

Journal of Organometallic Chemistry, 396 (1990) 289–297
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
JOM 20973

Synthèse régiosélective d'amines α -alléniques par aminométhylation–désilylation de propargyltriméthylsilanes

D. Damour, J. Pornet, B. Randrianoelina et L. Miginiac *

Laboratoire de Synthèse Organique, UA 574 CNRS, Université de Poitiers, 40 avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers (France)

(Reçu le 2 avril 1990)

Abstract

A very convenient method to prepare α -allenic amines from propargyltrimethylsilanes and secondary amines via an aminomethylation-desilylation process is described.

Résumé

La mise au point d'une méthode de préparation en une étape d'amines α -alléniques a été réalisée à partir de propargyltriméthylsilanes et de sels d'iminium formés *in situ* entre le formaldéhyde et des amines secondaires variées.

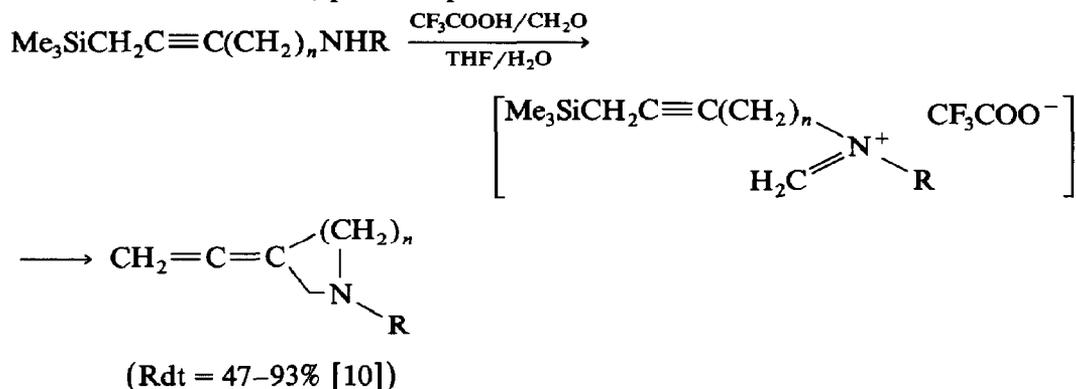
Introduction

Les amines α -alléniques présentent un grand intérêt biologique, en particulier dans le domaine de l'inhibition irréversible d'enzymes [1–3].

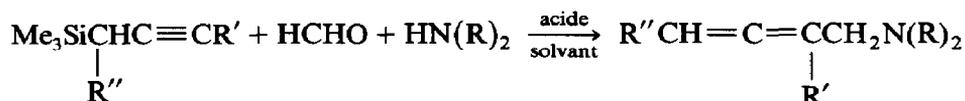
Plusieurs types de réactions susceptibles de conduire à de telles amines ont été étudiés: substitution d'halogénures α -alléniques ou analogues [1,4], action d'organométalliques issus d'halogénures propargyliques sur des substrats azotés comme les sels d'iminium [5] et les gem-aminoéthers [6], addition d'organométalliques aux ényamines [7], réactions d'addition-élimination sur des aminoéthers acétyléniques de réactifs de Grignard [1,8] ou de l'hydrure double d'aluminium et de lithium (9). Ces réactions donnent des résultats intéressants dans certains cas structuraux, mais nécessitent souvent l'emploi de matières premières obtenues en plusieurs étapes [4,7–9]; de plus, certaines de ces réactions peuvent conduire à des mélanges de composés acétylénique et allénique difficilement séparables [4–8].

Cette brève mise au point souligne le grand intérêt que présenterait une nouvelle méthode de préparation, simple à mettre en oeuvre et s'effectuant de manière régiosélective.

L'observation récente de réactions intramoléculaires régiospécifiques mettant en jeu des ions iminium [10] ou acyliminium [11,12] formés in situ sur des propargylsilanes à fonction aminée, par exemple:

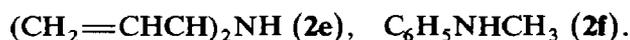
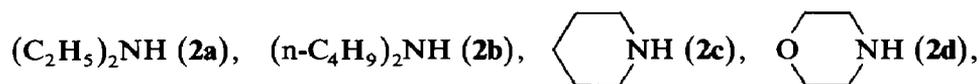


nous a conduits à étudier le comportement de silanes propargyliques simples vis-à-vis du formaldéhyde et d'amines secondaires, dans des conditions type réaction de Mannich:



Résultats

Nous avons étudié, en présence d'un acide protonique et d'un excès de formaldéhyde, l'action des quatre propargyltriméthylsilanes suivants: $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ (**1a**), $\text{Me}_3\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{CH}$ (**1b**), $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ (**1c**), $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ (**1d**) sur les six amines secondaires:



Nous avons opéré: (i) soit en milieu aqueux, avec l'acide trifluoroacétique, dans des conditions expérimentales voisines de celles employées dans le cas d'allylsilanes ou allylstannanes [13–15], (ii) soit en milieu acétonitrile, en utilisant l'acide trifluoroacétique ou l'acide camphosulfonique-10, dans des conditions voisines de celles utilisées pour des vinylsilanes [16–18], (iii) soit en milieu diméthylformamide, avec l'acide camphosulfonique-10.

Notes to tableau 1:

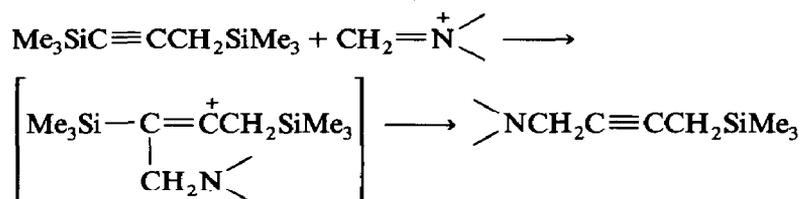
^a (a) 6 mmol amine/6 mmol acide trifluoroacétique/2 ml d'eau/7 mmol silane/80 mmol de CH_2O ; réaction pendant 72 h à 40°C. (b) 6 mmol amine/30 ml CH_3CN /6 mmol acide trifluoroacétique/60 mmol $(\text{CH}_2\text{O})_n$ /7 mmol silane; réaction pendant 2 h à 70°C. (c) 6 mmol amine/30 ml CH_3CN /6 mmol acide camphosulfonique-10/60 mmol $(\text{CH}_2\text{O})_n$ /7 mmol silane; réaction pendant 2 h à 70°C. (d) 6 mmol amine/30 ml DMF/6 mmol acide camphosulfonique-10/60 mmol $(\text{CH}_2\text{O})_n$ /7 mmol silane; réaction pendant 5 h à 120°C.

Tableau 1

Action des silanes 1 sur des sels d'iminium formés in situ

Silane	Amine	Condi- tions ^a	Amine tertiaire insaturée	Rdt (%)
1a	2a	a	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	76
		b	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	45
		c	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	47
1a	2b	a	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2$	50
		b	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2$	30
		c	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2$	33
1a	2c	c	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{N}$ 	49
1a	2d	c	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{N}$ 	61
1a	2e	c	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$	58
1a	2f	a	-	0
		c	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	42
1b	2a	a	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	63
		c	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	69
1b	2b	c	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2$	53
1b	2c	c	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{N}$ 	60
1b	2d	a	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{N}$ 	76
		b	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{N}$ 	80
		c	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{N}$ 	82
1c	2b	a	-	0
		c	-	0
		d	-	0
1c	2d	c	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}$ 	< 5
		d	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}$ 	59
1d	2d	c	$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{N}$ 	9
		d	$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{N}$ 	37

Les résultats du Tableau 1 permettent de faire les observations suivantes: (i) Le silane **1a** conduit aux amines α -alléniques attendues avec les amines secondaires saturées (aliphatiques ou cyclaniques), insaturées ou aromatiques. La réaction a lieu dans de bonnes conditions en milieu protique, seulement lorsqu'il s'agit d'amines saturées; par contre, en milieu acétonitrile, la réaction s'effectue avec de bons rendements dans tous les cas de structure; (ii) Le silane **1b** se comporte de manière similaire et conduit aux amines alléniques substituées: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{N}^{\leftarrow}$ avec des rendements de 53 à 82%, les conditions expérimentales les meilleures correspondant à l'emploi de l'acide camphosulfonique-10, au sein de l'acétonitrile; (iii) Le silane propargylique **1c**, substitué sur la triple liaison, paraît nettement moins réactif que les deux silanes précédents; cependant, en opérant avec l'acide camphosulfonique-10 au sein du diméthylformamide et en chauffant le milieu réactionnel à 120°C pendant cinq heures, l'amine α -allénique est obtenue avec un bon rendement. (iv) Le bis-silane **1d** montre une réactivité analogue à celle de **1c**; dans ce cas, le produit formé n'est pas l'amine α -allénique attendue, mais une amine α -acétylénique α' -triméthylsilylée dont la formation peut se justifier ainsi:



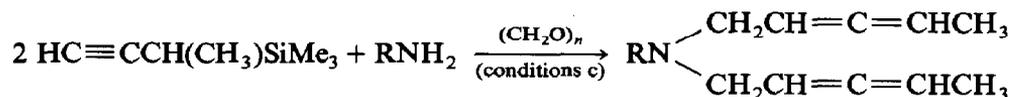
La dualité de comportement de **1d** (à la fois silane propargylique et silane acétylénique) a déjà été remarquée [24], mais dans le cas présent, comme dans [25], seule la seconde possibilité se manifeste.

Remarque

Des essais de généralisation de la réaction d'aminométhylation-désilylation de silanes propargyliques ont été effectués dans deux directions:

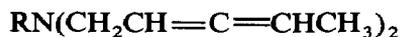
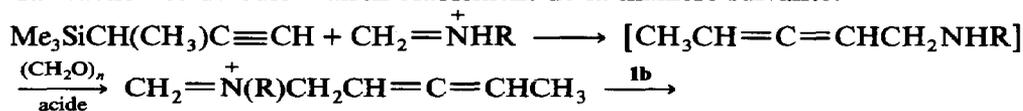
(a) Emploi d'amines primaires. Les expériences ont été réalisées avec deux amines primaires, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{-NH}_2$ et $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$, et le silane **1b** (un ou deux équivalents).

Même en opérant avec un équivalent de silane, il n'a pas été possible de s'arrêter au produit de monoréaction et nous observons dans tous les cas la formation d'une amine bis-allénique avec des rendements moyens:



($\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$, Rdt = 30%; $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$, Rdt = 36%)

La réaction se déroule vraisemblablement de la manière suivante:



(b) Utilisation d'autres aldéhydes non énoles. Quelques expériences ont été réalisées avec **1a** et **2a**, en remplaçant $(\text{CH}_2\text{O})_n$ par $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ et CCl_3CHO ; nous

avons opéré dans les conditions expérimentales qui nous paraissaient les plus performantes (conditions c et d), mais il ne nous a pas été possible d'atteindre les amines α -alléniques attendues.

Conclusion

Les résultats obtenus dans le cas du formaldéhyde et d'amines variées montrent que la réaction d'aminométhylation-désilylation de silanes propargyliques, au sein de l'acétonitrile ou du diméthylformamide, est une méthode très commode pour préparer de manière régiosélective, en une étape, des amines tertiaires α -alléniques ou bis-alléniques.

Partie expérimentale

Introduction

Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées avec un appareil Intersmat IGC 12M (détecteur à conductibilité thermique) équipé d'une colonne analytique de 2 m (diamètre 0.63 cm) à remplissage 20% SE 30 ou avec un appareil 90 P 3 Aerograph (détecteur à conductibilité thermique) équipé de colonnes préparatives de 3 et 6 m (diamètre 0.95 cm) à remplissage 30% SE 30.

Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur les produits à l'état pur entre lames de chlorure de sodium avec un appareil IR 4240 Beckman; intensités des bandes: F forte, m moyenne, f faible et tf très faible.

Les spectres de ^1H RMN ont été enregistrés à 60 MHz sur un appareil Perkin Elmer R24A, généralement en solution dans CCl_4 ; les spectres de ^{13}C RMN ont été enregistrés à 22.5 MHz sur un appareil JEOL EX 90, en solution dans CDCl_3 . Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence.

L'appareillage classiquement utilisé pour la préparation des matières premières est constitué par un ballon à trois tubulures de volume convenable muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant à eau, d'un thermomètre, d'une ampoule à pression égalisée pour l'introduction des réactifs liquides et d'un dispositif permettant de travailler sous atmosphère d'azote. Le même type de montage (sans ampoule à pression égalisée) est utilisé pour les expériences d'aminométhylation-désilylation en milieu solvant aprotique: les réactifs liquides et le solvant sont introduits dans le ballon à l'aide d'une seringue à travers un septum.

Les produits nouveaux ont donné des résultats analytiques correspondant à la formule $\pm 0.3\%$.

Préparation des silanes propargyliques

Ils ont été préparés en utilisant les modes opératoires classiques décrits dans la littérature: $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ [19,20], Rdt = 65%; $\text{Me}_3\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{CH}$ [19,20], Rdt = 55%; $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ [20,21], Rdt = 60%; $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ [20,22-24], Rdt = 60%.

Solvants. Acétonitrile: le produit commercial est distillé sur P_2O_5 sous atmosphère d'azote. Diméthylformamide: Le produit commercial est distillé en présence de benzène et d'eau, puis conservé sur tamis moléculaire [26]. Acides:

l'acide trifluoracétique et l'acide camphosulfonique-10, produits commerciaux, sont utilisés tels quels. Amines: Produits commerciaux qui sont séchés sur K_2CO_3 et distillés sous atmosphère d'azote.

Mode opératoire type. (1) conditions (a). A 6 mmol d'amine, on ajoute à $-10^\circ C$ 6 mmol (0.5 ml) d'acide trifluoracétique. On dissout alors le sel ainsi formé dans 2 ml d'eau et on introduit 7 mmol de silane, puis 80 mmol de formaldéhyde (8 g d'une solution aqueuse à 30% de CH_2O). Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant 72 h à $40^\circ C$.

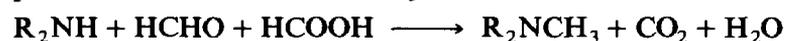
On traite alors par 20 ml d'une solution de HCl 2 M et on extrait par 3×30 ml d'éther; cette phase étherée est lavée par 2×20 ml d'eau. La solution aqueuse résultante est traitée à froid par 30 ml d'une solution de NaOH 2 M, puis extraite par 4×30 ml d'éther. La nouvelle phase étherée est séchée sur $MgSO_4$. Après élimination du solvant, les amines alléniques sont isolées par évaporation-piégeage sous pression réduite.

(2) Conditions (b). A 6 mmol d'amine en solution dans 30 ml d'acétonitrile, on ajoute à $20^\circ C$ 6 mmol d'acide trifluoracétique, 60 mmol de paraformaldéhyde solide, puis 7 mmol de silane. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant 2 h à $70^\circ C$. Après refroidissement et élimination de l'excès de $(CH_2O)_n$ par filtration sur buchner, on traite comme précédemment.

(3) Conditions (c). Mêmes conditions que (b), l'acide trifluoracétique étant remplacé par l'acide camphosulfonique-10. Lors des expériences avec des amines primaires, on utilise 14 mmol de silane.

(4) Condition (d). A 6 mmol d'amine en solution dans 30 ml de DMF, on ajoute à $20^\circ C$, 6 mmol d'acide camphosulfonique-10, 60 mmol de paraformaldéhyde solide, puis 7 mmol de silane. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant 5 h à $120^\circ C$. On traite ensuite comme dans (b).

N.B.: Dans quelques-unes des expériences réalisées par chauffage au sein de l'acétonitrile, nous avons pu mettre en évidence, comme dans la référence [18], la formation d'une faible quantité d'amine tertiaire résultant d'une intervention très partielle de la réaction de méthylation d'Eschweiler-Clarke:



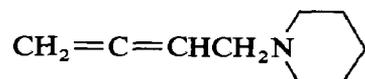
Amines obtenues



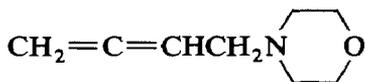
$n_D^{20} = 1.4585$; Litt. [9]: Eb. $70^\circ C/53$ Torr; $n_D^{20} = 1.4582$. IR(cm^{-1}): 3055f, 1955F, 835F ($CH_2=C=CH$). RMN(CCl_4 , δ ppm): 0,95 (t, J 7 Hz, 6H, CH_3); 2,45 (q, J 7 Hz, 4H, CH_2N); 3.05 (dt, J 7, 2.5 Hz, 2H, CH_2); 4.40–4.70 (m, 2H, $CH_2=$); 4.75–5.25 (m, 1H, $CH=$).



$n_D^{20} = 1.4568$; Litt. [9]: Eb. $64^\circ C/0.1$ Torr; $n_D^{20} = 1.4569$. IR(cm^{-1}): 3060f, 1955F, 835F ($CH_2=C=CH$). RMN(CCl_4 , δ ppm): 0.70–1.10 (m, 6H, CH_3); 1.15–1.60 (m, 8H, CH_2); 2.15–2.65 (m, 4H, CH_2N); 3.05 (dt, J 7, 2.5 Hz, 2H, $CH_2C=$); 4.40–4.70 (m, 2H, $CH_2=$); 4.75–5.25 (m, 1H, $CH=$).



$n_D^{20} = 1.4923$; Litt. [9]: Eb. $72^\circ\text{C}/14\text{ Torr}$; $n_D^{20} = 1.4925$. IR(cm^{-1}): 3060f, 1960F, 840F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$). RMN(CCl_4, δ ppm): 1.25–1.75 (m, 6H, CH_2); 2.15–2.55 (m, 4H, CH_2N); 2.85 (dt, J 7, 2.6 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$); 4.40–4.70 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{}$); 4.80–5.30 (m, 1H, $\text{CH}=\text{}$).



$n_D^{20} = 1.4935$; Litt. [9]: Eb. $85^\circ\text{C}/16\text{ Torr}$; $n_D^{20} = 1.4934$. IR(cm^{-1}): 3060f, 1960F, 855F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$); 1120F (C–O–C). RMN(CCl_4, δ ppm): 2.20–2.55 (m, 4H, CH_2N); 2.90 (dt, J 7, 2.6 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$); 3.40–3.70 (m, 4H, CH_2O); 4.45–4.75 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{}$); 4.75–5.25 (m, 1H, $\text{CH}=\text{}$).



$n_D^{20} = 1.4812$. IR(cm^{-1}): 3080m, 1640m, 995m, 915F ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 3060 épaulement, 1955F, 840F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$). RMN(CCl_4, δ ppm): 2.95–3.20 (m, 6H, CH_2); 4.45–4.75 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 4.75–5.35 (m, 5H, $\text{CH}_2=\text{C}, \text{C}=\text{C}=\text{CH}$); 5.45–6.15 (m, 2H, $\text{CH}=\text{C}$).



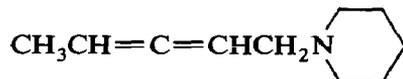
IR(cm^{-1}): 3090f, 3030f, 1600F, 1500F (C_6H_5); 3060f, 1955F, 845F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$). RMN(CCl_4, δ ppm): 2.70 (s, 3H, CH_3); 3.70–4.00 (m, 2H, CH_2); 4.45–4.75 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 4.75–5.20 (m, 1H, $\text{C}=\text{C}=\text{CH}$); 6.35–6.70 (m, 3H) et 6.80–7.20 (m, 2H)(C_6H_5).



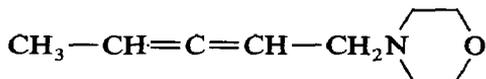
$n_D^{20} = 1.4621$. IR(cm^{-1}): 1965F, 870m ($\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$). RMN(CCl_4, δ ppm): 0.95 (t, J 7 Hz, 6H, CH_3); 1.45–1.75 (m, 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$); 2.40 (q, J 7 Hz, 4H, CH_2N); 2.85–3.15 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$); 4.65–5.15 (m, 2H, $\text{CH}=\text{}$).



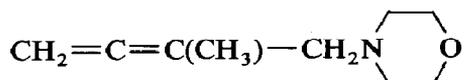
IR(cm^{-1}): 1960F, 870m ($\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$). RMN(CCl_4, δ ppm): 0.70–1.10 (m, 6H, CH_3); 1.10–1.50 (m, 8H, CH_2); 1.50–1.80 (m, 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$); 2.15–2.50 (m, 4H, CH_2N); 2.85–3.15 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$); 4.65–5.15 (m, 2H, $\text{CH}=\text{}$).



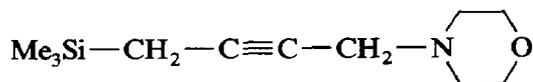
$n_D^{20} = 1.4925$. IR(cm^{-1}): 1965F, 875m ($\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$). RMN(CCl_4, δ ppm): 1.35–1.80 (m, 9H, CH_2, CH_3); 2.20–2.65 (m, 4H, CH_2N); 2.70–3.05 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$); 4.75–5.25 (m, 2H, $\text{CH}=\text{}$).



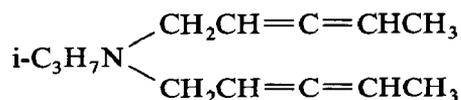
$n_D^{20} = 1.4938$. IR(cm^{-1}): 1965F, 870m ($\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$); 1115F (C–O–C). RMN(CCl_4, δ ppm): 1.45–1.80 (m, 3H, CH_3); 2.20–2.50 (m, 4H, CH_2N); 2.70–3.00 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$); 3.35–3.65 (m, 4H, CH_2O); 4.55–5.25 (m, 2H, $\text{CH}=\text{}$).



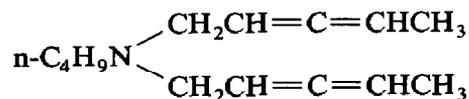
$n_D^{20} = 1.4878$; Litt. [8]: Eb. 78–79° C/12 Torr, Rdt = 15%. IR(cm^{-1}): 3060f, 1965F, 865F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 1120F (C–O–C). RMN(CCl_4 , δ ppm): 1.65 (t, J 3.1 Hz, 3H, CH_3); 2.20–2.50 (m, 4H, CH_2N); 2.80 (t, J 2.1 Hz, 2H, CH_2); 3.45–3.75 (m, 4H, CH_2O); 4.40–4.70 (m, 2H, $\text{CH}_2=$).



$n_D^{20} = 1.4772$. IR(cm^{-1}): 3225m, 3195f ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1250F, 845F, 755m (SiMe_3); 1120F (C–O–C). RMN(CCl_4 , δ ppm): 0.05 (s, 9H, SiMe_3); 1.45 (t, J 2.5 Hz, 2H, CH_2Si); 2.40–2.55 (m, 4H, CH_2N); 3.20 (t, J 2.5 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$); 3.60–3.75 (m, 4H, CH_2O). RMN ^{13}C (CDCl_3 , δ ppm): –2.12 (SiCH_3); 6.88 ($\text{SiCH}_2\text{C}\equiv$); 47.73 (NCH_2CH_2); 52.11 (CH_2N); 66.73 (CH_2O); 72.94 ($\text{SiCH}_2\text{C}\equiv$); 83.08 ($\equiv\text{CCH}_2\text{N}$).



IR(cm^{-1}): 1960F, 870m($\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$). RMN(CCl_4 , δ ppm): 0.95 (d, J 6.2 Hz, 6H, CH_3); 1.45–1.80 (m, 6H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$); 2.70–3.25 (m, 5H, CH_2 , CH); 4.55–5.05 (m, 4H, $\text{CH}=\text{}$).



IR(cm^{-1}): 1965F, 870m($\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$). RMN(CCl_4 , δ ppm): 0.90 (m, 3H, CH_3); 1.05–1.45 (m, 4H, CH_2); 1.45–1.80 (m, 6H, CH_3); 2.15–2.55 (m, 2H, CH_2N); 2.85–3.20 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$); 4.60–5.20 (m, 4H, $\text{CH}=\text{}$).

Bibliographie

- 1 C. Sahlberg, S.B. Ross, I. Fagervall, A.L. Ask et A. Claesson, *J. Med. Chem.*, 26 (1983) 1036 et références incluses.
- 2 A. Doutheau, A. Saba et J. Gore, *Tetrahedron Lett.*, 23 (1982) 2461.
- 3 J.R. Mc Carthy, C.L. Barney, D.P. Matthews et T.M. Bargar, *Tetrahedron Lett.*, 28 (1987) 2207.
- 4 Y. Pasternak, Thèse de Doctorat ès-Sciences Physiques, Université d'Aix-Marseille, 1964, p. 80.
- 5 G. Courtois, M. Harama et Ph. Miginiac, *J. Organomet. Chem.*, 218 (1981) 1.
- 6 G. Courtois, M. Harama et L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.*, 198 (1980) 1.
- 7 B. Mauze, *J. Organomet. Chem.*, 134 (1977) 1 et références incluses.
- 8 R. Mornet et L. Gouin, *J. Organomet. Chem.*, 86 (1975) 57 et références incluses.
- 9 F. Barbot, B. Dauphin et Ph. Miginiac, *Synthesis*, (1985) 768.
- 10 D. Damour, J. Pornet et L. Miginiac, *Tetrahedron Lett.*, 28 (1987) 4689.
- 11 W.N. Speckamp et H. Hiemstra, *Tetrahedron*, 41 (1985) 4367 et références incluses.
- 12 P.M. Esch, H. Hiemstra et W.N. Speckamp, *Tetrahedron Lett.*, 29 (1988) 367.
- 13 P.A. Grieco et W.F. Fobare, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 5067.
- 14 S.D. Larsen, P.A. Grieco et W.F. Fobare, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 3512.
- 15 P.A. Grieco et A. Bahsas, *J. Org. Chem.*, 52 (1987) 1378.

- 16 L.E. Overman et K.L. Bell, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 1851.
- 17 L.E. Overman et T.C. Malone, *J. Org. Chem.*, 47 (1982) 5297.
- 18 T.A. Blumenkopf et L.E. Overman, *Chem. Rev.*, 86 (1986) 857 et références incluses.
- 19 J.C. Masson, R. Le Quan et P. Cadiot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 777.
- 20 J. Pornet, K. Jaworski, N'B. Kolani, D. Mesnard et L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.*, 236 (1982) 177.
- 21 A.D. Petrov et G.I. Nikishin, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 93 (1953) 1049; idem, *Chem. Abstr.*, 49 (1955) 841.
- 22 P. Bourgeois et G. Merault, *C.R. Acad. Sci. C*, 273 (1971) 714.
- 23 F. Jaffe, *J. Organomet. Chem.*, 23 (1970) 53.
- 24 J. Pornet, D. Mesnard et L. Miginiac, *Tetrahedron Lett.*, 23 (1982) 4083.
- 25 G. Deleris, J. Dunogues et R. Calas, *J. Organomet. Chem.*, 93 (1975) 43.
- 26 P.A. Ongley (Ed.), *Organicum, Practical Handbook of Organic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1973, p. 674.