

LE 2-TRIMETHYLSILYLMETHYL ALLYLTRIMETHYLSILANE , PRECURSEUR  
 DE CARBOCYCLES ET HETEROCYCLES A GROUPE METHYLENIQUE

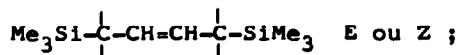
Bernard GUYOT , Jacques PORNET , Léone MIGINIAC\*

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

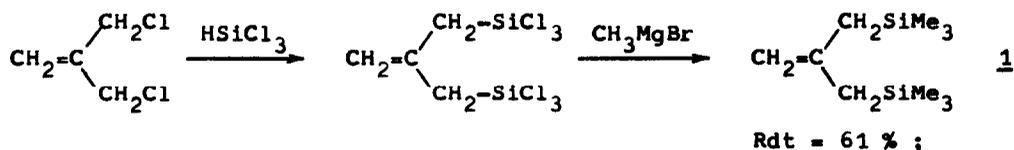
(Received in Belgium 31 January 1991)

Abstract : 2-Trimethylsilylmethyl allyltrimethylsilane, easily prepared from isobutene, allows a convenient one-pot synthesis of functional methylene cycloalcanes from bis-acetals and of 4-methylene N-alkyl piperidines from primary amines and polyoxymethylene.

L'intérêt potentiel en synthèse organique des bis-silanes allyliques a été maintes fois souligné (1,2), en particulier dans le cas structural :



par contre, la littérature ne fait état que de quelques essais d'obtention de bis-silanes (R)(R')C=C(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (3-5) : en particulier, le bis-silane 1 (R = R' = H) a été préparé selon la séquence réactionnelle :

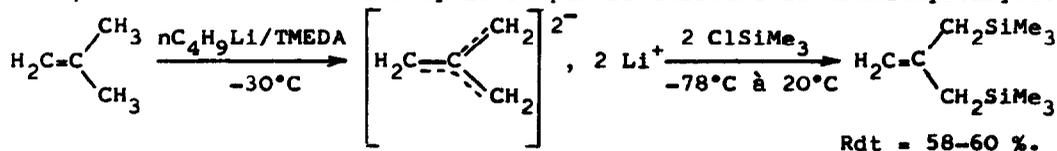


cependant, son comportement vis à vis des réactifs électrophiles n'a pratiquement pas été étudié (3).

Nous avons tout d'abord mis au point une méthode simple et rapide de préparation du bis-silane 1, puis étudié sa réactivité vis à vis de réactifs électrophiles mono- et bis-fonctionnels, essentiellement en vue d'atteindre des structures cycliques ou hétérocycliques, éléments d'élaboration de molécules d'intérêt biologique (15,20).

Préparation

Le bis-silane 1 a été obtenu par dimétallation selon (6) de l'isobutène, suivie d'une double alkylation par le chlorure de triméthylsilyle :

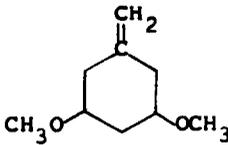
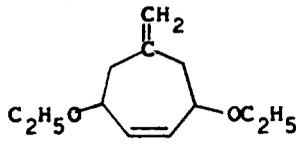
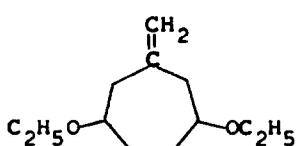


Réactivité vis à vis des acétals et des bis-acétals

Les silanes  $\alpha$ -insaturés réagissent facilement avec les acétals, en présence d'un acide de Lewis tel que  $TiCl_4$  ou  $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$  (1,2,7,8), conduisant de manière régiospécifique à des éthers insaturés.

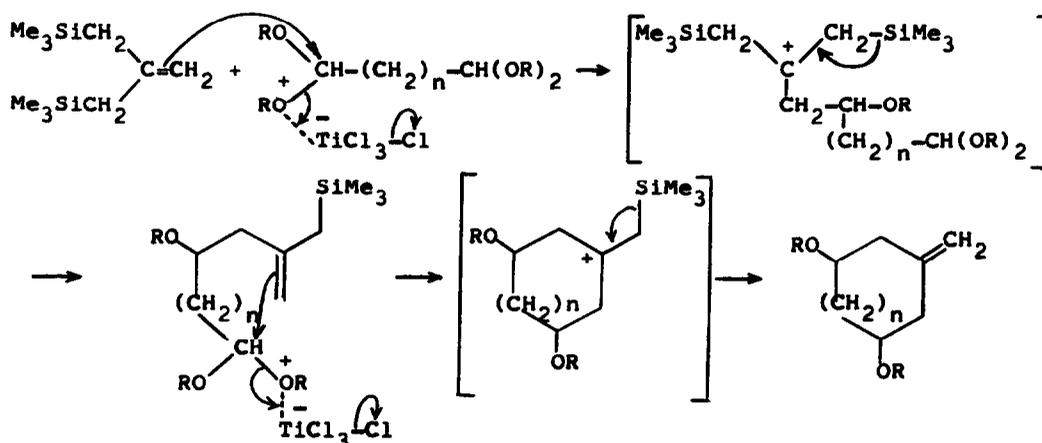
Nous avons déterminé les conditions dans lesquelles le bis-silane 1 donne aisément une double réaction avec les acétals simples (tableau 1 - Rdt = 64-92 %) et montré que dans ces conditions, il réagit mole à mole avec les bis-acétals  $(RO)_2CH-(CH_2)_n-CH(OR)_2$  ( $n = 1, 2$ ), pour conduire à des méthylèncyclohexanes, cycloheptènes et heptanes (Rdt = 57-93 %). De tels carbocycles de taille moyenne sont intéressants pour l'élaboration de molécules polycycliques (15a), en particulier d'analogues de molécules naturelles isolées à partir d'organismes marins (20).

Tableau 1 : Action sur 1 des acétals et bis-acétals

| Acétal (ou bis-acétal)   | Proportions* | Acide de Lewis           | Produit obtenu   | Rdt% |
|--|--------------|--------------------------|--|------|
| $iC_3H_7CH_2-CH(OCH_3)_2$  | 4/4/9        | $TiCl_4$                 | $H_2C=C(CH_2-CH(OCH_3)-CH_2iC_3H_7)_2$   | 92   |
| "  | 4/6/9        | $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ | "  | 80   |
| $ClCH_2-CH(OC_2H_5)_2$   | 4/4/9        | $TiCl_4$                 | $H_2C=C(CH_2-CH(OC_2H_5)-CH_2Cl)_2$  | 64   |
| -----  |              |                          |  |      |
| $(CH_3O)_2CH-CH_2-CH(OCH_3)_2$   | 4/4/4        | $TiCl_4$                 |  | 93   |
| $\begin{matrix} CH-CH(OC_2H_5)_2 \\    \\ CH-CH(OC_2H_5)_2 \end{matrix} (2)$ | 4/4/4        | $TiCl_4$                 |  | 61   |
| $\begin{matrix} CH_2-CH(OC_2H_5)_2 \\   \\ CH_2-CH(OC_2H_5)_2 \end{matrix}$  | 4/4/4        | $TiCl_4$                 |  | 57   |

\* mmol bis-silane 1 / mmol acide de Lewis / mmol acétal (ou bis-acétal).

Par contre, la formation d'un cycle à cinq chaînons n'a pu être obtenue à partir du bis-acétal du glyoxal ( $n = 0$ ), ce qui est conforme aux règles de fermeture de cycles de BALDWIN (9). En accord avec (10), la formation de ces carbocycles peut être explicitée de la manière suivante :

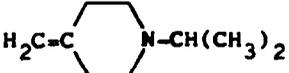
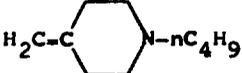
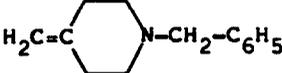


### Réactivité vis à vis des sels d'iminium générés in situ

Il a été montré que les silanes  $\alpha$ -insaturés peuvent réagir avec les sels d'iminium formés au sein du milieu réactionnel (11,12).

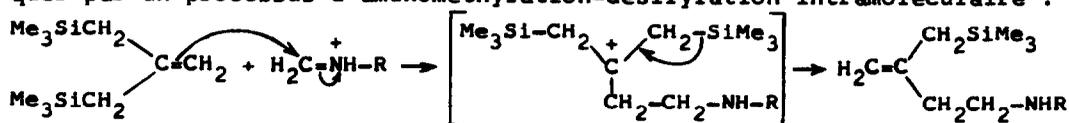
Nous avons traité le bis-silane 1 par des amines  $R-NH_2$  (à groupe  $R$  primaire ou secondaire) et un excès de polyoxyméthylène, en présence d'acide trifluoroacétique, en opérant au sein de l'acétonitrile selon (13). Les résultats du tableau 2 montrent la formation facile de 4-méthylène  $N$ -alkyl pipéridines (Rdt = 66-71%), composés qui peuvent constituer des unités structurales intéressantes pour la synthèse d'alcaloïdes (14,15b).

Tableau 2 : Action sur 1 des amines primaires et du polyoxyméthylène

| Amine              | Proportions* | Produit obtenu   | Rdt% |
|--------------------|--------------|--|------|
| $(CH_3)_2CH-NH_2$  | 4/4/4/40     | $H_2C=C$  $N-CH(CH_3)_2$  | 67   |
| $nC_4H_9-NH_2$     | 4/4/4/40     | $H_2C=C$  $N-nC_4H_9$     | 71   |
| $C_6H_5-CH_2-NH_2$ | 4/4/4/40     | $H_2C=C$  $N-CH_2-C_6H_5$ | 66   |

\* mmol 1/mmol acide trifluoroacétique/mmol amine/mmol polyoxyméthylène.

En accord avec (11), la formation de ces hétérocycles peut s'expliquer par un processus d'aminométhylation-désilylation intramoléculaire :





Nous disposons donc d'une méthode de synthèse des 4-méthylène N-alkyl pipéridines plus courte que celles déjà décrites, par exemple par l'intermédiaire de silanes allyliques porteurs en  $\beta$  d'une chaîne  $\omega$ -fonctionnelle (11,14), puisqu'elle est réalisée en une étape à partir de 1, lui-même préparé en une étape à partir de l'isobutène.

Les résultats obtenus dans ce travail démontrent le grand intérêt en synthèse du 2-triméthylsilylméthyl allyltriméthylsilane et nous envisageons de développer l'étude de sa réactivité vis à vis d'autres substrats électrophiles mono- et bis-fonctionnels.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

##### Introduction

- Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées avec un appareil Intersmat IGC 12 M (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 infrarouges 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.

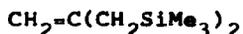
- Les spectres de RMN ont été enregistrés à 60 MHz sur un appareil Perkin-Elmer R 24 A, généralement en solution dans  $\text{CCl}_4$ . Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence interne.

- 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 isobare pour l'introduction des réactifs liquides et d'un dispositif permettant de travailler sous atmosphère d'azote. Le même type de montage (sans ampoule isobare) est utilisé pour les réactions avec le bis-silane : 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 du 2-triméthylsilylméthyl allyltriméthylsilane

A 0,07 mol de TMEDA (10,5 ml), on ajoute à  $-30^{\circ}\text{C}$ , sous atmosphère d'azote, 0,07 mol de  $\text{nC}_4\text{H}_9\text{Li}$  (solution 1,6 M dans l'hexane, 13,7 ml). On maintient l'agitation à  $-30^{\circ}\text{C}$  pendant 5 min. On ajoute alors à  $-30^{\circ}\text{C}$ , à l'aide d'une canule, une solution préalablement refroidie à  $-20^{\circ}\text{C}$ , de 0,035 mol (2g) d'isobutène dans 10 ml de cyclohexane. Le milieu réactionnel est maintenu ensuite sous agitation pendant 16h à température ambiante, puis est refroidi à  $-78^{\circ}\text{C}$ . On ajoute alors 10 ml de THF désoxygéné afin de dissoudre le solide apparu. On agite alors 5 min. et la solution est traitée par 0,09 mol (11,3 ml) de chlorotriméthylsilane. L'addition terminée, on laisse remonter la température jusqu'à température ambiante, et on agite le milieu réactionnel pendant 2h. Il est ensuite versé dans 100 ml d'eau glacée. Après décantation et extraction par 3 X 50 ml d'éther, les phases organiques sont regroupées et traitées par 15 ml d'une solution de HCl 1,5 M. La nouvelle phase organique ainsi obtenue est traitée par 20 ml de solution saturée en  $\text{NaHCO}_3$ , séchée sur  $\text{K}_2\text{CO}_3$  et concentrée par évaporation des solvants. Le bis-silane est isolé par distillation sous pression réduite.



Eb.  $73^{\circ}\text{C}/15$  Torr ;  $n_{\text{D}}^{20} = 1,4410$  ; Rdt = 58-60%. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 3080 m, 1620 m, 855 F ( $\text{CH}_2=$ ) ; 1250 F, 840 (épaulement), 765 m ( $\text{SiMe}_3$ ). RMN ( $\text{CCl}_4, \delta\text{ppm}$ ) : 0,01 (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ) ; 1,35 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ) ; 4,20 (s, 2H,  $\text{CH}_2=$ ).

Préparation des acétals

$\text{iC}_4\text{H}_9-\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ , préparé selon (16) : Eb.  $62^{\circ}\text{C}/60$  Torr ; Rdt = 75%.

$\text{ClCH}_2-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , produit commercial, Eb.  $157^{\circ}\text{C}/760$  Torr.

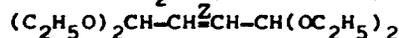
Préparation des bis-acétals

$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ , produit commercial, Eb.  $70-75^{\circ}\text{C}/15$  Torr.

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH}-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , préparé selon (17) : Eb.  $97^{\circ}\text{C}/15$  Torr ; Litt. (17) :

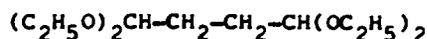
Eb.  $89^{\circ}\text{C}/14$  Torr ;  $n_{\text{D}}^{20} = 1,4068$  ; Rdt = 90%. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 1075 F (C-O-C).

RMN ( $\text{CCl}_4, \delta\text{ppm}$ ) : 1,15 (t, J 7Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ) ; 3,52 (q, J 7Hz) et 3,55 (q, J 7Hz) (8H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 4,2 (s, 2H, CH).



Produit préparé par semi-réduction, selon (18), du composé acétylénique correspondant (lui-même préparé selon (16)).

Eb.  $67^{\circ}\text{C}/0,1$  Torr ; Rdt = 57%. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 3045 f, 1650 tf ( $\text{CH}=\text{CH}$ ) ; 1055 F (C-O-C). RMN ( $\text{CCl}_4, \delta\text{ppm}$ ) : 1,15 (t, J 7Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ) ; 3,10-3,70 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 5,05-5,60 (m, 4H,  $\text{CH}=\text{CHO}$ ).



Produit préparé par réduction, selon (19), du composé acétylénique correspondant (lui-même préparé selon (16)).

Eb.  $73^{\circ}\text{C}/0,1$  Torr ;  $n_{\text{D}}^{20} = 1,4150$  ; Rdt = 70%. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 1060 F (C-O-C).

RMN ( $\text{CCl}_4, \delta\text{ppm}$ ) : 1,15 (t, J 7Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,40-1,65 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ) ; 3,15-3,75

(m, 8H, CH<sub>2</sub>O) ; 4,20-4,45 (m, 2H, CH).

Amines primaires : Les amines primaires sont toutes des produits commerciaux ; elles sont préalablement séchées sur KOH et redistillées sous atmosphère d'azote :

iC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-NH<sub>2</sub> : Eb. 33-34°C/760 Torr ; nC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-NH<sub>2</sub> : Eb. 77-78°C/760 Torr ;

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> : Eb. 70-71°C/10 Torr.

Action du 2-triméthylsilylméthyl allyltriméthylsilane sur les acétals

Mode opératoire général

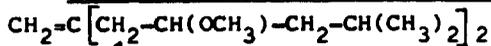
a) Réaction effectuée en présence de TiCl<sub>4</sub>

Au réactif électrophile (9 mmol) en solution dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 ml), on ajoute à -70°C le catalyseur (4 mmol). On agite 5 min. . On ajoute alors à -70°C 4 mmol (0,8g) de bis-silane. On laisse ensuite revenir la température du milieu réactionnel à -5°C en 30 min. . Le milieu réactionnel est alors traité par 30 ml d'une solution saturée en NaHCO<sub>3</sub> et extrait par 3 X 50 ml d'éther. La phase organique est séchée sur K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et les solvants sont éliminés par évaporation jusqu'à une pression de 20 Torr. Après évaporation-piégeage sous pression réduite, le produit est purifié par CPG préparative sur colonne à remplissage SE 30, si cela s'avère nécessaire.

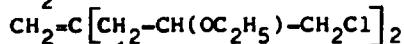
b) Réaction effectuée en présence de BF<sub>3</sub>.O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>

Au réactif électrophile (9 mmol) en solution dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 ml), on ajoute à -70°C le catalyseur (6 mmol). On agite 5 min. . On ajoute alors à -70°C le bis-silane (4 mmol) et on laisse revenir la température du milieu réactionnel à -5°C en 30 min. . Le milieu réactionnel est traité comme précédemment.

Diéthers méthyléniques obtenus



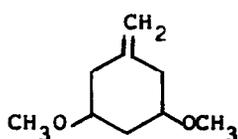
IR (cm<sup>-1</sup>) : 3075 m, 1640 m, 890 F (CH<sub>2</sub>=C) ; 1095 F (C-O-C). RMN (CCl<sub>4</sub>, δppm) : 0,85 (d, J 6,4Hz, 12H, CH<sub>3</sub>) ; 1,05-1,45 (m, 4H, CH<sub>2</sub>) ; 1,45-1,90 (m, 2H, CH) ; 1,90-2,25 (m, 4H, CH<sub>2</sub>C=) ; 2,95-3,40 (m, 8H, CHOCH<sub>3</sub>) ; 4,65 (s, 2H, CH<sub>2</sub>=).



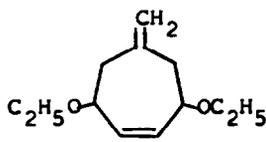
IR (cm<sup>-1</sup>) : 3080 m, 1645 m, 900 F (CH<sub>2</sub>=C) ; 1100 F (C-O-C) ; 745 F (C-Cl). RMN (CCl<sub>4</sub>, δppm) : 1,15 (t, J 7Hz, 6H, CH<sub>3</sub>) ; 2,20-2,45 (m, 4H, CH<sub>2</sub>) ; 3,30-3,80 (m, 10H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl) ; 4,95 (s, 2H, CH<sub>2</sub>=).

Action du 2-triméthylsilylméthyl allyltriméthylsilane sur les bis-acétals, en présence de TiCl<sub>4</sub>

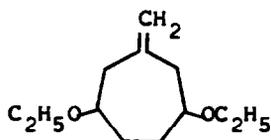
Le mode opératoire est similaire au précédent, à partir de 4 mmol de bis-acétal, 4 mmol de catalyseur et 4 mmol de bis-silane.

Carbocycles méthyléniques obtenus

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 3080 m, 1650 m, 890 F ( $\text{CH}_2=\text{C}$ ) ; 1090 F ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ). RMN ( $\text{CCl}_4, \delta\text{ppm}$ ) : 1,60-1,90 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ) ; 1,90-2,55 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$ ) ; 3,10-3,65 (m, 8H,  $\text{CHOCH}_3$ ) ; 4,60-4,80 (m, 2H,  $\text{CH}_2=\text{}$ ).



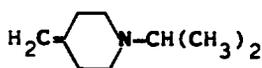
IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 3070 m, 1640 m, 890 F ( $\text{CH}_2=\text{C}$ ) ; 3030 m, 705 F ( $\text{CH}=\text{CH}$  Z) ; 1090 F ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ). RMN ( $\text{CCl}_4, \delta\text{ppm}$ ) : 1,15 (t, J 7Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,75-2,65 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ) ; 3,45 (q, J 7Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 3,50-3,75 (m, 2H, CH) ; 4,80 (s élargi, 2H,  $\text{CH}_2=\text{}$ ) ; 5,70 (s élargi, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ).



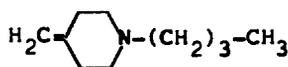
IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 3075 m, 1640 m, 890 F ( $\text{CH}_2=\text{C}$ ) ; 1085 F ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ). RMN ( $\text{CCl}_4, \delta\text{ppm}$ ) : 1,15 (t, J 7Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,45-1,90 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ) ; 1,90-2,70 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$ ) ; 3,10-3,60 (m, 6H,  $\text{CHOCH}_2$ ) ; 4,65-4,85 (m, 2H,  $\text{CH}_2=\text{}$ ).

Action du bis-silane 1 sur les amines primaires-Mode opératoire général.

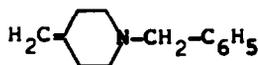
A 4 mmol d'amine en solution dans 30 ml d'acétonitrile, on ajoute à 20°C 4 mmol d'acide trifluoroacétique (3 ml), 4 mmol (0,8 g) de bis-silane, puis 40 mmol (1,2 g) de polyoxyméthylène. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant 2 h à 70°C. Après avoir éliminé l'excès de polyoxyméthylène par filtration sur büchner, le milieu réactionnel est traité par 20 ml d'une solution de HCl 1M et extrait par 3 X 30 ml d'éther ; la phase étherée est lavée avec 2 X 30 ml d'eau. La solution aqueuse résultante est traitée à froid par 30 ml d'une solution de NaOH 1M, puis extraite par 4 X 30 ml d'éther. La nouvelle phase étherée est séchée sur  $\text{MgSO}_4$ . Après élimination du solvant, les amines sont isolées par évaporation-piégeage sous pression réduite, puis purifiées par CPG préparative sur colonne à remplissage SE 30, si cela s'avère nécessaire.

4-méthylène piperidines obtenues

$n_D^{20} = 1,4642$ . IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 3080 m, 1655 m, 885 F ( $\text{CH}_2=\text{C}$ ). RMN ( $\text{CCl}_4, \delta\text{ppm}$ ) : 0,95 (d, J 6,4Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ; 2,00-2,30 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ) ; 2,30-3,00 (m, 5H,  $\text{CH}_2\text{N}, \text{CHN}$ ) ; 4,55 (s élargi, 2H,  $\text{CH}_2=\text{}$ ).



$n_D^{20} = 1,4600$ . IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 3075 m, 1655 m, 885 F ( $\text{CH}_2=\text{C}$ ). RMN ( $\text{CCl}_4, \delta\text{ppm}$ ) : 0,70-1,00 (m, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,10-1,55 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ) ; 1,90-2,50 (m, 10H,  $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$ ,  $\text{CH}_2\text{N}$ ) ; 4,40 (s élargi, 2H,  $\text{CH}_2=\text{}$ ).



$n_D^{20} = 1,5309$ . IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 3075 m, 1655 m, 890F ( $\text{CH}_2=\text{C}$ ) ; 3035 m, 1605 f, 1495 m, 735 F, 700 F ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ). RMN ( $\text{CCl}_4, \delta\text{ppm}$ ) : 2,00-2,60 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ) ; 3,40 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ) ; 4,60 (s, 2H,  $\text{CH}_2=\text{}$ ) ; 7,25 (s, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) COLVIN E.W., "Silicon in Organic Synthesis", Butterworths, London, 1981. WEBER W.P., "Silicon Reagents for Organic Synthesis", Springer Verlag, Berlin, 1983.
- (2) FLEMING I., DUNOGUES J., SMITHERS R., *Org. React.*, 1989, 37, 57-575.
- (3) OCHIAI M., ARIMOTO M., FUJITA E., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1981, 460-461 ; OCHIAI M., SUMI K., FUJITA E., *Tetrahedron Lett.*, 1982, 23, 5419-5422 ; OCHIAI M., FUJITA E., ARIMOTO M., YAMAGUCHI H., *Chem. Pharm. Bull.*, 1984, 32, 887-890.
- (4) WANG K.K., YANG K.E., *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 1003-1006 ; WANG K.K., DHUMRONGVARAPORN S., *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 1007-1010.
- (5) NI Z.J., LUH T.Y., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1988, 1011-1012.
- (6) KLEIN J., MEDLIK A., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1973, 275-276 ; KLEIN J., MEDLIK-BALAN A., MEYER A.Y., CHOREV M., *Tetrahedron*, 1976, 32, 1839-1847.
- (7) PORNET J., *Tetrahedron Lett.*, 1980, 21, 2049-2050.
- (8) PORNET J., MIGINIAC L., JAWORSKI K., RANDRIANOELINA B., *Organometallics*, 1985, 4, 333-338.
- (9) BALDWIN J.E., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1976, 734-738.
- (10) FLEMING I., PEARCE A., SNOWDEN R.L., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1976, 182-183.
- (11) GRIECO P.A., FOBARE W.F., *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 5067-5070.
- (12) DAMOUR D., PORNET J., MIGINIAC L., *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 4689-4690.
- (13) OVERMAN L.E., MALONE T.C., *J. Org. Chem.*, 1982, 47, 5297-5300 ; BLUMENKOPF T.A., OVERMAN L.E., *Chem. Rev.*, 1986, 86, 857-873 et références incluses.
- (14) BELL T.W., HU L.Y., *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 4819-4822.
- (15) *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, Second Edition, COFFEY S., Ed., Elsevier, Amsterdam, (a) Vol. II B, 1968, p.1, 347 et références citées; (b) Vol. IV G, 1978, p. 115 et références citées.
- (16) BARBOT F., PONCINI L., RANDRIANOELINA B., MIGINIAC Ph., *J. Chem. Res. (S)* 1981, 343 ; (M) 1981, 4016-4035.
- (17) STAMBOULI A., Thèse de Doctorat, Université de Lyon I, 26/11/1987 ; *Dictionary of Organic Compounds*, Eyre and Spottiswoode Publishers, London, 1965, Vol. 3, p. 1542 et références incluses.
- (18) CRAM D.J., ALLINGER N.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, 78, 2518-2524.
- (19) CAMPBELL K.N., O'CONNOR M.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, 61, 2897-2900.
- (20) FAULKNER D.J., *Nat. Prod. Reports*, 1984, 251-280.