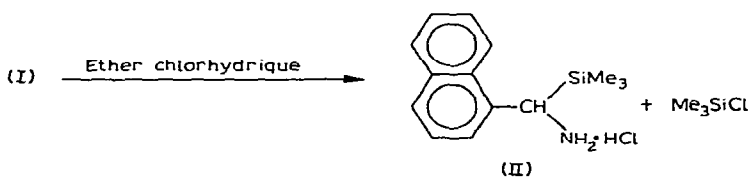
Le spectre RMN ainsi que la silylation ultérieure sont en faveur de (I) mais ne permettent pas de rejeter catégoriquement (I').

*Remarque* : Dans tous les spectres de masse des composés obtenus de structure énamine, nous constatons l'existence d'un pic très intense, M-73 (M-SiMe<sub>3</sub>). Or, Williams et coll.<sup>2</sup> ont montré que les spectres de masse des énamines peuvent être interprétés en supposant une localisation de la charge sur l'atome d'azote dans les ions correspondant à la molécule initiale ayant perdu un électron (ions "moléculaires"); une fragmentation de ces ions en α de la double liaison conduit à de nouveaux ions plus conjugués. Par exemple avec le composé ci-dessous le pic de base m/e 166 correspondrait à la perte, par l'ion "moléculaire", d'un groupe méthyle :



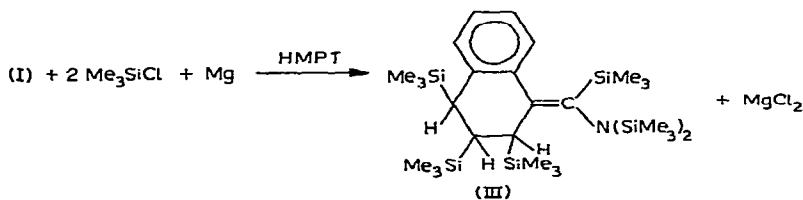
Dans notre cas, le signal M-73 pourrait correspondre à la perte du groupe Me<sub>3</sub>Si situé en position biallylique\* et donc très labile.

*Traitement de (I) par l'éther chlorhydrique*. En milieu chlorhydrique anhydre, les groupements triméthylsilyles liés à l'azote ainsi que celui situé en position biallylique s'éliminent. Le produit obtenu s'aromatise par suite de la transposition de la double liaison pour donner une amine naphthalénique α-siliciée sous forme de chlorhydrate :



(ii). *Fixation de six groupes triméthylsilyles ; silylation de (I)*

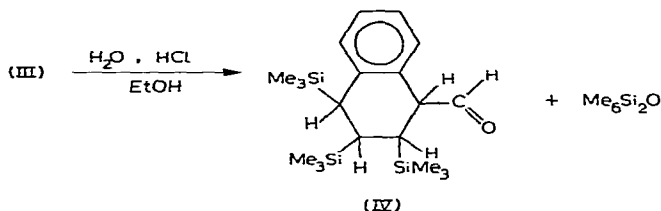
(I) peut à nouveau fixer deux groupes triméthylsilyles en conservant la structure énamine : l'addition a lieu sur la double liaison éthylénique conjuguée avec le noyau aromatique comme nous l'avons observé avec le styrène<sup>3,4</sup>. Après hydrolyse basique, nous isolons (III), que nous pouvons obtenir directement à partir du naphto-nitrile-1. Nous proposons le schéma réactionnel suivant :



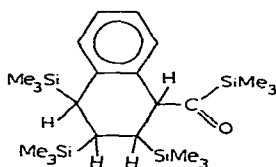
*Hydrolyse acide de (III)*. Le traitement à l'éther chlorhydrique conduisant à

\* Nous appellerons "biallyliques" les groupes triméthylsilyles situés en position allylique par rapport à deux doubles liaisons, une double liaison pouvant être remplacée par un cycle aromatique.

un mélange de produits, nous avons hydrolysé (III) en présence d'acide chlorhydrique, en milieu alcoolique homogène et à chaud; dans ces conditions, (III) conduit à un aldéhyde selon le schéma réactionnel :



*Remarque :* Lorsque (III) est traité par l'éther chlorhydrique, le spectre IR du mélange obtenu montre une bande d'absorption à  $1630\text{--}1635\text{ cm}^{-1}$  qui pourrait être attribuée au vibrateur  $\text{>C=O}$  de la cétone  $\alpha$ -siliciée correspondante :



Cependant, nous n'avons jamais réussi à isoler ce composé.

### (iii). Autres produits

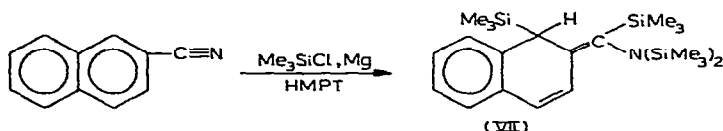
Un nouveau traitement des queues de cristallisation de (I) permet d'isoler un nouveau composé (V) hexasilicié dont l'hydrolyse conduit à un aldéhyde (VI). Cependant nous n'avons pu caractériser ces composés avec précision.

## 2. Silylation du naphtonitrile-2

Cette réaction donne également des énamines plus ou moins siliciées. Cependant le deuxième noyau aromatique qui restait inaltéré dans le cas précédent intervient dans la réaction lors de l'addition de 6 et 8 groupes  $\text{SiMe}_3$ .

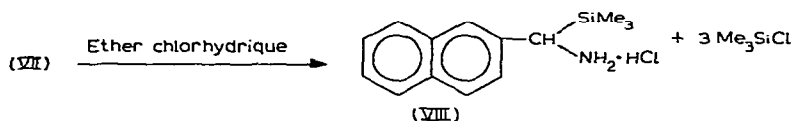
### (i). Fixation de quatre groupes triméthylsilyles

Comme avec le naphtonitrile-1, après hydrolyse basique du mélange réactionnel, on obtient une énamine dont le spectre RMN est en accord avec la formule (VII). La réaction s'effectue selon le schéma :



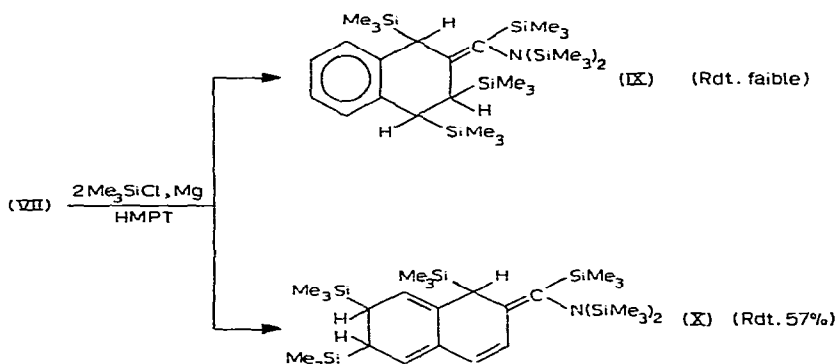
Cependant, cette réaction n'est pas univoque car (VII) est toujours souillé d'un composé hexasilicié que nous étudierons plus loin.

*Traitement de (VII) par l'éther chlorhydrique.* Comme avec (I), l'éther chlorhydrique scinde les deux liaisons N-Si et la liaison C-Si en position allylique. L'aromatisation correspond à la migration de la double liaison juxta-nucléaire :



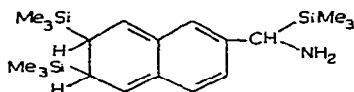
(ii). Fixation de six groupes triméthylsilyles; silylation de (VII)

Dans ce cas, nous avons deux possibilités de silylation : ou bien les groupes SiMe<sub>3</sub> se fixent en 3,4 comme avec (III), ou bien ils s'additionnent sur le deuxième noyau aromatique. Dans cette dernière hypothèse, il faut envisager plusieurs isomères possibles : le spectre RMN montre que le composé obtenu correspond à une addition en 6, 7 (X) :

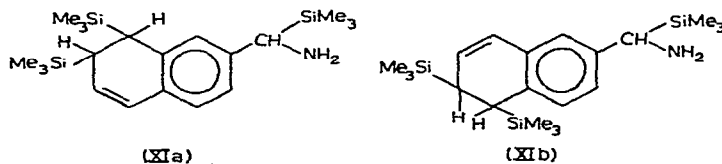


(IX) se forme en très faible quantité alors que (X) est obtenu avec un rendement satisfaisant. Comme nous le verrons, ces faits s'expliquent par l'encombrement stérique au niveau du carbone situé en 3 dans le noyau. À partir du naphtonitrile-2, il est possible de préparer (X) directement mais les rendements sont faibles.

*Traitement de (X) par l'éther chlorhydrique.* Il y a également rupture des liaisons N-Si et de la liaison C-Si en position bialylique mais on observe en outre une double migration des groupes SiMe<sub>3</sub> en 7,8 ou en 5,6. En effet, par analogie avec les autres cas, nous pensions obtenir l'amine :



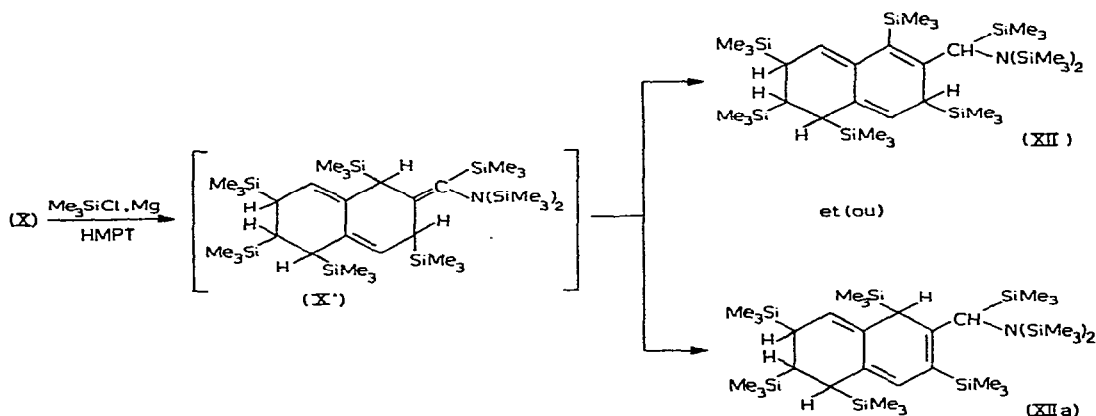
Le spectre RMN du composé obtenu n'est pas en accord avec une telle formule. Par contre, il correspond à l'une ou l'autre des structures proposées ci-dessous ou, plus vraisemblablement, au mélange de (XIa) et (XIb) :



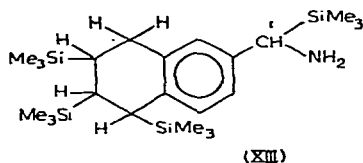
Nous n'avons pas séparé les isomères (XIa) et (XIb).

(iii). Fixation de huit groupes triméthylsilyles : silylation de X

(X), fixant deux groupes triméthylsilyles en 3 et en 5 donnerait une nouvelle énamine (X'). Celle-ci, peu stable, s'isomériserait en un mélange de deux amines isomères stabilisées par conjugaison, (XII) et (XIIa):

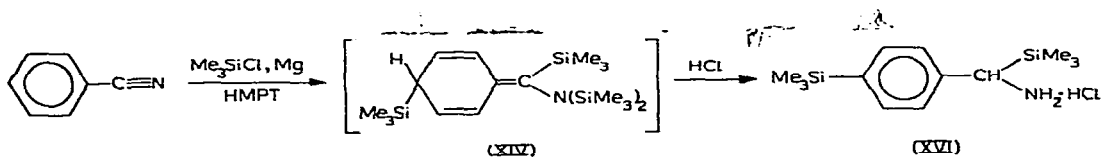


Traitement de (XII) et (XIIa) en milieu acide. L'hydrolyse est difficile et demande un chauffage prolongé en milieu acide homogène. Elle conduit à une amine que nous n'avons pu obtenir pure mais dont la structure est vraisemblablement (XIII):

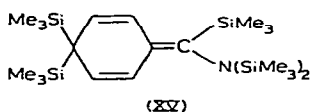


### 3. Silylation du benzonitrile

Nos travaux antérieurs ont montré que la silylation de ce nitrile conduisait, après hydrolyse acide du mélange réactionnel, à une amine (XVI) à la fois  $\alpha$ -siliée et *para*-silyl-substituée. Par analogie avec les résultats obtenus avec les naphtonitriles nous pouvions supposer que cette amine était obtenue à partir de l'énamine intermédiaire (XIV):

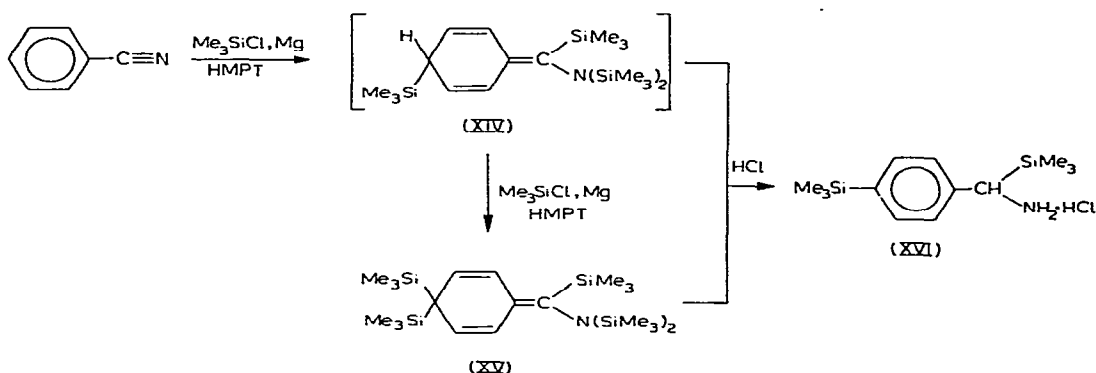


Mais (XIV) n'a pu être isolé en milieu basique contrairement à ses homologues naphthaléniques. Par contre, dans ces conditions, nous avons isolé un nouveau composé de formule :



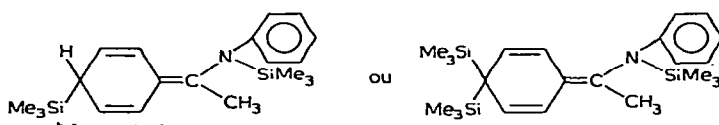
(XV) pourrait se former à partir de (XIV) : la substitution de l'atome d'hydrogène situé sur le carbone en position 4 par un groupe  $\text{SiMe}_3$  est facile puisque cet hydrogène, situé en position allylique par rapport à deux doubles liaisons est particulièrement réactif. Traité par l'éther chlorhydrique (XV) donne (XVI) et du triméthylchlorosilane.

Il est cependant vraisemblable que (XIV) existe dans le milieu réactionnel car nous n'avons jamais séparé plus de 25% de (XV) alors que (XVI) a été obtenu directement avec un rendement de 68%. Le schéma ci-dessous résume l'ensemble de ces réactions.



#### 4. Imines

Nous avons repris exclusivement l'étude de la *N*-phényl-phénylméthylcétimine car elle seule conduit, après hydrolyse acide, à une amine *para* substituée. Nous pensons, par hydrolyse basique, pouvoir isoler l'énamine intermédiaire :



Mais ces composés sont instables et se transposent rapidement, même en milieu basique en l'amine aromatique déjà décrite<sup>1</sup>. Cependant, sur le produit brut de la réaction nous avons pu, en RMN, mettre en évidence la présence de protons éthyléniques ce qui nous permet de penser que dans ce cas également le produit intermédiaire a bien une structure énamine.

Le Tableau 1 résume les résultats obtenus avec les nitriles.

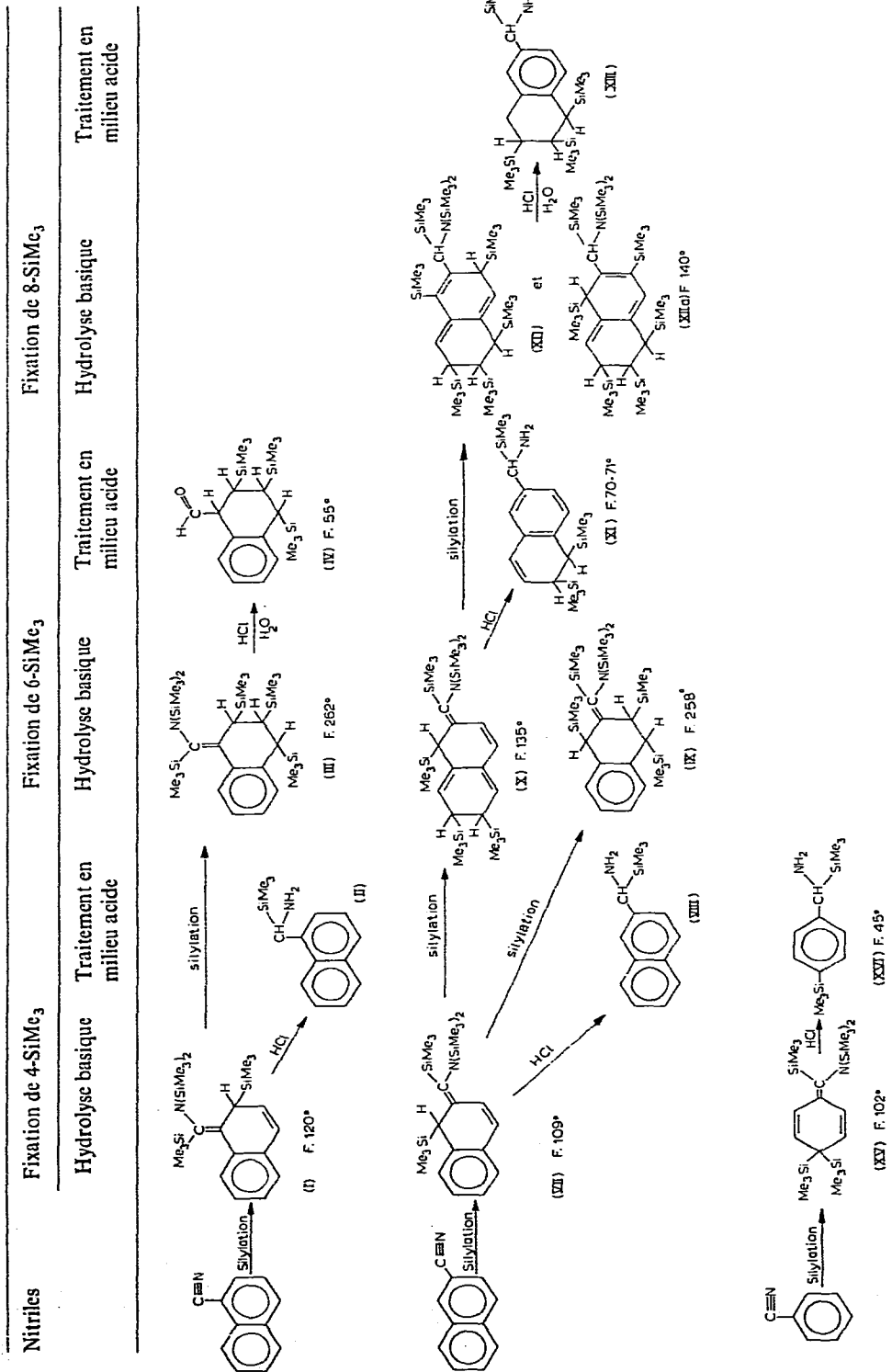
## B. DISCUSSION

### 1. Silylation des nitriles

Pour expliquer la fixation de quatre groupes  $\text{SiMe}_3$ , nous raisonnerons sur le

TABLEAU I

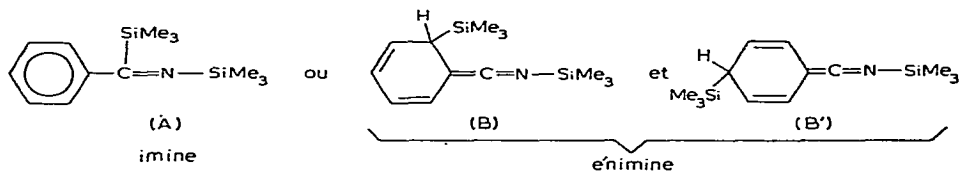
RÉSUMÉ DES RÉSULTATS





benzonitrile, l'interprétation pouvant ensuite être étendue aux naphtonitriles-1 et -2. Pour les silylations ultérieures, chaque cas particulier sera envisagé.

Rappelons d'abord que nous fixons toujours, d'emblée, quatre groupes  $\text{SiMe}_3$  sur chacun des nitriles: quelles que soient les conditions expérimentales, nous n'avons jamais pu mettre en évidence de composés intermédiaires de forme:

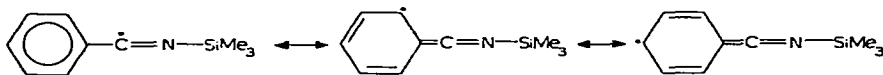


En effet, lorsque nous faisons réagir deux moles de chlorosilane avec une mole de nitrile, nous obtenons le dérivé tétrasilylé et nous récupérons du nitrile qui n'a pas réagi.

Cependant, nous devons supposer, pour expliquer la formation des énamines, l'intervention de l'une ou l'autre de ces formes dont nous envisagerons successivement la formation et l'évolution.

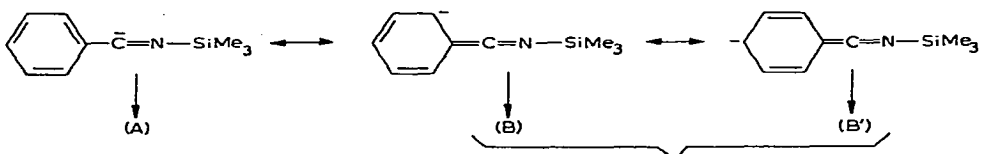
(i). *Addition de quatre groupes  $\text{SiMe}_3$*

(a). *Fixation de deux groupes  $\text{SiMe}_3$ : formes imines ou énimes.* Par analogie avec les travaux effectués au laboratoire<sup>5-7</sup>, nous supposons qu'en présence du système triméthylchlorosilane/Mg/HMPT, le benzonitrile conduit à un radical de la forme:

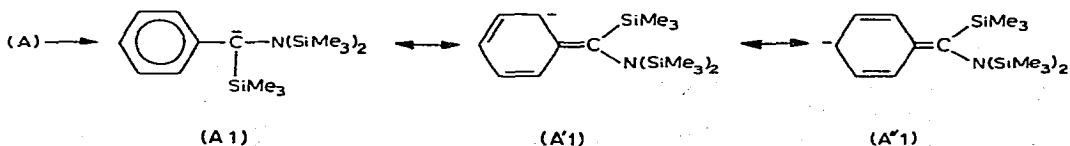


stabilisé par conjugaison.

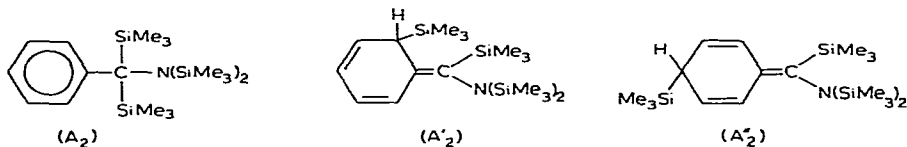
En présence de magnésium, ce radical pourrait conduire à l'anion correspondant susceptible de fixer un groupe triméthylsilyle pour donner soit l'imine  $\alpha$ -silylée (A), soit l'une ou l'autre des énimes (B) ou (B'), soit encore un mélange des deux formes.



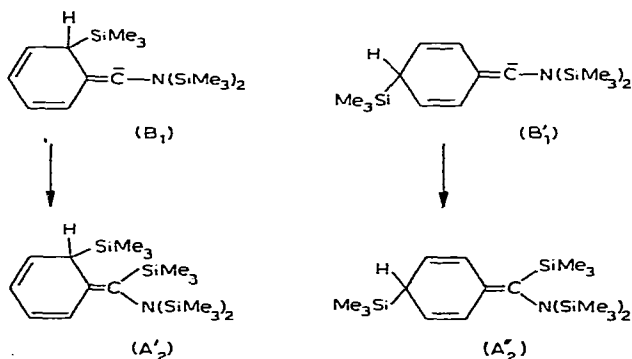
(b). *Evolution. (α). De la forme imine: (A) peut donner un radical stabilisé par conjugaison qui, en présence de magnésium, conduit à un anion également stabilisé:*



Enfin, par silylation de cet anion nous pourrions obtenir soit une amine ( $A_2$ ), soit une énamine ( $A'_2$ ) ou ( $A''_2$ ):



( $\beta$ ). Des formes énimines ( $B$ ) et ( $B'$ ). Dans ce cas, les anions ( $B_1$ ) et ( $B'_1$ ) formés à partir de ( $B$ ) et ( $B'$ ) donneraient les énamines ( $A'_2$ ) et ( $A''_2$ ):



Les formes énimines ( $B$ ) et ( $B'$ ) conduiraient donc exclusivement à des énamines alors que la forme imine ( $A$ ) supposerait également l'obtention d'amine ( $A_2$ ) que nous n'avons jamais isolée. Ce n'est toutefois pas un argument suffisant pour rejeter l'intermédiaire imine car la formule limite ( $A_1$ ) pourrait ne pas intervenir pour des raisons stériques, lors de la formation de ( $A_2$ ).

Un intermédiaire de type imine ou énimine peut donc expliquer indifféremment la formation des énamines.

Avec le benzonitrile, la silylation a lieu sur le carbone en position 4: ceci peut s'expliquer par la stabilité plus grande de la forme *p*-quinonique que de la forme *o*-quinonique. En outre, cette position est stériquement favorisée.

Nous proposerons plus loin une interprétation pour la formation du composé (XV) *gem*-disilicié.

Avec les naphtonitriles, le silylation se fait en *ortho* de la fonction: en 2 pour le naphtonitrile-1 et en 1 pour le naphtonitrile-2. À la suite de cette addition, la molécule reste fortement conjuguée: si la silylation portait sur un autre sommet, nous aboutirions à des systèmes moins stables.

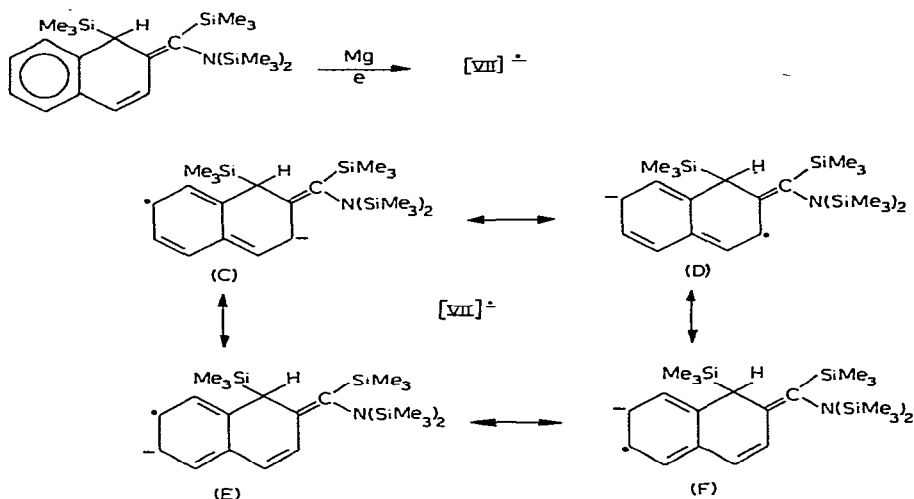
*Remarque*: Lors de l'étude de la silylation de cétones aromatiques, nous avons isolé des alcoxysilanes *para*-siliciés<sup>6</sup>. Récemment nous avons pu mettre en évidence l'énoxysilane formé dans un stade intermédiaire, homologue des énamines<sup>8</sup>.

#### (ii). Fixation de six groupes triméthylsilyles

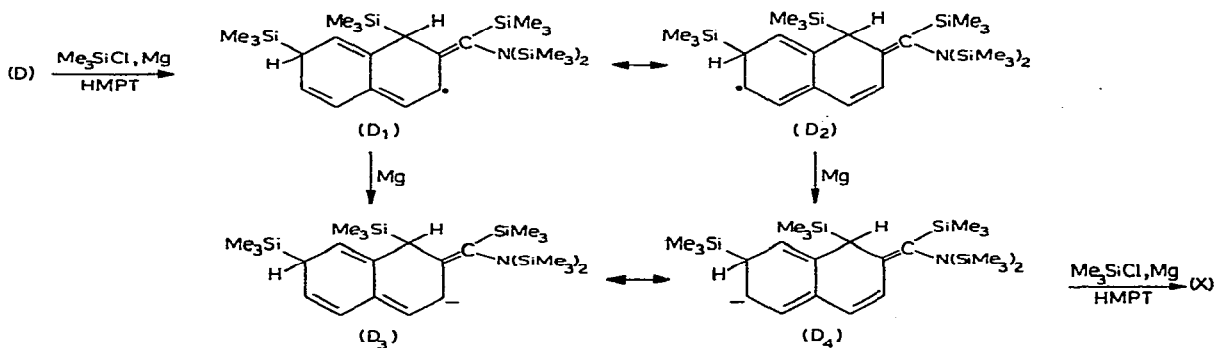
La fonction énamine n'est pas concernée dans cette silylation vraisemblablement pour des raisons stériques.

*Formation de (III) et de (IX).* Dans ces deux cas, il s'agit de l'addition de deux groupes  $\text{Me}_3\text{Si}$  à une double liaison conjuguée de type styrène<sup>3,4</sup>.

*Formation de (X).* Par analogie avec les travaux de Petrov et Chernysheva<sup>9,10</sup>, Weyenberget coll.<sup>11,12</sup>, Birkofer et coll.<sup>13</sup> et avec ceux effectués dans notre laboratoire<sup>14</sup> portant sur la silylation du naphthalène, nous pouvons supposer qu'en présence de magnésium, dans l'HMPT, (VII) donne un ion radical (VII)<sup>-</sup> stabilisé par conjugaison :



En présence de triméthylchlorosilane et de magnésium, ce radical anion fixerait un groupe triméthylsilyle; or, la position 3 du noyau naphthalénique est très encombrée du fait de la présence en 2 d'un groupe très volumineux; ceci nous a conduits à rejeter l'intervention de (C). Cette première addition va donc se faire en 6 ou 7 et conduire à un radical qui, en présence de magnésium, donnera un nouvel anion; celui-ci fixant à son tour un deuxième groupe triméthylsilyle donnera (X).



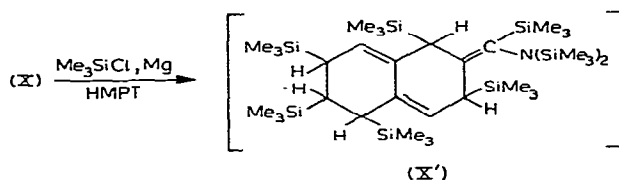
À l'anion  $(\text{D}_3)$  correspondrait un produit final beaucoup moins stable pour des raisons stériques mais aussi électroniques (conjugaison plus faible) que celui dérivant de  $(\text{D}_4)$ : (X) pourrait donc se former à partir de  $(\text{D}_4)$ .

En raisonnant sur les formules limites (E) ou (F), nous aboutirions aux mêmes conclusions.

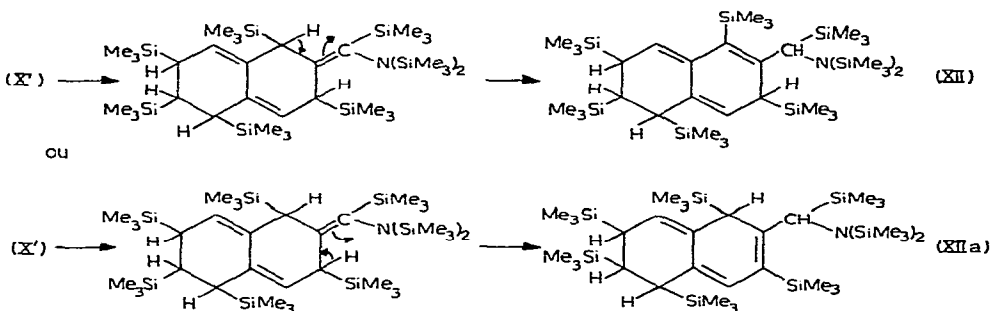
D'une façon générale nous avons éliminé les possibilités de disilylation des positions *péri* comme nous l'avons fait au cours de précédents travaux<sup>14</sup>.

(iii). *Fixation de huit groupes triméthylsilyles; silylation de (X)*

Comme dans les autres cas, nous supposons qu'il y a addition de deux groupes triméthylsilyles aux extrémités d'un système conjugué: la silylation des carbones 3 et 5 conduirait ainsi à une énamine (X')

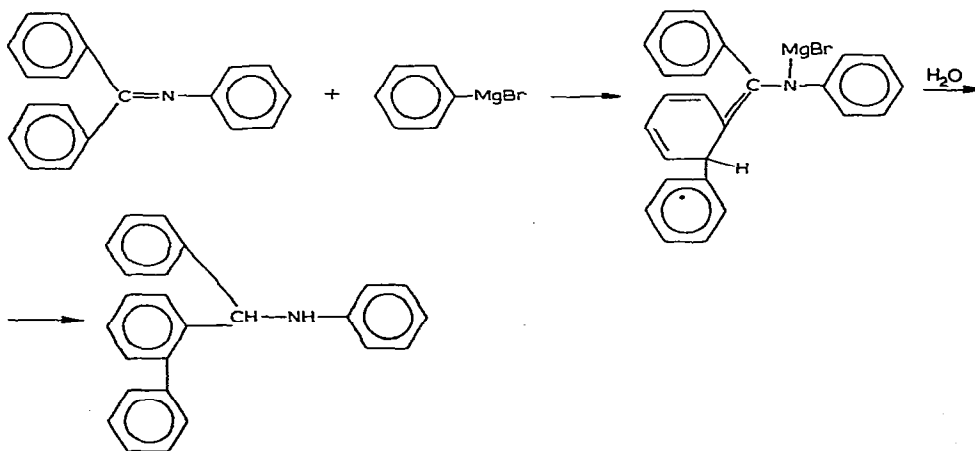


Il est probable que (X'), peu stable du fait de la non conjugaison de la fonction énamine avec les doubles liaisons du cycle, s'isomérise pour donner (XII) ou (XIIa):



Il y aurait transfert du proton allylique du carbone-1 ou-3 du cycle, au carbone fonctionnel, la double liaison exocyclique devenant intracyclique.

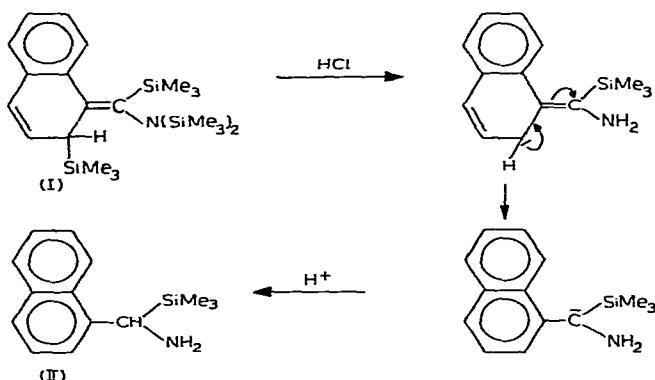
Gilman et Morton<sup>15</sup> expliquent de la même façon l'obtention d'une amine lors de l'action du bromure de phénylmagnésium sur la *N*-phényldiphénylcétimine:





allylique vis-à-vis des acides<sup>18,19</sup>, la rupture de ces liaisons s'accompagnant d'une transposition allylique. Il est permis de penser que lorsque la liaison Si-C est en  $\beta$  de deux doubles liaisons, le groupe  $\text{Me}_3\text{Si}$  est rendu encore plus labile : c'est pourquoi la réaction a lieu à froid. En plus de la scission de la liaison Si-C, nous observons l'hydrolyse normale des liaisons N-Si.

Nous pouvons donc proposer le mécanisme suivant ; par exemple avec (I) :

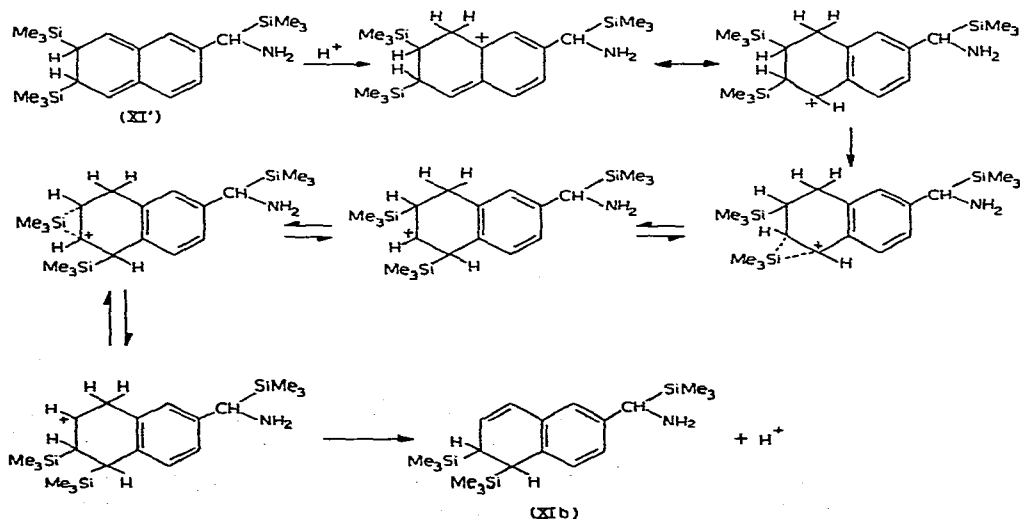


Ce mécanisme s'applique à toutes nos énamines susceptibles d'aromatisation, mais avec (X), nous devons en outre expliquer la transposition des groupes  $\text{Me}_3\text{Si}$ .

### (iii). Cas de (X) ; transposition des groupes triméthylsilyles

En milieu éther chlorhydrique, l'énamine (X) conduit à une amine (XIa) ou (XIb) dont la structure ne peut s'expliquer que si l'on suppose une migration des deux groupes triméthylsilyles des positions 6 et 7 [dans (X)] aux positions 7 et 8 [(XIa)] ou 5 et 6 [(XIb)].

#### SCHEMA 1



Olah et coll.<sup>20</sup> avaient observé qu'en milieu acide fort (AlCl<sub>3</sub>) l'*o*-diisopropylbenzène et l'*o*-diéthylbenzène se transposaient en dérivés *méta* et *para*-substitués. Plus récemment Seyferth et White<sup>21</sup> ont montré qu'il en était de même pour l'*o*-bis(triméthylsilyl)benzène et proposent un mécanisme analogue à celui de Olah pour expliquer les migrations des groupes triméthylsilyles en présence d'acide trifluoroacétique. Dans les deux cas, ces transpositions sont dues à la stabilité plus grande des dérivés *méta* stériquement moins encombrés que les dérivés *ortho*: la "driving force" invoquée par ces auteurs étant alors d'origine stérique.

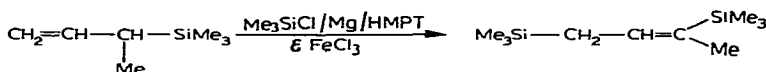
Nous pouvons appliquer ce type de mécanisme à l'interprétation de nos résultats:

le premier stade supposerait la formation de l'amine normalement attendue (XI); il y aurait ensuite protonation, en milieu chlorhydrique d'une des positions 7 ou 8 de (XI) et formation d'un complexe  $\sigma$  qui évoluerait selon le Schéma 1 ci-dessus.

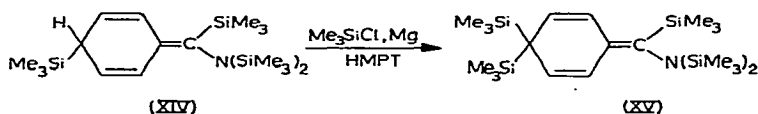
Si nous supposons que la protonation débute en 5, nous expliquons la formation de l'amine (XIa). On peut admettre que (XIa) et (XIb) sont beaucoup plus stables que (XI), du fait de leur structure aromatique: la "driving force" provoquant la transposition aurait donc, dans notre cas, une origine électronique.

### 3. Formation du dérivé *gem*-disilicié (XV)

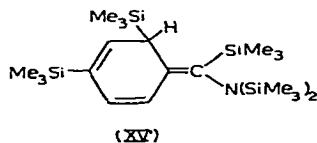
Des travaux effectués au laboratoire<sup>22</sup> ont montré qu'en présence d'un catalyseur tel que FeCl<sub>3</sub> et TiCl<sub>4</sub>, le système triméthylchlorosilane/magnésium/HMPT permet la substitution d'un atome d'hydrogène allylique des allylsilanes. Cette substitution se fait avec transposition allylique. Ainsi, avec le (méthyl-1) allyltriméthylsilane, la réaction est la suivante:



Il est donc logique d'envisager, pour le composé (XIV), une réaction du même type particulièrement facile puisque l'atome d'hydrogène est biallylique:



Cependant, nous devons supposer que dans ce cas, la substitution se fait sans transposition allylique; en effet, si elle avait lieu, nous obtiendrions le composé de structure:



les positions *ortho* étant très encombrées, (XV') serait moins stable que (XV). Il est donc normal que la transposition allylique n'ait pas lieu.

## C. PARTIE EXPÉRIMENTALE

## 1. Silylation des nitriles

L'appareillage est le même dans tous les cas et comprend : un ballon à 4 tubulures dont l'une est équipée d'une gaine thermométrique permettant de contrôler la température du mélange réactionnel ; un réfrigérant ascendant relié à une colonne à chlorure de calcium ; un agitateur mécanique ; une ampoule à brome.

Les réactions sont effectuées sous gaz inerte, azote ou argon. Le triméthylchlorosilane est distillé à l'abri de l'humidité, avant l'emploi. L'HMPT est distillé sur hydrure de calcium. Nous avons, pour toutes nos opérations, utilisé du magnésium en poudre.

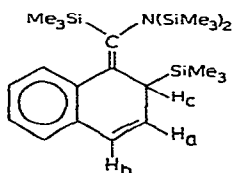
Les spectres RMN ont le plus souvent été réalisés dans le tétrachlorure de carbone pur. Le TMS de référence pouvant interférer avec les signaux correspondant aux protons des groupes triméthylsilyles, a été ajouté à la solution une fois les spectres enregistrés et intégrés ; les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont mesurés en ppm à partir du TMS. Nous avons également réalisé des spectres IR de nos composés ; mais comme ils sont très complexes, une étude plus approfondie serait nécessaire pour attribuer rigoureusement les différentes bandes d'absorption. Aussi, nous ne mentionnerons pas les résultats obtenus par IR pour les composés de structure énamine.

## (i). Naphtonitrile-1

(a). *Obtention de (I) et de (III)*. Produits de départ : naphtonitrile-1, 0,2 mole 30,6 g ;  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ , 1 mole, 108,5 g ; Mg, 0,4 at-g, 9,6 g ; HMPT, 200 g. La solution de nitrile dans 100 g d'HMPT est introduite, goutte à goutte, dans le mélange magnésium,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  et HMPT (100 g) maintenu entre  $0^\circ$  et  $10^\circ$ . La réaction est exothermique et le milieu coloré. Lorsque l'addition est terminée, le mélange réactionnel est encore agité 72 h à température ambiante jusqu'à disparition complète du magnésium. Il est ensuite versé dans une solution saturée d'hydrogencarbonate de sodium. Après extraction à l'éther et séchage de la phase étherée sur carbonate de sodium, le solvant ainsi que les fractions légères sont éliminés sous pression réduite. Le résidu est traité par un mélange de méthanol et d'éthanol en proportions 1/1 ; 45 g d'un solide blanc précipitent. Par recristallisation dans un mélange éther/méthanol nous séparons 18 g de (III) (F.  $262^\circ$  ; Rdt. 15 %) et 25 g de (I) (F.  $120^\circ$  ; Rdt. 29 %).

En opérant avec un gros excès de magnésium et de triméthylchlorosilane nous avons pu obtenir (III) avec un rendement de 60 %.

Caractérisation de (I) : Microanalyse : (Trouvé : C, 62,25 ; H, 9,68 ; N, 3,18 ; Si, 25,17.  $\text{C}_{23}\text{H}_{43}\text{NSi}_4$  calc. : C, 62,02 ; H, 9,66 ; N, 3,14 ; Si, 25,16 %) Spectrographie de masse : pic moléculaire  $m/e$  445 ; pic de base  $m/e$  73 ; pic de fragmentation in-

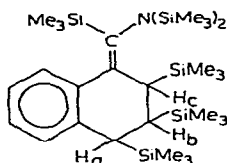


tense  $m/e$  372 (M-73). RMN : Le spectre RMN de ce composé est relativement simple : à  $\delta$  0,015 ppm et  $\delta$  0,12 ppm, nous notons deux signaux dans le rapport



d'intensité 1/3 correspondant aux protons des groupes triméthylsilyles; à  $\delta$  3.1 ppm un doublet correspond à un seul proton  $H_c$  couplé avec le proton éthylénique voisin:  $J_{ac}$  5.5 Hz; vers 6 ppm, un massif complexe est dû au proton  $H_a$  couplé à la fois avec  $H_b$  et avec  $H_c$ ; dans le massif des protons aromatiques (entre 6.9 et 7.8 ppm) est inclus également le proton éthylénique  $H_b$ .

Caractérisation de (III): Microanalyse: (Trouvé: C, 59.05; H, 10.3; N, 2.36; Si, 27.90.  $C_{29}H_{61}NSi_6$  calc.: C, 58.8; H, 10.3; N, 2.36; Si, 28.42 %.) Spectre de masse: pic moléculaire  $m/e$  591; pic de base  $m/e$  73; pic de fragmentation intense  $m/e$  518



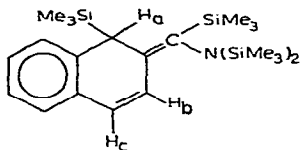
(M-73). RMN: entre  $-0.2$  ppm et  $0.3$  ppm: 6 signaux différents d'égale intensité correspondant aux groupes triméthylsilyles; entre 6.9 et 7.4 ppm, le massif des protons aromatiques (intensité 4 H) est complexe; vers 1.8 ppm, un quadruplet (1 H) correspond à  $H_b$  couplé à la fois avec  $H_a$  et avec  $H_c$ ; à 2.65 ppm, un doublet (1 H) pour  $H_a$  couplé avec  $H_b$  ( $J_{ab}$  10 Hz); à 3.1 ppm, un doublet (1 H) pour  $H_c$  couplé avec  $H_b$  ( $J_{bc}$  3.5 Hz).

(b). *Passage de (I) à (III)*. Produits de départ: (I), 0.02 mole, 9 g; Mg, 0.02 at-g, 0.48 g;  $Me_3SiCl$ , 0.1 mole, 10.8 g; HMPT, 20 g. Dans un appareil de même type que le précédent, le mélange ci-dessus est chauffé à  $70^\circ$  pendant 4 h. Coloré en bleu foncé au début du chauffage, le mélange réactionnel se décolore peu à peu pour devenir blanchâtre. Après hydrolyse basique, extraction à l'éther et séchage de la phase étherée sur  $Na_2CO_3$ , le solvant est éliminé sous pression réduite. Le produit brut (11 g) cristallise (F.  $262^\circ$ ). Recristallisé dans un mélange éther/méthanol, il donne 9.8 g de (III) (Rdt. 82%).

(ii). *Naphtonitrile-2*

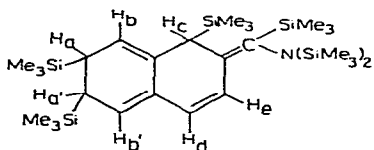
(a). *Obtention de (VII) et (X)*. Produits de départ naphtonitrile-2, 0.2 mole, 30.6 g;  $Me_3SiCl$ , 1 mole, 108 g; Mg, 0.4 at-g, 9.6 g; HMPT, 240 g. La solution de nitrile dans 100 g d'HMPT est ajoutée au mélange  $Me_3SiCl$ , HMPT, Mg à une vitesse telle que la température du mélange réactionnel ne dépasse pas  $25-30^\circ$ . Lorsque l'addition est terminée, nous agitions à température ambiante pendant 12 h puis chauffons à  $50^\circ$  pendant 5 h. L'hydrolyse est effectuée dans les mêmes conditions que pour le naphtonitrile-1. Un mélange d'éthanol et de méthanol nous permet de précipiter 44 g d'un solide, F.  $\approx 100^\circ$ . Par cristallisation dans l'éthanol, nous séparons: 16 g de (X) (F.  $135^\circ$ ; Rdt. 13%) et 23 g de (VII) impur (F.  $104^\circ$ ; Rdt. 26%). De multiples recristallisations ne nous ont pas permis d'obtenir (VII) pur, nous avons dû le chromatographier sur colonne d'alumine, avec le pentane comme éluant. (VII), chromatographiquement pur fond à  $109-110^\circ$ .

Caractérisation de (VII): Microanalyse: (Trouvé: C, 61.94; H, 9.85; N, 3.04; Si, 24.98.  $C_{23}H_{43}NSi_4$  calc.: C, 62.02; H, 9.66; N, 3.14; Si, 25.16 %.) Spectre de masse: pic moléculaire  $m/e$  445; pic de base  $m/e$  73; pic de fragmentation intense  $m/e$  372 (M-73). RMN: Entre  $-0.2$  et  $+0.4$  ppm 4 signaux distincts d'égale intensité correspondent aux protons des groupes triméthylsilyles; en raison de la taille des groupes



SiMe<sub>3</sub> ceux de ces groupes liés à l'azote sont bloqués dans une conformation déterminée; ceci explique leur non équivalence. Vers 3.6 ppm, nous notons un singulet pour le proton benzylique H<sub>a</sub>. Vers 7 ppm, les protons aromatiques résonnent sous forme d'un massif complexe. Entre 6.2 et 6.9 ppm, les protons éthyléniques H<sub>b</sub> et H<sub>c</sub> donnent un spectre de type AB avec  $J_{bc}$  10 Hz.

Caractérisation de (X): Microanalyse: (Trouvé: C, 58.17; H, 10.33; N, 2.51; Si, 28.41. C<sub>29</sub>H<sub>61</sub>NSi<sub>6</sub> calc.: C, 58.8; H, 10.3; N, 2.36; Si, 28.42%). Spectre de masse: pic moléculaire  $m/e$  591; pic de base  $m/e$  73; pic de fragmentation intense  $m/e$  518

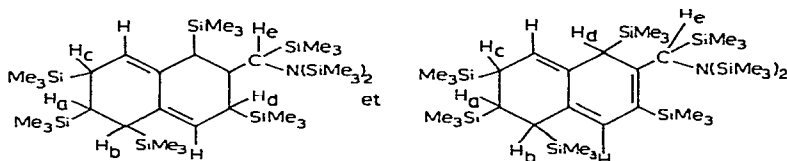


(M.-73). RMN: Entre -0.01 ppm et +0.3 ppm 5 signaux dont l'un au centre du massif a une intensité double des autres, correspondent aux protons des groupes Me<sub>3</sub>Si. Vers 1.8 ppm, un triplet complexe (intensité 2 H) peut être attribué aux deux protons (a) et (a') couplés d'une part entre eux et d'autre part avec les protons éthyléniques voisins (b) et (b') ( $J_{ab}$  6 Hz). À 2.8 ppm, on trouve le proton (c) relativement déblindé (position biallylique). Enfin les protons (d) et (e), légèrement différents, donnent un spectre de type AB entre 5.7 et 6.4 ppm ( $J_{dc}$  10 Hz). Ce produit est le seul, parmi les énamines synthétisées, à être coloré en jaune.

(b). Passage de (VII) à (X) et obtention de (IX). Produits de départ: (VII), 0.01 mole, 4.45 g; Mg, 0.005 at-g, 0.12 g; Me<sub>3</sub>SiCl, 0.05 mole, 5 g; HMPT, 10 g. Le mélange est chauffé à 60° pour amorcer la réaction, puis il est agité à température ambiante pendant 24 h. Les conditions opératoires pour l'hydrolyse, l'extraction et la cristallisation sont les mêmes que précédemment. Rdt. 3.5 g (57%). En tête de cristallisation, nous isolons 0.3 g de (IX) (F. 258°).

(c). Passage de (X) à (XII). Produits de départ: (X), 0.02 mole, 9 g; Mg, 0.02 at-g, 0.48 g; Me<sub>3</sub>SiCl, 0.1 mole, 10.8 g; HMPT, 10 g. Nous opérons avec un gros excès de magnésium et de triméthylchlorosilane afin de pouvoir transformer complètement (X) en (XII) et (XIIa). Toujours avec le même appareillage, nous chauffons le mélange réactionnel pendant 26 h à 70°. L'hydrolyse est conduite comme précédemment. Après avoir éliminé le solvant, nous recueillons 11.5 g d'un produit qui, par cristallisation dans un mélange éther/méthanol, donne 9.5 g de (XII) (F. 140°; Rdt. 71%).

Caractérisation de (XII) et (XIIa). Microanalyse: (Trouvé: C, 56.99; H, 10.40; N, 2.18; Si, 30.11. C<sub>32</sub>H<sub>70</sub>NSi<sub>8</sub> calc.: C, 57.0; H, 10.51; N, 1.91; Si, 30.20%). Spectre de masse: Le pic moléculaire ( $m/e$  735) n'apparaît que sous faible énergie (12 eV). Dans les conditions habituelles, il n'apparaît pas et on note seulement un pic intense à  $m/e$



664 (M-73). RMN: (dans  $C_6D_6$ ): entre 0 et  $-0.4$  ppm, 7 signaux différents (72 H) dont l'un double des autres pour les protons des 8 groupes  $Me_3Si$ ; entre 5.35 et 5.80 ppm, un signal complexe (2 H) pour les protons éthyléniques; vers 1.5 ppm un massif (1 H) pour  $H_a$  couplé avec  $H_b$  et  $H_c$ ; vers 1.8 ppm un doublet mal résolu (1 H) pour  $H_b$ ; vers 2.3 ppm un triplet également mal résolu (1 H) pour  $H_c$ ; à 3.5 ppm, un singulet (1 H) pour  $H_e$ ; enfin vers 3.90 ppm un triplet (1 H), pour  $H_d$ , peut s'expliquer si l'on tient compte de l'existence des isomères de position (XII) et (XIIa). La complexité des massifs relatifs aux différents protons liés aux atomes de carbone  $sp^3$ , en comparaison avec les autres spectres de la série, peut s'expliquer si l'on tient compte des possibilités d'isomérisation de type *cis-trans*.

*Remarque*: Il est possible de passer directement de (VII) à (XII) et (XIIa). Nous opérons en très gros excès de magnésium et triméthylchlorosilane par rapport à (VII). (VII), 0.02 mole, 9 g;  $Me_3SiCl$ , 0.1 mole, 10.8 g; Mg, 0.05 at-g, 1.2 g; HMPT, 20 g. Le mélange est agité à température ambiante pendant 4 h puis chauffé à  $50^\circ$  pendant 16 h. L'hydrolyse, l'extraction, la cristallisation se font comme précédemment; Rdt. 10.1 g (76%).

## 2. Traitement des énamines par l'éther chlorhydrique

Le mode opératoire est le même pour les énamines (I), (VII), (X) et (XV).

(i) *Cas de (I)*. À une solution de 2 g de (I) dans  $20\text{ cm}^3$  de pentane, nous ajoutons  $20\text{ cm}^3$  d'éther chlorhydrique. Le chlorhydrate précipite presque instantanément. Il est essoré, lavé au pentane et séché (1.1 g de chlorhydrate, Rdt. 92%). L'amine est ensuite régénérée par agitation du chlorhydrate avec une solution soit d'ammoniaque, soit de carbonate de sodium, extraction à l'éther et séchage de la phase étherée sur carbonate de sodium. Une chromatographie de la phase éther/pentane met en évidence la formation de triméthylchlorosilane. Après évaporation du solvant on recueille 0.9 g d'amine (II) (Rdt. 97%). Elle n'a pu être cristallisée mais a été caractérisée par ses spectres IR et RMN et par la microanalyse du chlorhydrate. IR:  $1250, 840$  et  $750\text{ cm}^{-1}$ , fréquences caractéristiques du groupement  $SiMe_3$ ;  $3290$  et  $3390\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(NH_2)$ ;  $1620\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta(NH_2)$ . RMN dans  $CCl_4^*$ : à 0.45 ppm un singulet (9 H) correspondant aux protons du groupe triméthylsilyle; à 4.15 ppm un singulet (1 H) pour le proton benzylique; entre 7 et 8 ppm un massif complexe (7 H) pour les protons aromatiques; à 1.3 ppm un singulet (2 H) pour les protons liés à l'azote. (Trouvé: C, 62.71; H, 7.48; Cl, 13.64; N, 5.22; Si, 10.82.  $C_{14}H_{20}ClNSi$  calc.: C, 63.27; H, 7.53; Cl, 13.87; N, 5.72; Si, 10.57%.)

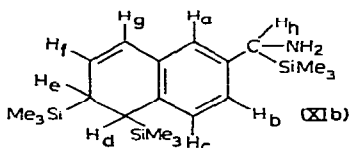
(ii) *Cas de (VII)*. Le mode opératoire est le même que celui précédemment décrit. L'amine (VIII) n'est pas cristallisée. Elle est caractérisée par ses spectres IR et RMN et par la microanalyse de son chlorhydrate. IR:  $3290$  et  $3340\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(NH_2)$ ;

\* Le tétrachlorure de carbone réagit à la longue sur toutes les amines benzyliques de ce type. Toutefois, à condition d'opérer rapidement, les spectres RMN peuvent être réalisés dans ce solvant.

1630  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{NH}_2)$ ; 750, 840 et 1250  $\text{cm}^{-1}$ , fréquences caractéristiques des groupes  $\text{SiMe}_3$ , RMN dans  $\text{CCl}_4$ : à 0.35 ppm un singulet (9 H) pour les protons du groupe  $\text{SiMe}_3$ ; à 1.45 ppm un singulet (2 H) pour les protons liés à l'azote; à 3.55 ppm un singulet (1 H) pour le proton benzylique  $\text{H}_a$ ; entre 7.05 ppm et 7.8 ppm un massif complexe (7 H) pour les protons aromatiques.

*Remarque*: Cette amine se carbonate très facilement et nous n'avons pas pu l'obtenir très pure.

(iii). *Cas de (X)*. Le mode opératoire est encore le même que précédemment. Mais dans un premier temps, on observe un échauffement important pouvant conduire à une ébullition de l'éther et du pentane et accompagnée d'une coloration rouge. Puis la coloration disparaît et le chlorhydrate précipite lentement. Les amines (XIa) et (XIb), sont régénérées comme dans les cas précédents, (F. 70°) mais tellement solubles dans tous les solvants que nous n'avons pas pu les recrystalliser. IR: 3300 et 3340  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{NH}_2)$ ; 1625  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{NH}_2)$ ; 750-840 et 1250  $\text{cm}^{-1}$ , fréquences caractéristiques



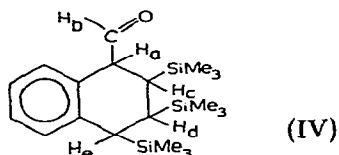
des groupes  $\text{Me}_3\text{Si}$ . RMN dans  $\text{CCl}_4$ : à  $-0.09$  ppm (9 H) et  $-0.03$  ppm (18 H) deux signaux correspondant aux protons des groupes  $\text{Me}_3\text{Si}$ ; les protons  $\text{H}_a$ ,  $\text{H}_b$ ,  $\text{H}_c$  (3 H) forment un système ABX; il leur correspond un massif entre 6.45 et 7.1 ppm; un massif (2 H) entre 5.5 et 6.3 ppm, partie AB d'un spectre ABX est attribuable aux protons  $\text{H}_f$  et  $\text{H}_g$ ,  $\text{H}_f$  étant couplé avec  $\text{H}_e$  comme nous l'a confirmé un découplage de spin; à 3.38 ppm (1 H), un singulet pour  $\text{H}_h$ ; à 2.15 ppm (1 H), un singulet pour  $\text{H}_d$ ; ceci peut s'expliquer par le fait que ce dernier n'est pratiquement pas couplé ou très faiblement avec  $\text{H}_e$  car les groupes  $\text{Me}_3\text{Si}$ , très encombrants, se plaçant en *trans*, les liaisons  $\text{CH}_d$  et  $\text{CH}_e$  forment entre elles un angle de  $\approx 90^\circ$ ; vers 1.85 ppm un doublet (1 H) correspond à  $\text{H}_e$  couplé avec  $\text{H}_f$  ( $J_{ef} \approx 6$  Hz); enfin, vers 1.3 ppm un singulet (2 H) pour les protons liés à l'azote. Ce spectre est celui de la forme (XIb). Celui de (XIa) serait très voisin et la RMN ne nous permet pas de choisir entre ces deux formes. (Microanalyse du chlorhydrate de (XIa et XIb): Trouvé: C, 58.29; H, 9.25; Cl, 8.86; N, 3.66; Si, 20.04.  $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{ClNSi}_3$  calc.: C, 58.32; H, 9.23; Cl, 8.62; N, 3.40; Si, 20.41.)

(iv). *Cas de (XV)*. Les conditions expérimentales sont les mêmes. L'amine obtenue est identique à celle décrite dans la réf. 1.

### 3. Hydrolyse de (III)

L'éther chlorhydrique ne nous ayant pas, avec cette énamine, donné des résultats satisfaisants, nous l'avons hydrolysée, à chaud, en milieu homogène. À une solution de 2 g de (III) dans 50  $\text{cm}^3$  de benzène on ajoute 10  $\text{cm}^3$  d'acide chlorhydrique concentré puis de l'éthanol jusqu'à ce que le mélange devienne homogène. On chauffe au reflux pendant 24 h. On élimine alors l'alcool et le benzène sous pression réduite; le produit est ensuite extrait à l'éther, de la phase aqueuse résiduelle. La solution étherée est neutralisée par une solution d'hydrogencarbonate de sodium, lavée à l'eau et séchée sur sulfate de sodium. Après évaporation du solvant, (IV) cris-

tallise; F. 55°. Très soluble dans tous les solvants usuels, il ne nous a pas été possible de le recristalliser: il a été caractérisé par RMN et IR. IR: 2795  $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{C-H})$  ( $-\text{CHO}$ ); 1730  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C=O})$ ; 750–840 et 1250  $\text{cm}^{-1}$ , fréquences de vibrations des



groupes  $\text{Me}_3\text{Si}$ . RMN: à  $-0.2, 0.18$  et  $0.22$  ppm 3 signaux équivalents ( $3 \times 9$  H) pour les protons des groupes triméthylsilyles; à 7.1 ppm un massif complexe (4 H) pour les protons aromatiques; à 9.28 ppm le proton  $\text{H}_b$  (1 H) aldéhydique est couplé avec  $\text{H}_a$ ;  $J_{ab}$  5 Hz; entre 3.5 et 3.9 ppm un quadruplet (1 H) pour  $\text{H}_a$  couplé à la fois avec  $\text{H}_b$  et avec  $\text{H}_c$ ; à 2.64 ppm le proton benzylique  $\text{H}_e$  résonne sous forme de singulet légèrement élargi, sans doute parce que les liaisons  $\text{CH}_e$  et  $\text{CH}_d$ , les groupes  $\text{SiMe}_3$  se plaçant en *trans*, font un angle proche de  $90^\circ$ ; la constante de couplage entre ces deux protons est donc faible; les protons  $\text{H}_c$  et  $\text{H}_d$  forment un massif complexe (2 H) entre 1.7 et 1.95 ppm.

#### 4. Hydrolyse de (XII) et (XIIIa)

On opère comme dans 3 mais la durée du chauffage est de 96 h. Afin de purifier l'amine (XIII) régénérée par  $\text{NaHCO}_3$ , on repasse au chlorhydrate en traitant la solution étherée par de l'éther chlorhydrique. Vraisemblablement très soluble dans l'éther, ce chlorhydrate ne précipite que très lentement; il est essoré au bout de 48 h. (XIII) est de nouveau régénérée par une solution de  $\text{NaHCO}_3$  et extraite à l'éther. Après séchage de la phase étherée puis évaporation de l'éther, on obtient l'amine qui est identifiée par IR et RMN bien que n'ayant pu être obtenue pure.

Caractérisation de (XIII): En première approximation, le spectre RMN ainsi que la spectrographie de masse sont en accord avec la structure proposée pour (XIII). Cependant, nous n'avons pas pu jusque-là l'obtenir suffisamment pure pour faire une attribution rigoureuse.

#### CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons donc pu: Synthétiser, facilement, à partir des nitriles et par une méthode originale de nouvelles énamines stables lorsqu'elles sont conjuguées; s'il ne nous a pas été possible d'isoler les produits correspondant au premier terme de la silylation (addition de deux groupes triméthylsilyles), nous avons par contre préparé, avec le naphtonitrile-1, les énamines résultant de la fixation de 4 puis 6 groupes triméthylsilyles. Avec le naphtonitrile-2 nous avons en outre caractérisé un composé ayant fixé 8 groupes triméthylsilyles; dans ce cas l'énamine formée n'étant pas conjuguée, elle se transpose en une silylamine plus stable.

Mettre en évidence une nouvelle transposition de groupes triméthylsilyles.

Fournir un nouvel exemple de substitution d'un proton, en position biallylique, par un groupe  $\text{SiMe}_3$ .

Lors de l'interprétation de nos réactions nous avons supposé un mécanisme par ion-radical. Il faut cependant remarquer l'analogie de nos résultats avec ceux obtenus par exemple par Gilman et Morton<sup>15</sup> concernant l'action du bromure de phénylmagnésium sur les imines aromatiques (cf. p. 274) et ne pas rejeter totalement la possibilité d'intervention d'un organomagnésien silicié pour interpréter nos réactions.

Ces résultats montrent une fois encore l'intérêt du système  $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Mg}/\text{HMPT}$ , en synthèse organosilicique, particulièrement en tant qu'agent de création de la liaison silicium-carbone.

#### REMERCIEMENTS

Nous remercions M. Guy Bourgeois (Docteur-ès-Sciences) pour l'enregistrement et l'interprétation des spectres de masse.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 C. BIRAN, R. CALAS, J. DUNOGUES ET N. DUFFAUT, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 557.
  - 2 H. J. JAKOBSON, S. O. LAWESSON, J. T. B. MARSHALL, G. SCHROLL ET D. H. WILLIAMS, *J. Chem. Soc. B*, (1966) 940.
  - 3 J. DUNOGUES, R. CALAS ET N. DUFFAUT, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) P20.
  - 4 D. R. WEYENBERG, L. H. TOPORCER ET L. E. NELSON, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 1975.
  - 5 R. CALAS, C. BIRAN, J. DUNOGUES ET N. DUFFAUT, *C.R. Acad. Sci. Ser. C*, 269 (1969) 412.
  - 6 R. CALAS, J. DUNOGUES, J.-P. PILLOT, C. BIRAN ET N. DUFFAUT, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 43.
  - 7 P. BOURGEOIS ET N. DUFFAUT, *J. Organometal. Chem.*, sous presse.
  - 8 J. P. PILLOT, thèse 3ème cycle, Bordeaux, 1971.
  - 9 A. D. PETROV ET T. I. CHERNYSHEVA, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 84 (1952) 515.
  - 10 A. D. PETROV ET T. I. CHERNYSHEVA, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 89 (1953) 73.
  - 11 D. R. WEYENBERG ET L. H. TOPORCER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 2843.
  - 12 D. R. WEYENBERG ET L. H. TOPORCER, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 943.
  - 13 L. BIRKOFER ET N. RAMADAN, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 138.
  - 14 J. DUNOGUES, R. CALAS, C. BIRAN ET N. DUFFAUT, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) C50.
  - 15 H. GILMAN ET J. MORTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70 (1948) 2514.
  - 16 A. G. BROOK, *Advan. Organometal. Chem.*, 7 (1968) 95.
  - 17 A. G. COOK, (Ed.), *Enamines, synthesis, structure, reactions*, Marcel Dekker, New York and London, 1969, p. 110.
  - 18 E. FRAINNET ET R. CALAS, *C.R. Acad. Sci., Sér. C*, 240 (1955) 203.
  - 19 R. CALAS ET J. DUNOGUES, *J. Organometal. Chem.*, 27 (1971) C21.
  - 20 G. A. OLAH, C. G. CARLSON ET J. C. LAPIERRE, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 2687.
  - 21 D. SEYFERTH ET D. L. WHITE, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) C15.
  - 22 J. DUNOGUES, R. CALAS, N. ARDOIN ET C. BIRAN, *J. Organometal. Chem.*, 32 (1971) C31.
- J. Organometal. Chem.*, 35 (1972)