

Synthèse en une étape par voie organométallique de diamines primaires benzyliques α , α' -disubstituées

G. Courtois, L. Miginiac *

Laboratoire de Synthèse Organique, URA 574, Université de Poitiers, 40, avenue du Recteur Pineau, Poitiers 86022, France

Reçu 11 Juin 1997

Abstract

We describe a convenient pathway to prepare primary benzylic diamines with allylic or propargylic groups in α - and α' -positions, by use of the regiospecific reaction between organometallics (M = Zn, Al, Mg) prepared from allylic or propargylic bromides and the bis-*N*-trimethylsilylimines resulting from an aromatic 1,3- or 1,4-dialdehyde.

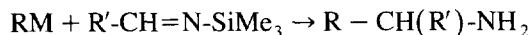
Résumé

Nous décrivons une voie commode d'accès à des diamines primaires benzyliques substituées par des groupes insaturés, utilisant l'action régiospécifique, en une étape, d'organométalliques (M = Zn, Al, Mg) issus de bromures allyliques ou propargyliques sur les bis-*N*-silylimines formées in situ à partir d'un 1,3- ou 1,4-dialdéhyde aromatique. © 1997 Elsevier Science S.A.

Keywords: Allylic organometallics; Allenylic organometallics; Propargylic organozincs; Bis-*N*-trimethylsilylimines; Primary benzylic diamines

1. Introduction

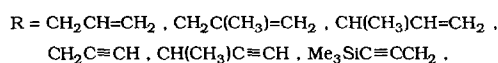
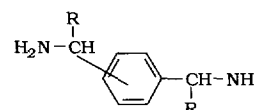
La littérature récente fait état de travaux assez nombreux ayant trait à l'étude de la synthèse régiosélective et des propriétés d'amines primaires insaturées (α - ou β -acétyléniques, α -alléniques, α - ou β -éthyléniques); cet intérêt est principalement dû à leurs intéressantes propriétés biologiques, notamment dans le domaine de l'inhibition irréversible d'enzymes [1–8]. Une voie d'accès à de telles amines primaires consiste à faire agir sur une *N*-triméthylsilylimine un organométallique RM à groupe R judicieusement choisi:



Les travaux relatifs à cette voie de synthèse [9–21] ont essentiellement porté sur les types variés d'orga-

nométalliques RM aptes à réagir avec la fonction imine silylée mais ne font état, à notre connaissance, que d'essais réalisés avec des mono-*N*-triméthylsilylimines.

Dans le double but de généraliser la méthode de synthèse ci-dessus et d'atteindre de nouvelles structures polyinsaturées à haute potentialité notamment dans le domaine biologique, nous avons étudié la préparation de diamines primaires du type:

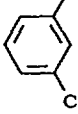
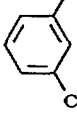
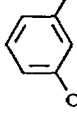
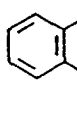
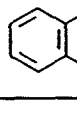
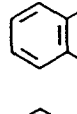
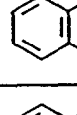
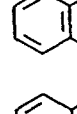


* Corresponding author.

par action d'organométalliques dérivant d'halogénures

Tableau I

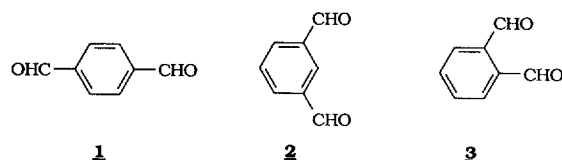
Synthèse de diamines primaires à substituants allyliques

Silylimine	Organométallique	Cond.*	Diamine primaire	Rdt% **
4	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Al}_2/3\text{Br}$ éther	b	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NH}_2\text{HC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHNH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 8a	62
4	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{MgBr}$ éther	b		66
4	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{ZnBr}$ THF	b		75
4	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{ZnBr}$ THF	b	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NH}_2\text{HC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHNH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 8b	76
4	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{ZnBr}$ THF	b	$\text{CH}_2=\text{CHCHCH}_3\text{NH}_2\text{HC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHNH}_2\text{CHCH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 8c	71
5	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{ZnBr}$ THF	b	$\text{CHNH}_2-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  $\text{CHNH}_2-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 9a	78
5	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{ZnBr}$ THF	b	$\text{CHNH}_2-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  $\text{CHNH}_2-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 9b	83
5	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{ZnBr}$ THF	b	$\text{CHNH}_2-\text{CHCH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$  $\text{CHNH}_2-\text{CHCH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 9c	86
6 + 7	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{ZnBr}$ THF	b	$\text{CHNH}_2-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  $\text{CHNH}_2-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 10a	8
			$\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  $\text{CHNH}_2-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 11a	64
6 + 7	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{ZnBr}$ THF	b	$\text{CHNH}_2-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  $\text{CHNH}_2-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 10b	9
			$\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  $\text{CHNH}_2-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 11	78
6 + 7	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{ZnBr}$ THF	b	$\text{CHNH}_2-\text{CHCH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$  $\text{CHNH}_2-\text{CHCH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 10c	0
			$\text{CHOH}-\text{CHCH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$  $\text{CHNH}_2-\text{CHCH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 11c	75

* Conditions(b): A l'imine silylée formée au sein du THF (conditions a), addition de 3 équivalents de RM, maintien à 20°C pendant 15h, puis hydrolyse.

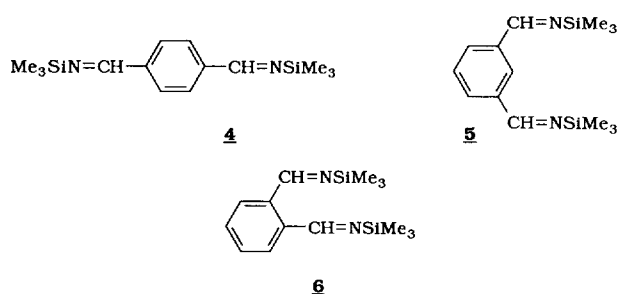
** Rdt en produit isolé après chlorhydratation du milieu puis traitement basique.

α -insaturés sur les bis-*N*-triméthylsilylimines issues des trois dialdéhydes:

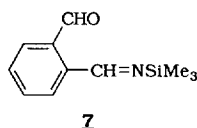


2. Formation in situ des bis-*N*-silylimines

En opérant d'après [9], le traitement des dialdéhydes **1**, **2**, **3** par deux équivalents de $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$, à 5°C, au sein du THF, devait conduire aux dérivés **4**, **5**, **6**:



Si les résultats observés par action ultérieure des organométalliques confirment bien la formation quasi-quantitative des bis-*N*-silylimines **4** et **5**, par contre, dans les conditions utilisées, le dérivé **6** ne se forme qu'en faible quantité; dans ce cas, ces mêmes résultats indiquent la présence majoritaire dans le milieu de la *N*-silylimine **7**:



Ce résultat peut se justifier, selon [22–24], par une

interaction forte entre les doublets libres de l'oxygène du carbonyle et les orbitales d vacantes du silicium, empêchant dans une large mesure la transformation du deuxième groupe aldéhydique en fonction imine *N*-silylée.

3. Préparation de diamines primaires benzyliques substituées en α et α' par des groupes allyliques

Les résultats du Tableau 1 montrent que, dans des conditions expérimentales usuelles (conditions (b)) les aluminique, magnésien et zincique issus du bromure d'allyle réagissent aisément avec la bis-*N*-silylimine **4**, les meilleurs rendements en diamine **8a** étant observés avec l'organozincique; l'étude a donc été poursuivie uniquement avec les organozinciques préparés à partir des bromures d'allyle, de méthallyle et de crotyle. Les rendements en diamine sont très bons et il est à noter que le bromure de crotylzinc réagit avec transposition allylique totale.

Des résultats similaires sont observés avec la bis-*N*-silylimine **5** conduisant avec d'excellents rendements aux diamines **9a–c**.

Par contre les rendements en diamines attendues **10** sont faibles, la majeure partie de la réaction conduisant aux aminoalcools **11**. Afin de tenter d'augmenter le pourcentage de diamine **10** dans le mélange **10** + **11**, nous avons modifié les conditions de formation in situ de la bis-*N*-silylimine **6** (Tableau 2). Les résultats obtenus montrent qu'en opérant dans les nouvelles conditions (a') et (a''), il se forme davantage de bis-*N*-silylimine **6**, mais on observe simultanément une diminution du rendement global de la réaction.

4. Préparation de diamines primaires benzyliques substituées en α et α' par des groupes propargyliques

Comme en série allylique, c'est le zincique qui convient le mieux (Tableau 3); l'étude a donc été pour-

Tableau 2
Etude de la compétition dans l'obtention de **10a** et **11a**

Conditions ^a formation 6 + 7	Conditions action de RM	Pourcentages 10a/11a	Rdt global %
a	b	10/90	72
a'	b	20/80	60
a''	b	40/60	55

^a(a) 2 éq. $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ /1 éq. de dialdéhyde et contact 1h à 20°C.; (a') 3 éq. $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ /1 éq. de dialdéhyde et contact 1h à 20°C.; (a'') 4 éq. $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ /1 éq. de dialdéhyde et contact 1h à 20°C.

suivie uniquement avec les zinciques issus des trois halogénures: bromure de propargyle, 3-bromobut-1-yne et 3-bromo-1-triméthylsilylbut-1-yne. Rappelons que les organométalliques obtenus à partir des deux premiers bromures cités sont de structure allénique et réagissent avec transposition [25], alors que le zincique formé à partir du troisième est principalement de structure

propargylique et conduit à des produits ayant cette même structure [26].

Dans des conditions expérimentales usuelles, ces organozinciques réagissent avec **4** et **5**, conduisant aux diamines primaires à substituants propargyliques attendues (Tableau 3), mais aucun produit défini n'a pu être caractérisé avec le mélange **6** + **7**.

Tableau 3
Synthèse de diamines primaires à substituants propargyliques

Silylimine	Organométallique	Cond.*	Diamine primaire	Rdt% **
4	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHAl}_2/3\text{Br}$ éther	b	$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}_2\text{HC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHNH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$  8d	38***
	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHAl}_2/3\text{Br}$ THF			34***
4	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHMgBr}$ éther	b	$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}_2\text{HC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHNH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$  8d	32***
4	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHZnBr}$ THF	b	$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}_2\text{HC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHNH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$  8d	45***
4	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{CHZnBr}$ THF	b	$\text{HO}\equiv\text{CCHCH}_3\text{NH}_2\text{HC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHNH}_2\text{CHCH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$  8e	55***
4	$\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_2\text{ZnBr}$ THF	b	$\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}_2\text{HC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHNH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$  8f	65
5	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHZnBr}$ THF	b	$\text{CHNH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$  9d	35***
5	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{CHZnBr}$ THF	b	$\text{CHNH}_2\text{CHCH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$  9e	49***
5	$\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_2\text{ZnBr}$ THF	b	$\text{CHNH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$  9f	60

* Conditions (b): A l'imine silylée formée au sein du THF (conditions a), addition de 3 équivalents de RM, maintien à 20°C pendant 15h, puis hydrolyse.

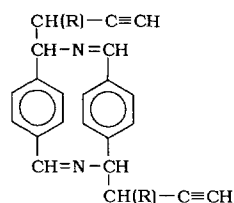
** Rdt en produit isolé après chlorhydratation du milieu puis traitement basique.

*** Présence de produits lourds, RDT = 25–29%.

On constate également que si les produits **8f** et **9f** sont obtenus avec de très bons rendements, par contre les produits **8d** et **8e** d'une part et **9d** et **9e** d'autre part, sont formés avec des rendements faibles ou moyens; de plus ils sont accompagnés d'une quantité importante de produits lourds.

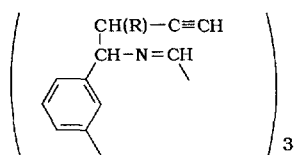
Parmi ces produits lourds, nous avons pu caractériser les deux types structuraux suivants:

(a) à partir des expériences réalisées avec **4**



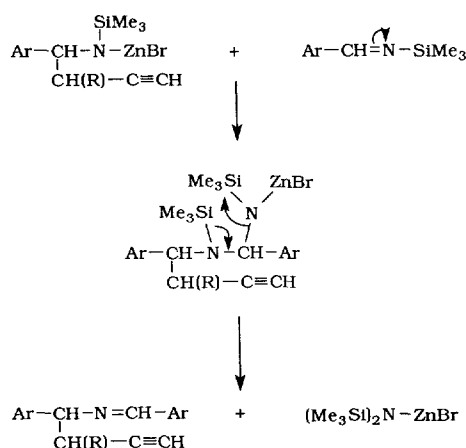
R = H, M = 310; R = CH₃; M = 338;

(b) à partir des essais effectués avec **5**



R = H, M = 465; R = CH₃; M = 507;

Ces derniers résultats suggèrent l'intervention au sein du milieu réactionnel d'une réaction intermoléculaire de type:



L'ensemble des résultats observés avec **4** et **5** peut avoir plusieurs causes: (1) on peut invoquer une réactivité plus faible pour les organométalliques de type allénique que pour ceux à structure allylique ou propargylique, permettant à l'aminat zincique d'exercer concurremment la réaction intermoléculaire; (2) il est aussi

Tableau 4

Préparation des diamines **8d**, **8e**, **9d** et **9e**: étude de la compétition diamine/produits lourds

Silyl- imine	RZnBr	Cond. ^a	Produit normal		Produit lourd
			Diamine	Rdt %	Rdt %
4	CH ₂ =C=CHZnBr	b	8d	45	25 (M = 310)
4	CH ₂ =C=CHZnBr	b'	8d	58	10
4	CH ₃ CH=C=CHZnBr	b	8e	55	24 (M = 338)
4	CH ₃ CH=C=CHZnBr	b'	8e	73	5
5	CH ₂ =C=CHZnBr	b	9d	35	29 (M = 465)
5	CH ₂ =C=CHZnBr	b'	9d	55	3
5	CH ₃ CH=C=CHZnBr	b	9e	49	27 (M = 507)
5	CH ₃ CH=C=CHZnBr	b'	9e	72	3

^aConditions: (b) 3 éq. RM/1 éq. bis-*N*-silylimine; (b') 6 éq. RM/1 éq. bis-*N*-silylimine.

possible d'envisager que dans les conditions usuelles utilisées, l'organométallique se trouve globalement en défaut pour réaliser la bisréaction attendue par suite d'une métallation rapide des substituants fixés qui possèdent un groupe -C≡CH.

Afin de confirmer ou d'infirmer cette dernière hypothèse, nous avons utilisé un très large excès d'organozincique (6 éq./1 éq. de bis-*N*-silylimine). Dans ces nouvelles conditions (b'), nous observons une très nette amélioration des rendements en diamine aux détriments de la formation des produits lourds (Tableau 4).

5. Conclusion

Le but que nous nous étions fixé a été pleinement atteint à partir des dialdéhydes **1** et **2**: dans ce cas, la méthode choisie se révèle efficace pour préparer en une étape des diamines primaires benzyliques substituées en α et α' par des groupes allyliques ou propargyliques, molécules à haute potentialité.

Les résultats sont moins satisfaisants à partir du dialdéhyde **3**: il est possible, avec les organométalliques allyliques, d'obtenir la diamine attendue, mais, quelles que soient les conditions employées, le produit majoritaire reste l'aminoalcool provenant de la transformation d'une seule fonction aldéhyde en fonction *N*-triméthylsilylaldimine.

6. Partie expérimentale

6.1. Généralités

Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées avec un appareil GC 121 MB DELSI INSTRU-

MENT (détecteur à conductibilité thermique) équipé d'une colonne analytique de 2 m (diamètre: 0.63 cm) à remplissage 20% SE 30 ou 20% Carbowax 20M sur chromosorb W.

Les spectres infrarouge ont été enregistrés avec un appareil IR 4240 Beckman sur les produits liquides à l'état pur entre lames de chlorure de sodium ou dans le cas de produits solides en dispersion au sein d'une pastille de KBr. Les fréquences (ν) sont exprimées en cm^{-1} et les intensités des bandes sont les suivantes: F forte, m moyenne, f faible et tf très faible.

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés à 60 MHz sur un spectromètre Perkin-Elmer R 24 A et à 89.5 MHz sur un spectromètre JEOL JNM-EX 90; les spectres RMN ^{13}C ont été enregistrés à 22.5 MHz sur un spectromètre JEOL JNM-EX 90. Le solvant utilisé est le chloroforme deutéré CDCl_3 . Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en ppm par rapport à la référence interne CHCl_3 ($\delta = 7.26$ pour ^1H et $\delta = 77.00$ pour ^{13}C). Multiplicité des raies: s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quartet), m (multiplet).

Les spectres de masse ont été effectués sur un spectromètre FISIONS INSTRUMENTS TRIO 1000, en impact électronique (IE) à 70 eV ou en ionisation chimique (IC^+ , CH_4).

L'appareillage classiquement utilisé est constitué par un ballon à trois tubulures de volume convenable muni d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à pression égalisée pour l'introduction des réactifs liquides, d'un thermomètre et d'un dispositif permettant de travailler sous atmosphère de diazote.

6.2. Préparation des bis-N-silylimines

Elles sont préparées selon (9). Les conditions standard (a) utilisées correspondent à l'emploi de 2 équivalents de $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$ pour 1 équivalent de dialdéhyde.

A une solution de 0.065 mol de $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$ dans 40 ml de THF (préparée à partir de 0.065 mol d'hexaméthylidisilazane (10,5 g) et 41 ml de BuLi (0,065 mol) en solution dans l'hexane) refroidie vers 5°C , on ajoute goutte à goutte une solution de 0.03 mol (4 g) de dialdéhyde aromatique dans 20 ml de THF. Après la fin de l'addition, le milieu réactionnel est maintenu sous agitation 1h à 20°C , puis la solution de bis-N-silylimine est utilisée telle quelle.

Les autres conditions (a') et (a'') correspondent respectivement à l'emploi de 3 et 4 équivalents de dérivé lithié pour 1 équivalent de dialdéhyde.

6.3. Préparation des organométalliques issus de bromures α -insaturés

Ils sont préparés selon des modes opératoires classiques décrits dans la littérature: pour les organométalliques allyliques, voir [27–33] et pour les organométal-

liques issus de bromures propargyliques, voir [25–33].

6.4. Action des organométalliques sur les bis-N-silylimines

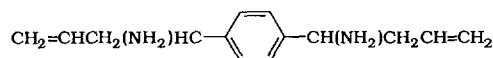
Les conditions standard (b) correspondent à l'emploi de 3 équivalents de RM pour 1 équivalent de bis-N-silylimine.

La solution d'organométallique (Rdt = 90%) préparée à partir de 0.1 mol d'halogénure, 0.2 mol de métal et 100 ml de solvant (éther pour les magnésiens, éther ou THF pour les aluminiques et THF pour les zinciques) est ajoutée goutte à goutte à la solution de bis-N-silylimine dans le THF en maintenant la température du milieu réactionnel entre 20 et 25°C . Après la fin de l'addition, l'agitation est maintenue pendant 15h à température ambiante. Après hydrolyse (par une solution saturée en NH_4Cl dans le cas des magnésiens, une solution 1 M de NaOH dans le cas des aluminiques ou par une solution ammoniacale à 20% dans le cas des zinciques) et extraction par 5×60 ml d'éther, la phase organique est traitée par une solution de HCl 3M jusqu'à pH = 1; la phase aqueuse obtenue est traitée par une solution de NaOH 5M jusqu'à pH = 12 puis extraite par 6×30 ml d'éther. La phase organique est séchée sur K_2CO_3 et filtrée. Après évaporation des solvants, les diamines sont obtenues:

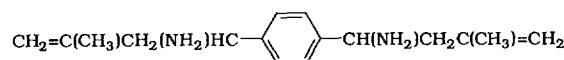
soit directement avec un degré de pureté satisfaisant, soit en mélange avec quelques impuretés ou avec un autre produit: dans ce cas, les composés sont isolés à l'état pur par chromatographie sur gel de silice de granulométrie 40–63 μm (éluant $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$: 90/10 puis CH_3OH pur).

Les autres conditions utilisées (b') correspondent à l'utilisation de 6 équivalents de RM pour 1 équivalent de bis-N-silylimine.

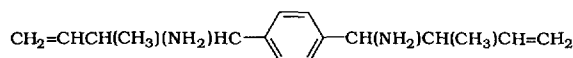
6.5. Produits obtenus (Tableaux 1 et 3)



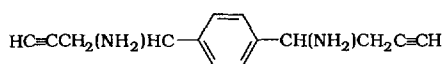
IR: 3360 m, 3280 m, 1590 m (NH_2); 3080 m, 1640 m, 995 m, 920 F ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 3030 f, 1610 m, 840 m (C_6H_4 para substitué). ^1H RMN: 1.55 (s, 4H, NH_2); 2.10–2.60 (m, 4H, CH_2); 3.90 (t, 2H, CHN, J 7.3 Hz); 4.90–5.20 (m, 4H, $\text{CH}_2=$); 5.45–6.00 (m, 2H, $\text{CH}=\text{}$); 7.25 (s, 4H, C_6H_4). ^{13}C RMN: 43.88 (CH_2); 54.89 (CHN); 117.46 ($\text{CH}_2=$); 126.20 (CH ar.); 135.21 ($\text{CH}=\text{}$); 144.22 (C). SDM (IC^+ , CH_4), (fonctions amines bloquées par l'acétone $M = 296$): m/z (%): 297, $[\text{M} + \text{H}]^+$ (49); 255 (100); 240 (61); 183 (16); 110 (19); 58 (10).



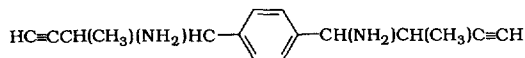
IR: 3370 m, 3295 m, 1595 m (NH₂); 3080 m, 1645 m, 890 F (CH₂=C); 3030 f, 1610 m, 835 m (C₆H₄ para substitué). ¹H RMN: 1.67 (s, 10H, CH₃, NH₂); 2.23 (d, 4H, CH₂, *J* 7 Hz); 4.00 (t, 2H, CHN, *J* 7 Hz); 4.60–4.90 (m, 4H, CH₂=); 7.25 (s, 4H, C₆H₄). ¹³C RMN: 21.86 (CH₃); 48.12 (CH₂); 52.71 (CHN); 112.83 (CH₂=); 125.93 (CH ar.); 142.40 (C); 144.48 (C ar.). SDM (IC⁺, CH₄), (fonctions amines bloquées par l'acétone M = 324): m/z (%): 325, [M + H]⁺ (59); 269 (100); 214 (13); 124 (11); 58 (43).



2 diastéréoisomères 80/20. IR: 3360 m, 3290 m, 1590 f (NH₂); 3080 m, 1640 m, 995 m, 915 F (CH₂=CH); 3020 f, 1610 m, 835 m (C₆H₄ para substitué). ¹H RMN: 0.81 et 0.96 (2d, 6H, CH₃, *J* 6,8 Hz et 6.9 Hz); 1.64 (s, 4H, NH₂); 2.10–2.60 (m, 2H, CH); 3.61 et 3.86 (2d, 2H, CHN, *J* 8.3 Hz et 5.3 Hz); 4.80–5.35 (m, 4H, CH₂=); 5.40–6.00 (m, 2H, CH=); 7.23 et 7.26 (2s, 4H, C₆H₄). ¹³C RMN: 14.71 et 17.33 (CH₃); 44.30 et 46.00 (CH); 59.34 et 60.02 (CHN); 114.68 et 115.46 (CH₂=); 126.56 et 126.82 (CH ar.); 140.61 et 141.32 (CH=); 142.58 et 142.88 (C). SDM (IC⁺, CH₄), (fonctions amines bloquées par l'acétone M = 324): m/z (%): 325, [M + H]⁺ (64); 269 (100); 211 (14); 155 (26); 124 (12); 58 (8).

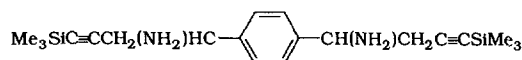


Produit purifié par chromatographie sur gel de silice (présence d'une faible quantité de produit allénique). IR: 3360 m, 3240 m, 1590 f (NH₂); 3300 F, 2120 f, 640 F (HC≡C); 3030 f, 1610 m, 840 F (C₆H₄ para substitué). ¹H RMN: 1.82 (s, 4H, NH₂); 2.03 (t, 2H, HC≡, *J* 2.6 Hz); 2.47 (dd, 4H, CH₂, *J* 2.6 Hz et 6.5 Hz); 4.10 (t, 2H, CHN, *J* 6.5 Hz); 7.32 (s, 4H, C₆H₄). ¹³C RMN: 29.29 (CH₂); 54.03 (CHN); 70.35 (HC≡); 81.44 (C≡); 126.05 (CH ar.); 143.23 (C). SDM (IC⁺, CH₄), (fonctions amines bloquées par l'acétone M = 292): m/z (%): 293, [M + H]⁺ (43); 253 (100); 236 (38); 214 (5); 108 (9); 58 (10).

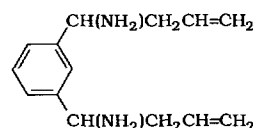


2 diastéréoisomères 95/5. Produit purifié par chromatographie sur gel de silice. IR: 3380 m, 3240 m, 1595 m (NH₂); 3300 F, 2120 f, 635 F (HC≡C); 3030 f, 1610 m, 850 m (C₆H₄ para substitué). ¹H RMN: 1.00 (d, 6H, CH₃, *J* 6.9 Hz); 1.87 (s, 4H, NH₂); 2.11 et 2.19

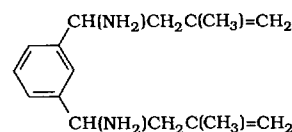
(2d, 2H, HC≡, *J* 2.4 Hz); 2.40–2.80 (m, 2H, CH); 3.74 et 3.97 (2d, 2H, CHN, *J* 7.6 Hz et 5.3 Hz); 7.27 (s, 4H, C₆H₄). ¹³C RMN: 15.81 et 17.96 (CH₃); 33.41 et 34.52 (CH); 58.00 et 59.91 (CHN); 70.35 (HC≡); 86.19 (C≡); 126.35 et 126.65 (CH ar.); 141.95 et 142.22 (C). SDM (IC⁺, CH₄), (fonctions amines bloquées par l'acétone M = 320): m/z (%): 321, [M + H]⁺ (50); 267 (100); 214 (12); 95 (8).



IR: 3360 m, 3280 m, 1590 f (NH₂); 2170 F (C≡C); 1250 F, 845 F (CH₃Si); 3040 f, 1610 f, 835 m (C₆H₄ para substitué). ¹H RMN: 0.08 (s, 18H, CH₃); 1.76 (s, 4H, NH₂); 2.30–2.55 (m, 4H, CH₂); 3.90–4.15 (m, 2H, CH); 7.24 (s, 4H, C₆H₄). ¹³C RMN: -0.18 (CH₃); 30.87 (CH₂); 54.12 (CH); 86.76 (SiC≡); 104.06 (C≡); 125.99 (CH ar.); 143.26 (C). SDM (IE), (fonctions amines bloquées par l'acétone M = 436): m/z (%): 436, M⁺ (5); 325 (100); 214 (82); 172 (11); 107 (79); 73 (33).

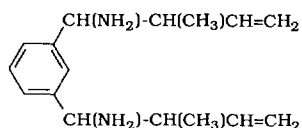


IR: 3370 m, 3290 m, 1580 m (NH₂); 3080 m, 1640 m, 1000 F, 915 F (CH₂=CH); 3030 f, 1610 m, 800 m, 710 m (C₆H₄ méta substitué). ¹H RMN: 1.70 (s, 4H, NH₂); 2.10–2.65 (m, 4H, CH₂); 3.90 (t, 2H, CH, *J* 6.1 Hz); 4.95–5.25 (m, 4H, CH₂=); 5.45–6.05 (m, 2H, CH=); 7.05–7.40 (m, 4H, C₆H₄). ¹³C RMN: 43.76 (CH₂); 54.90 (CH); 117.03 (CH₂=); 123.78, 124.41 et 127.90 (CH ar.); 134.99 (CH=); 145.50 (C). SDM (IC⁺, CH₄), (fonctions amines bloquées par l'acétone M = 296): m/z (%): 297, [M + H]⁺ (99); 255 (100); 240 (45); 110 (15); 86 (18); 58 (74).

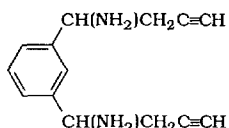


IR: 3360 m, 3290 m, 1590 m (NH₂); 3070 m, 1640 m, 890 F (CH₂=C); 3030 f, 1605 m, 790 m, 710 m (C₆H₄ méta substitué). ¹H RMN: 1.65 (s, 4H, NH₂); 1.74 (s, 6H, CH₃); 2.31 (d, 4H, CH₂, *J* 7 Hz); 4.07 (t, 2H, CHN, *J* 7 Hz); 4.70–4.95 (m, 4H, CH₂=); 7.10–7.45 (m, 4H, C₆H₄). ¹³C RMN: 21.87 (CH₃); 48.21 (CH₂); 53.10 (CHN); 112.89 (CH₂=); 123.81, 124.59 et 128.05 (CH ar.); 142.43 (C); 145.95 (C ar.). SDM

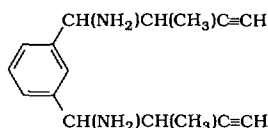
(IC⁺, CH₄), (fonctions amines bloquées par l'acétone M = 324): m/z (%): 325, [M + H]⁺ (89); 324 (14); 270 (31); 269 (100); 268 (38); 214 (24); 86 (46).



2 diastéréoisomères 70/30. IR: 3370 m, 3290 m, 1590 m (NH₂); 3080 m, 1640 m, 995 m, 910 F (CH₂=CH); 3030 f, 1605 m, 795 m, 710 m (C₆H₄ méta substitué). ¹H RMN: 0.78 et 0.95 (2d, 6H, CH₃, J 6.8 Hz); 1.58 (s, 4H, NH₂); 2.10–2.65 (m, 2H, CH); 3.61 et 3.84 (2d, 2H, CHN, J 8.1 Hz et 5.6 Hz); 4.85–5.30 (m, 4H, CH₂=); 5.45–6.00 (m, 2H, CH=); 7.05–7.40 (m, 4H, C₆H₄). ¹³C RMN: 14.50 et 17.06 (CH₃); 44.27 et 45.85 (CH); 59.43 et 60.11 (CHN); 114.32 et 115.13 (CH₂=); 125.12, 125.27, 125.45, 125.54, 127.27 et 127.54 (CH ar.); 140.52 et 141.14 (CH=); 143.74 et 143.98 (C). SDM (IC⁺, CH₄), (fonctions amines bloquées par l'acétone M = 324): m/z (%): 325, [M + H]⁺ (100); 270 (20); 269 (91); 155 (15); 58 (30).

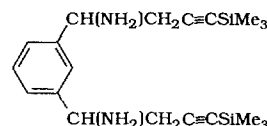


Produit purifié par chromatographie sur gel de silice. IR: 3360 m, 3290 m, 1590 m (NH₂); 3295 F, 2120 f, 630 F (HC≡C); 3030 f, 1605 m, 800 m, 710 m (C₆H₄ méta substitué). ¹H RMN: 1.95–2.15 (m, 6H, HC≡, NH₂); 2.40–2.60 (m, 4H, CH₂); 4.00–4.25 (m, 2H, CHN); 7.20–7.50 (m, 4H, C₆H₄). ¹³C RMN: 29.35 (CH₂); 54.35 (CHN); 70.41 (HC≡); 81.42 (C≡); 123.87, 125.03 et 128.32 (CH ar.); 144.23 (C). SDM (IC⁺, CH₄), (fonctions amines bloquées par l'acétone M = 292): m/z (%): 293, [M + H]⁺ (61); 254 (18); 253 (100); 236 (34); 58 (17).

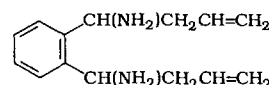


Un seul diastéréoisomère observé. Produit purifié par chromatographie sur gel de silice. IR: 3370 m, 3240 m, 1590 m (NH₂); 3300 F, 2120 f, 630 F (HC≡C); 3030 f, 1610 m, 800 m, 710 m (C₆H₄ méta substitué). ¹H RMN: 1.04 (d, 6H, CH₃, J 6.9 Hz); 2.00–2.35 (m, 6H, HC≡, NH₂); 2.45–2.90 (m, 2H, CH); 3.78 (d, 2H,

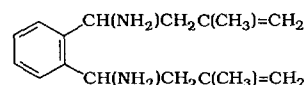
CHN, J 7.6 Hz); 7.15–7.50 (m, 4H, C₆H₄). ¹³C RMN: 17.96 (CH₃); 34.60 (CH); 60.17 (CHN); 70.47 (HC≡); 86.10 (C≡); 125.39, 125.84 et 128.05 (CH ar.); 143.03 (C). SDM (IC⁺, CH₄), (fonctions amines bloquées par l'acétone M = 320): m/z (%): 321, [M + H]⁺ (71); 268 (18); 267 (100); 227 (13).



IR: 3370 m, 3290 m, 1590 m (NH₂); 2175 F (C≡C); 1250 F, 845 F (CH₃Si); 3030 f, 1610 m, 800 m, 710 m (C₆H₄ méta substitué). ¹H RMN: 0.06 (s, 18H, CH₃); 1.84 (s, 4H, NH₂); 2.25–2.55 (m, 4H, CH₂); 3.80–4.15 (m, 2H, CH); 7.00–7.40 (m, 4H, C₆H₄). ¹³C RMN: –0.21 (CH₃); 30.88 (CH₂); 54.39 (CH); 86.70 (SiC≡); 103.97 (C≡); 123.81, 124.95 et 128.11 (CH ar.); 144.31 (C). SDM (IE), (fonctions amines bloquées par l'acétone M = 436): m/z (%): 436, M⁺ (1); 325 (72); 268 (22); 172 (11); 114 (19); 107 (80); 73 (100); 58 (37); 42 (17).

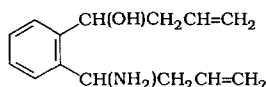


Produit purifié par chromatographie sur gel de silice. IR: 3370 m, 3290 m, 1590 m (NH₂); 3080 m, 1640 m, 1000 m, 920 F (CH₂=CH); 3030 f, 1600 m, 765 F (C₆H₄ ortho substitué). ¹H RMN: 2.15–2.55 (m, 4H, CH₂); 2.80 (s, 4H, NH₂); 4.33 (t, 2H, CHN, J 7 Hz); 4.85–5.25 (m, 4H, CH₂=); 5.40–6.10 (m, 2H, CH=); 7.10–7.55 (m, 4H, C₆H₄). ¹³C RMN: 43.70 (CH₂); 49.64 (CHN); 117.31 (CH₂=); 125.21 et 126.74 (CH ar.); 135.15 (CH=); 142.10 (C). SDM (IC⁺, CH₄), (fonctions amines bloquées par l'acétone M = 296): m/z (%): 297, [M + H]⁺ (100); 255 (49); 240 (76); 198 (60); 158 (29); 110 (23); 58 (64).

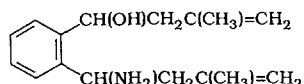


Produit purifié par chromatographie sur gel de silice. IR: 3350 m, 3280 m, 1590 m (NH₂); 3080 m, 1645 m, 895 F (CH₂=C); 3030 f, 1605 m, 760 F (C₆H₄ ortho substitué). ¹H RMN: 1.75 (s, 6H, CH₃); 2.44 (d, 4H, CH₂ J 6.8 Hz); 3.87 (s, 4H, NH₂); 4.52 (t, 2H, CHN, J 6.8 Hz); 4.70–4.95 (m, 4H, CH₂=); 7.05–7.55 (m, 4H, C₆H₄). ¹³C RMN: 22.01 (CH₃); 46.24 (CH₂); 49.16 (CHN); 113.67 (CH₂=); 126.59 et 127.39 (CH ar.); 140.94 (C); 141.77 (C ar.). SDM (IC⁺, CH₄), (fonc-

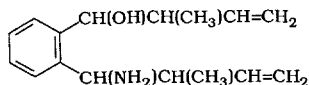
tions amines bloquées par l'acétone M = 324): m/z (%): 325, [M + H]⁺ (22); 240 (12); 213 (21); 212 (100); 211 (40); 98 (13); 97 (42).



2 diastéréoisomères 60/40. Produit purifié par chromatographie sur gel de silice. IR: 3350 m, 3280 m, 1580 m (NH₂); 3260 F (OH); 3080 m, 1640 m, 995 F, 915 F (CH₂=CH); 3030 f, 1600 m, 760 F (C₆H₄ ortho substitué). ¹H RMN: 2.25–2.80 (m, 7H, CH₂, NH₂, OH); 4.10–4.40 (m, 1H, CHN); 4.85–5.25 (m, 5H, CH₂=, CHO); 5.45–6.10 (m, 2H, CH=); 7.05–7.55 (m, 4H, C₆H₄). ¹³C RMN: 42.84 et 42.99 (CH₂); 49.82 et 50.95 (CHN); 68.29 et 70.62 (CHO); 117.13 et 117.73 (CH₂=); 125.42, 126.11, 126.97 et 127.33 (CH ar.); 135.06 et 135.12 (CH=); 141.44 et 141.62 (C). SDM (IC⁺, CH₄), (fonction amine bloquée par l'acétone M = 257): m/z (%): 258, [M + H]⁺ (67); 240 (94); 216 (100); 188 (21); 159 (77); 158 (27); 131 (18); 58 (70).



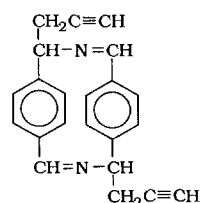
2 diastéréoisomères 50/50. Produit purifié par chromatographie sur gel de silice. IR: 3360 m, 3290 m, 1590 m (NH₂); 3280 F (OH); 3080 m, 1645 m, 895 F (CH₂=C); 3040 f, 1600 m, 760 F (C₆H₄ ortho substitué). ¹H RMN: 1.75 (s, 6H, CH₃); 2.20–2.65 (m, 7H, CH₂, NH₂, OH); 4.20–4.55 (m, 1H, CHN); 4.70–4.90 (m, 4H, CH₂=); 4.95–5.30 (m, 1H, CHO); 7.10–7.55 (m, 4H, C₆H₄). ¹³C RMN: 21.96, 22.04, 22.28 et 22.55 (CH₃); 45.26, 46.51, 47.05 et 47.91 (CH₂); 47.79 et 48.48 (CHN); 66.59 et 68.86 (CHO); 112.80, 112.92, 113.22 et 113.36 (CH₂=); 125.03, 125.78, 126.28, 126.32, 126.94 et 127.00 (CH ar.); 141.65, 142.07, 142.22, 142.37 et 142.46 (C). SDM (IC⁺, CH₄), (fonction amine bloquée par l'acétone M = 285): m/z (%): 286, [M + H]⁺ (23); 268 (23); 230 (49); 212 (14); 174 (16); 173 (100); 172 (25); 97 (38).



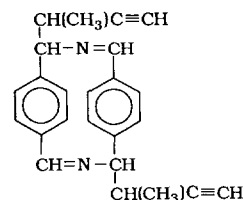
Mélange de diastéréoisomères. Produit purifié par chromatographie sur gel de silice. IR: 3350 m, 3290 m, 1580 m (NH₂); 3260 F (OH); 3075 m, 1635 m, 995 F, 915 F (CH₂=CH); 3020 f, 1600 m, 760 F (C₆H₄ ortho substitué). ¹H RMN: 0.70–1.25 (m, 6H, CH₃); 2.25–

2.80 (m, 5H, CH, NH₂, OH); 3.75–4.30 (m, 1H, CHN); 4.55–5.35 (m, 5H, CH₂=, CHO); 5.40–6.15 (m, 2H, CH=); 6.95–7.55 (m, 4H, C₆H₄). ¹³C RMN: 14.56, 14.85, 15.03, 16.55, 16.73, 17.09, 17.69 et 18.20 (CH₃); 43.76, 44.21, 44.36, 45.08, 45.29, 45.44, 45.58 et 46.42 (CH); 54.03, 54.86 et 55.28 (CHN); 72.41, 73.75, 73.84 et 77.21 (CHO); 114.32, 114.44, 114.92, 115.52, 115.76, 116.17 et 116.56 (CH₂=); 126.17, 126.26, 126.65, 126.74, 126.85, 126.94, 127.06 et 127.33 (CH ar.); 140.01, 140.46, 141.24, 141.35, 141.62 et 141.83 (C); 140.79, 140.94, 141.06 et 141.50 (CH=). SDM (IC⁺, CH₄), (fonction amine bloquée par l'acétone M = 285): m/z (%): 286, [M + H]⁺ (47); 268 (41); 230 (68); 173 (95); 172 (22); 145 (22); 97 (38); 58 (100).

6.6. Caractérisation des produits lourds (Tableau 4)

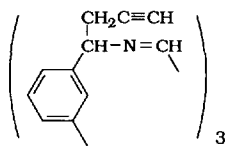


Produit purifié par chromatographie sur gel de silice. F = 231°C. IR: 3300 F, 2120 f, 640 F (HC≡C); 1640 F (CH=N); 3030 f, 1610 m, 830 F (C₆H₄ para substitué). ¹H RMN: 1.75–2.05 (m, 2H, HC≡); 2.55–2.85 (m, 4H, CH₂); 4.25–4.60 (m, 2H, CH); 7.35–7.90 (AA'BB', 8H, C₆H₄); 8.34 (s, 2H, CH=N). ¹³C RMN: 28.79 (CH₂); 70.76 (HC≡); 73.33 (CHN); 81.33 (C≡); 127.18 et 128.61 (CH ar.); 135.18 (C-CH=N); 145.62 (C); 160.78 (CH=). SDM (IE): m/z (%): 310, M⁺ (10); 271 (36); 258 (35); 232 (12); 128 (87); 117 (100); 105 (92); 91 (90); 51 (70).

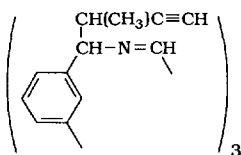


Produit purifié par chromatographie sur gel de silice. F = 211°C. IR: 3300 F, 2120 f, 630 F (HC≡C); 1640 F (CH=N); 3030 f, 1610 m, 830 F (C₆H₄ para substitué). ¹H RMN: 1.07 (d, 6H, CH₃, J 6.8 Hz); 2.06 (d, 2H, HC≡, J 2.1 Hz); 2.80–3.15 (m, 2H, CH); 4.05–4.35 (m, 2H, CHN); 7.35–7.90 (AA'BB', 8H, C₆H₄); 8.32 (s, 2H, CH=N). ¹³C RMN: 17.57 (CH₃); 33.95 (CH); 70.88 (HC≡); 79.36 (CHN); 86.49 (C≡); 128.05 et 128.41 (CH ar.); 135.36 (C-CH=N); 144.34 (C); 160.63

(CH=). SDM (IE): m/z (%): 338, M^+ (2); 285 (6); 232 (4); 170 (13); 128 (28); 117 (59); 105 (53); 91 (100); 64 (20).



Produit purifié par chromatographie sur gel de silice. $F = 116^\circ\text{C}$. IR: 3300 F, 2120 f, 635 F ($\text{HC}\equiv\text{C}$); 1645 F ($\text{CH}=\text{N}$); 3030 f, 1605 m, 795 m, 700 m (C_6H_4 méta substitué). ^1H RMN: 2.01 (t, 3H, $\text{HC}\equiv$, J 2.5 Hz); 2.77 (dd, 6H, CH_2 , J 2.5 Hz et 6.8 Hz); 4.45 (t, 3H, CH, J 6.8 Hz); 7.10–7.90 (m, 12H, C_6H_4); 8.36 et 8.98 (2s, 3H, CH=). ^{13}C RMN: 30.22 (CH_2); 70.65 ($\text{HC}\equiv$); 72.82 (CHN); 81.71 ($\text{C}\equiv$); 124.65, 127.87, 129.42 et 129.66 (CH ar.); 136.64 ($\text{C}-\text{CH}=\text{N}$); 144.23 (C); 159.73 (CH=). SDM (IE): m/z (%): 465, M^+ (16); 426 (100); 387 (66); 348 (9); 309 (25); 254 (21); 229 (20); 193 (93); 178 (36); 141 (47); 127 (61); 57 (65).



Produit purifié par chromatographie sur gel de silice. $F = 177^\circ\text{C}$. IR: 3290 F, 2115 f, 630 F ($\text{HC}\equiv\text{C}$); 1640 F ($\text{CH}=\text{N}$); 3030 f, 1605 m, 800 m, 710 m (C_6H_4 méta substitué). ^1H RMN: 0.95–1.30 (m, 9H, CH_3); 1.95–2.20 (m, 3H, $\text{HC}\equiv$); 2.80–3.25 (m, 3H, CH); 4.10–4.35 (m, 3H, CHN); 7.10–7.90 (m, 12H, C_6H_4); 8.34 et 8.93 (2s, 3H, CH=). ^{13}C RMN: 17.20 et 17.69 (CH_3); 33.92 et 34.43 (CH); 70.71 et 71.00 ($\text{HC}\equiv$); 78.43 et 79.36 (CHN); 86.52 et 86.85 ($\text{C}\equiv$); 125.75, 127.24, 128.05, 128.50, 129.66 et 130.58 (CH ar.); 136.16 et 136.61 ($\text{C}-\text{CH}=\text{N}$); 141.89 et 142.34 (C); 159.17 et 161.03 (CH=). SDM (IE): m/z (%): 507, M^+ (3); 454 (100); 401 (40); 348 (8); 200 (45); 173 (33); 97 (37); 83 (39); 71 (47); 57 (54).

Bibliography

[1] T.F. Rutledge, *Acetylenic Compounds*, Reinhold Book (Ed.), New York, 1968, p. 314–333, et références citées.

- [2] A. Krantz, G.S. Lipkowitz, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4156–4159.
- [3] A. Doutheau, A. Saba, J. Goré, G. Quash, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 2461–2464, et références citées.
- [4] C. Sahlberg, S.B. Ross, I. Fagervall, A.L. Ask, A. Claesson, *J. Med. Chem.* 26 (1983) 1036–1042, et références citées.
- [5] C.J. Fowler, S.B. Ross, *Med. Res. Rev.* 4 (1984) 323–358, et références citées.
- [6] J.R. McCarthy, C.L. Barney, D.P. Matthews, T.M. Bargar, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 2207–2210, et références citées.
- [7] R.R. Rando, A. Eigner, *Mol. Pharmacol.* 13 (1977) 1005–1013.
- [8] T.M. Bargar, R.J. Broersma, L.C. Creemer, J.R. McCarthy, J.M. Hornsperger, M.G. Palfreyman, J. Wagner, M.J. Jung, *J. Med. Chem.* 29 (1986) 315–317, et références citées.
- [9] D.J. Hart, K. Kanai, D.G. Thomas, T.K. Yang, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 289–294, et références citées.
- [10] D.C. Ha, D.J. Hart, T.K. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4819–4825.
- [11] T. Chiba, M. Nagatsuma, T. Nakai, *Chem. Lett.*, (1985) 1343–1346, et références citées.
- [12] G. Cainelli, M. Contento, D. Giacomini, M. Panunzio, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 937–940.
- [13] E.W. Colvin, D.G. McGarry, *J. C. S. Chem. Commun.*, 1985, p. 539–540.
- [14] T. Chiba, T. Nakai, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 4647–4648.
- [15] D.J. Hart, D.C. Ha, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 5493–5496.
- [16] G. Cainelli, D. Giacomini, M. Panunzio, G. Martelli, G. Spunta, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 5369–5372.
- [17] N. Oguni, Y. Ohkawa, *J. C. S. Chem. Commun.*, 1988, p. 1376–1377.
- [18] N. El Alami, C. Belaud, J. Villieras, *Synth. Commun.* 18 (1988) 2073–2081.
- [19] D.J. Hart, D.C. Ha, *Chem. Rev.* 89 (1989) 1447–1465.
- [20] T. Uyehara, I. Suzuki, Y. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* 31 (1990) 3753–3756.
- [21] L. Leboutet, G. Courtois, L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.* 420 (1991) 155–161.
- [22] E.W. Colvin, *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworths (Ed.), London, 1981, p. 35, et références citées.
- [23] A.I. Albanov, L.I. Gubanova, M.F. Larin, V.A. Pestunovitch, M.G. Voronkov, *J. Organomet. Chem.* 244 (1983) 5–16.
- [24] V.A. Pestunovitch, M.F. Larin, A.I. Albanov, L.I. Gubanova, V.M. Kopylov, M.G. Voronkov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1983, p. 1931–1932.
- [25] J.L. Moreau, *Organometallic derivatives of allenes and ketenes*, dans: S. Patai (Ed.), *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds*, Wiley, New York, 1980, p. 363–413, et références citées.
- [26] D. Mesnard, L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.* 397 (1990) 127–137, et références citées.
- [27] M. Gaudemar, *Ann. Chim. Fr.* 1 (1956) 161–220.
- [28] M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1962, p. 974–987.
- [29] M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1963, p. 1475–1482.
- [30] Ch. Prévost, Ph. Miginiac, L. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1964, p. 2485–2492.
- [31] L. Miginiac, Ph. Miginiac, Ch. Prévost, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1965, p. 3560–3565.
- [32] F. Barbot, L. Poncini, B. Randrianoelina, Ph. Miginiac, *J. Chem. Res.*, (S), 1981, 343, (M), 1981, 4016–4035.
- [33] F. Barbot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* II (1984) 83–95, et références citées.