

COMPORTEMENT D'ESTERS α -ETHYLENIQUES VIS A VIS DU SYSTEME $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{MAGNESIUM}/\text{HMPT}$

J.-P. PICARD, J. DUNOGUES et R. CALAS

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Etain associé au C.N.R.S. (No. 35), Université de Bordeaux I, 33405 Talence (France)

(Reçu le 27 mars 1974)

Summary

The action of the $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Mg}/\text{hexamethylphosphoric triamide}$ system on α -ethylenic esters can follow three pathways: C-silylation (on the carbon atom situated in the β -position with respect to the ester moiety), reductive duplication or simple reduction. Besides the C-silylation, the synthetic interest of this work consists in the facility of preparing, in numerous cases, ϵ -diesters and also ϵ -diacids, from the corresponding α -ethylenic monoesters.

Résumé

L'action du système $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Mg}/\text{hexaméthylphosphorotriamide}$ sur les esters α -éthyléniques s'oriente selon les cas, dans trois directions: la C-silylation (sur l'atome de carbone situé en β de la fonction ester), la duplication réductrice ou la simple réduction. Outre la C-silylation, l'intérêt synthétique de ce travail réside en la possibilité de préparation, dans de nombreux cas, des ϵ -diesters, et par suite des ϵ -diacides, à partir des esters α -éthyléniques correspondants.

Dans le cadre plus général de l'étude de la réactivité du système chlorosilane/magnésium/solvant basique vis-à-vis de nombreuses fonctions organiques, nous avons dans le cas des esters rapporté les résultats obtenus avec les benzoates [1] et cinnamates [2]. La C-silylation ayant alors été observée avec des rendements satisfaisants nous avons, au cours de ce travail, étendu notre étude en envisageant l'action du système $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Mg}/\text{HMPT}^*$ sur d'autres esters α -éthyléniques (l' α -phénylcinnamate de méthyle, les méthacrylates de méthyle et de butyle, les crotonates et sénécoates de butyle) et même sur des diesters (benzylidène et éthylidène malonates d'éthyle, fumarate et malonate de méthyle).

* HMPT = hexaméthylphosphorotriamide.

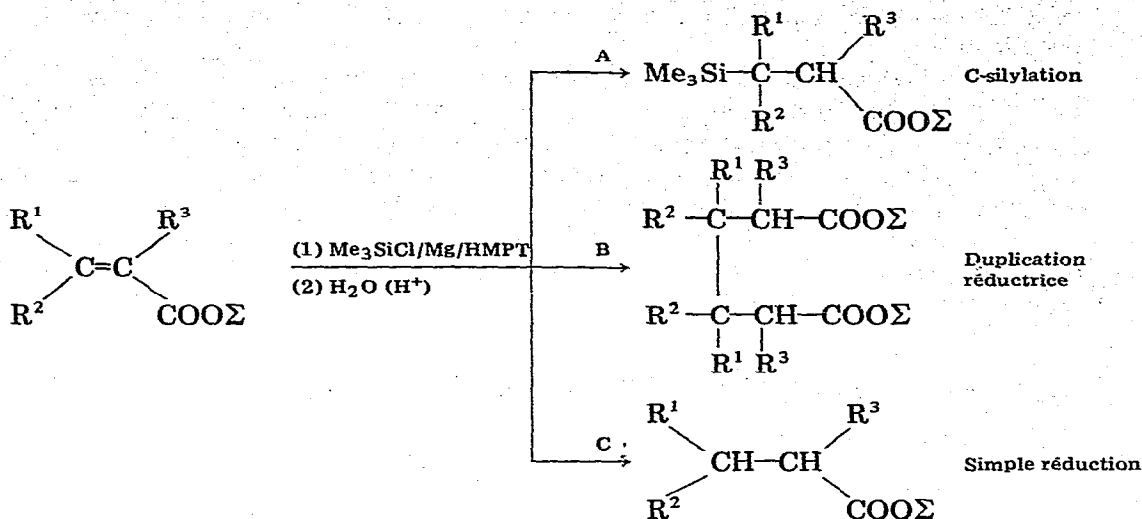
TABLEAU 1
ACTION DE $R^1-C(R^2)=C(R^3)-COOR^3$ SUR $Me_3SiCl/Mg/HNPT$: RESULTATS

R^1	R^2	R^3	Σ	No.	Produit de départ récupéré (Rdt. %)	Produit β -siliolé A (Rdt. %)	Produit dupliqué B (Rdt. %)	Produit de réduction C (Rdt. %)	Acide β -siliolé (Rdt. %)	Diacide de duplication (Rdt. %)
Ph	H	H	Et	I		IA (55)	IB (9)		XIII (90)	
Ph	H	H	CH_2Ph	II		IIA (50)	IIB (8.5)		XIII (90)	
Ph	H	Ph	Me	III	III (30)	IIIA (50) ^a		IIIC (10)	XIV (85) ^a	
Ph	H	COOEt	Et	IV		IVA (76)		IA (2)		
H	H	Me	Me	V		polymérisation				
H	H	Br	Me	VI		polymérisation				
H	H	Me	n-Bu	VII ^b	VII (10)	VIIA (30)	VIIIB (50)		XV (70)	XVI (86) ^c
Me	H	H	n-Bu	VIII ^b	VIII (10)	VIIIA (10) ^d	VIIIB (70)			XVII (72)
Me	Me	H	n-Bu	IX ^b	IX (6)	IXA (10) ^d	IXB (70)			XVIII (56)
Me	H	COOEt	Et	X ^b	X (16)		XB (50)			
H	COOMe	H	Me	XI ^b		XIA (1) ^e		XIC (75)		
COOMe	H	H	Me	XII ^b				XIC (80)		

^a Mélange *threo-érythro* (~ 50/50). ^b Réaction effectuée en présence de $TiCl_4$ catalytique. ^c Mélange méso-racémique (50/50). ^d Rendements estimés, les produits n'ayant pas pu être isolés. ^e Il s'agit de $(Me_3Si)_3CCH=CHC(SiMe_3)_3$.

1. Résultats

Trois types de réactions ont été mis en évidence au cours de cette étude:



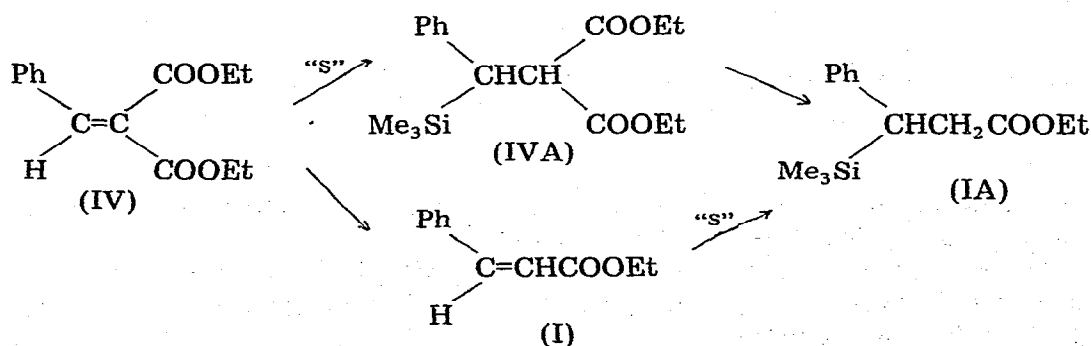
Les esters issus des trois réactions ont été, pour la plupart, transformés en l'acide correspondant.

L'ensemble de nos résultats est rapporté dans le Tableau 1.

Ces résultats appellent les remarques suivantes:

(a) avec l' α -phénylcinnamate de méthyle (III), l'ester β -silié (IIIA), ainsi que l'acide correspondant (XIV), est un mélange des formes *thréo* et *érythro* dans un rapport voisin de l'unité.

(b) le produit de réduction obtenu dans le cas du benzylidène malonate d'éthyle (IV) est en fait, non pas le benzylmalonate, ainsi le monoester β -silié identique à celui obtenu à partir du cinnamate d'éthyle (IA). Il provient soit du malonate silié (IVA) formé, soit du produit de départ par perte d'un groupe COOEt et fixation d'un proton dans le milieu:



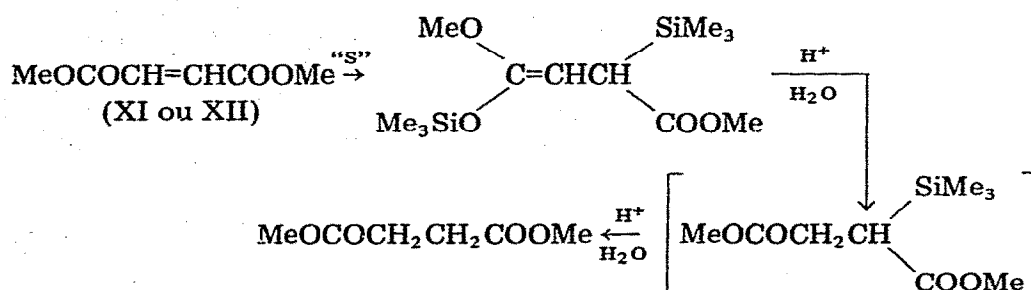
"S" = $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Mg}/\text{HMPT}$

(c) pour toutes les réactions faisant appel à des produits de départ (VII à XII) qui ne possèdent pas la structure cinnamique ($\text{PhC}=\text{CCOO}\Sigma$) nous avons opéré en présence d'une quantité catalytique de TiCl_4 . Le rôle exact joué par ce chlorure n'est pas encore élucidé.

(d) dans le cas des crotonate et senecoate de n-butyle, certains indices nous permettent de penser que le produit de β -silylation se forme avec un rendement faible (que nous estimons à 10% environ); toutefois nous n'avons pas réussi à isoler ces produits à l'état pur en quantité suffisante pour les identifier avec certitude.

(e) l'obtention des acides diméthyl (XVI, XVII) et tétraméthyl adipiques (XVIII) avec des rendements convenables est intéressante en raison de la simplicité de leur synthèse, comparée aux méthodes connues jusqu'alors; XVI et XVII sont un mélange des formes méso et racémiques (50/50) que nous n'avons réussi à séparer que dans le cas de l'acide 2,5-diméthyladipique (XVI).

(f) à partir du malonate (XI) et du fumarate (XII) de méthyle, nous obtenons du succinate de méthyle (XIc) vraisemblablement à la suite d'une réaction de silylation suivie d'une désilylation à l'hydrolyse:



Avec le maléate de méthyle (XI) nous obtenons en outre un composé hexasilicié (F 280°), vraisemblablement $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CCH=CHC}(\text{SiMe}_3)_3$, dont nous ne connaissons pas la stéréochimie.

(g) enfin une remarque sur l'ensemble de ces résultats: la distinction qu'il faut faire entre la série cinnamique (I à IV) et la série non cinnamique (VII à XII). La première est beaucoup plus réactive vis-à-vis du système $\text{Me}_3\text{SiCl/Mg/HMPT}$ et donne très facilement le produit de C-silylation en β de la fonction ester. Par contre, la seconde, moins réactive (elle nécessite TiCl_4) s'oriente préférentiellement vers la duplication réductrice pour donner, d'une manière intéressante, des ϵ -diesters.

(h) ces résultats nous permettent de compléter nos informations en ce qui concerne le mécanisme d'action du système $\text{Me}_3\text{SiCl/Mg/HMPT}$.

2. Discussion

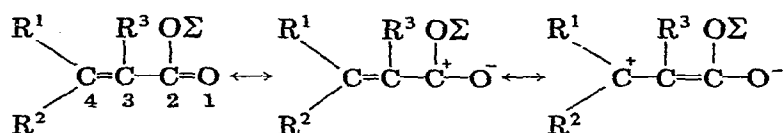
La C-silylation et la duplication réductrice ont déjà été discutées dans le cas des benzoates [1] et des cinnamates [2]. En outre, une mise au point concernant le comportement du système $\text{Me}_3\text{SiCl/Mg/HMPT}$ vis-à-vis des cétones α -éthyléniques et expliquant pourquoi la C-silylation est préférentielle en série cinnamique*, a été publiée [3].

* L'obtention de faibles quantités de produit de réduction avec PhCH=C(Ph)COOEt peut s'expliquer soit selon le même processus que celui retenu pour le fumarate et le maléate d'éthyle, en raison d'une réactivité augmentée de la liaison Si-C benzylique formée à partir de ces produits, soit plus vraisemblablement par une protonation qui peut avoir lieu, pour des raisons stériques, à la place de la silylation, l'HMPT étant donneur de protons [4a]. Au laboratoire, le rôle de donneur de proton joué par l'HMPT, a été également mis en évidence [4b].

Le même raisonnement appliqué aux fumarate et maléate (où l'enchaînement >C=C-C=O est complémentaiement conjugué par la présence d'un groupe COOEt en position 4) permet de prévoir soit une C-silylation prépondérante, soit une disilylation en 1,6 conduisant, dans tous les cas, après hydrolyse, au succinate correspondant. (Notons que si la disilylation a lieu en 1,4, la désilylation est particulièrement facile, puisque le silicium est fixé sur le carbone en α de la fonction ester, et s'effectue lors de l'hydrolyse).

Lorsque l'enchaînement >C=C-C=O n'est pas complémentaiement conjugué, la C-silylation a toutefois lieu partiellement avec les esters alors qu'elle n'a pas été observée avec les cétones et, qu'au contraire, elle s'effectue avec de bons rendements avec les amides. Il a déjà été montré [5] qu'avec les amides ce phénomène s'expliquait par une participation du doublet de l'azote à la conjugaison. Avec les esters, on peut aussi envisager la participation d'un des doublets de l'oxygène du groupe $\text{O}\Sigma$ entraînant une conjugaison complémentaire, mais cette participation étant plus faible avec $\text{O}\Sigma$ qu'avec NR_2 , le pourcentage de C-silylation, dans cette série, sera donc plus faible avec les esters qu'avec les amides.

Le rôle du substituant R^3 peut être mis en évidence. En effet si l'on admet que, pour favoriser la C-silylation il faut affaiblir la charge δ^+ susceptible d'apparaître sur le carbone en 4 [3, 5]:



la présence en position 3 d'un groupe donneur ($\text{R}^3 = \text{Me}$) augmentera le pourcentage de C-silylation alors qu'un groupe R^3 accepteur (COOEt) doit l'abaisser: ceci est conforme aux résultats observés puisqu'en série méthacrylique la C-silylation a lieu alors qu'elle n'a pu être observée avec l'éthylidène malonate d'éthyle.

En outre si l'on compare le méthacrylate et le crotonate de butyle, on observe que la C-silylation est favorisée en série méthacrylique: ceci est en accord avec le mécanisme proposé. En effet les calculs de Luft et Basso [6] ont montré, dans le cas d'aldéhydes et de cétones α -éthyléniques que la substitution d'un atome d'hydrogène par un groupe méthyle diminue, à l'état fondamental, la densité électronique sur le carbone en position 4 si le groupe méthyle est placé en 3 et augmente la densité électronique sur le carbone en position 4 si le groupe méthyle est placé en 4.

En conséquence les résultats observés au cours de ce travail corroborent le mécanisme précédemment proposé pour les cétones [3] et les amides [5]. En outre nous avons mis en évidence le rôle du substituant en position 3: un même substituant placé en position 3 produit des effets opposés à ceux qu'il produit s'il est placé en position 4.

Ces observations devraient permettre de prévoir désormais l'orientation relative de la réaction en fonction de la nature et de la position du substituant du système: >C=C-C=O .

Conclusion

L'étude de l'action du système $\text{Me}_3\text{SiCl/Mg/HMPT}$ sur les esters α -éthyléniques a mis en évidence la possibilité de C-silylation, en série cinnamique et méthacrylique en particulier la duplication réductrice permettant la préparation de polyalkyladipates et des acides adipiques correspondants et l'influence de la nature et de la position des substituants portés par le système insaturé >C=C-C=O sur l'orientation de la réaction.

Partie expérimentale

Toutes les réactions de silylation ont été effectuées dans un ballon à trois tubulures muni d'une ampoule de coulée, d'une agitation mécanique et d'un réfrigérant à eau surmonté d'une colonne à chlorure de calcium.

Nous y introduisons le mélange réactif magnésium en poudre/triméthylchlorosilane/HMPT. L'ester est ajouté, sous agitation, goutte à goutte, de telle façon que la température reste à $50-60^\circ$; puis l'ensemble est chauffé pendant 16 h à l'aide d'un bain d'huile à 80° .

Dans le cas des esters à structure non-cinnamique ($\text{R}^1 \neq \text{Ph}$), nous utilisons quelques gouttes de TiCl_4 . Elles sont additionnées au mélange $\text{Mg/Me}_3\text{SiCl/HMPT}$. Il se produit une forte élévation de température (80° environ) et une coloration tout d'abord vert-jaune, puis marron de plus en plus foncé, puis finalement noire. Le milieu est alors chauffé à $40-50^\circ$ à l'aide d'un bain d'huile et l'ester coulé comme précédemment.

Après refroidissement, le contenu du ballon est versé dans un bécher contenant de la glace pilée, quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré et de l'éther. La phase organique est séparée, lavée deux fois à l'eau chlorhydrique, puis à l'eau, séchée (Na_2SO_4) et distillée après élimination de l'éther.

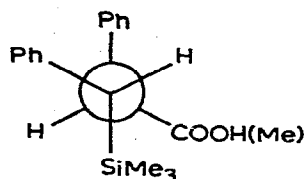
(A) Silylation de l' α -phénylcinnamate de méthyle (III)

Nous utilisons 47.8 g (0.2 mole) d'ester (F $76-77^\circ$; préparé selon Koelsch et Johnson [7] à partir de l'acide de structure E (F 173°)), 5 g de magnésium, 100 g de Me_3SiCl et 200 g d'HMPPT.

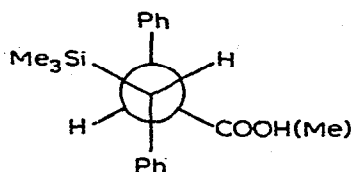
Après réaction et traitement comme indiqué, nous recueillons 52 g d'un résidu que nous distillons; nous séparons en fraction (49.3 g; Eb. $135-140^\circ/1 \text{ mmHg}$) qui est un mélange constitué (dosage RMN) de III (30%), IIIA (50%) et IIIC (10%).

Le composé IIIC a été identifié par comparaison avec un échantillon pur préparé par estérification de l'acide correspondant obtenu par hydrogénation de l'acide α -phénylcinnamique en présence de nickel de Raney (Rdt. 91%; F 95° (litt. [8]: F $95-96^\circ$)).

Le composé IIIA a été identifié par RMN. L'étude du spectre nous amène à faire deux observations importantes: la présence de 2 signaux SiMe_3 , de 2 signaux OMe et de 2 systèmes AB pour les protons benzyliques et la constante de couplage entre ces deux protons est élevée: J 13 cps. Ceci nous conduit à penser que IIIA est présent sous ses deux formes diastéréoisomères et qu'en plus elles ont une conformation privilégiée dans laquelle les deux protons benzyliques sont en *anti* l'un par rapport à l'autre [9]:



(III A)

isomère *thréo*

(III A)

isomère *érythro*

Nous faisons les mêmes observations à propos de l'acide correspondant (XIV) obtenu par saponification (Rdt. 85%).

De la position relative des groupes triméthylsilyle et phényles dans chaque cas, il semble que l'on puisse déduire qu'en RMN, des deux signaux SiMe_3 observés, celui à champ fort appartient à l'isomère *érythro* et l'autre à l'isomère *thréo* (Tableau 2).

Par distillation nous sommes arrivés à faire varier la composition du mélange. Nous avons alors relié la variation d'intensité des pics OMe à la variation concomitante de celle des pics SiMe_3 et réalisé ainsi l'attribution de ces pics OMe à l'isomère correspondant (Tableau 2).

TABLEAU 2

DONNEES RMN RELEVÉES SUR LES SPECTRES DES ACIDES XIV ET DES ESTERS III, IIIA et IIIC (δ en ppm par rapport au TMS; solution dans CCl_4)

	III	IIIC	IIIA <i>thréo</i>	IIIA <i>érythro</i>	XIV <i>thréo</i>	XIV <i>érythro</i>
OMe	3.65	3.45	3.53	3.18		
SiMe_3			0	-0.4	-0.05	-0.4

Remarquons à propos de la position relative des signaux OMe des deux formes diastéréoisomères de IIIA, que nous trouvons un résultat identique à celui obtenu par Spassov [10] avec des composés similaires, à savoir $\delta(\text{OMe})_{\text{thréo}} > \delta(\text{OMe})_{\text{érythro}}$.

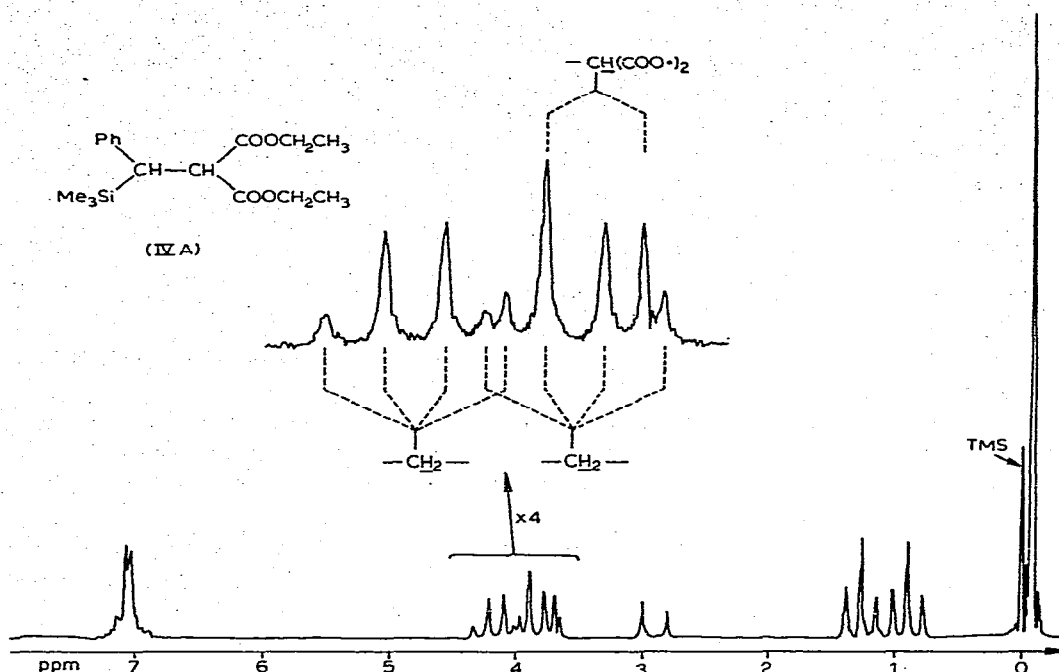
Par contre, nous ne pouvons rien conclure en ce qui concerne les protons benzyliques, si ce n'est qu'il faut situer les protons CHCOO à champ plus faible (4.13 et 3.88 ppm dans les acides) que les protons CHSi (3.02 et 2.89 ppm dans ces acides).

(B) Silylation du benzyldène malonate d'éthyle (IV)

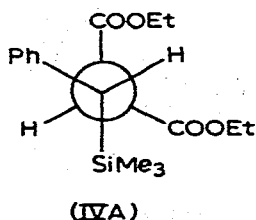
Nous utilisons 24.5 g (0.1 mole) d'ester, 6 g de magnésium, 70 g de Me_3SiCl et 150 g d'HMPT.

Après avoir opéré comme indiqué ci-dessus, nous recueillons par distillation un peu (Rdt. 2%) de IA (produit de silylation du cinnamate d'éthyle [2]) et 24.5 g de IVA. (Rdt. 76%; Eb. 135–140°/1 mmHg; n_D^{20} 1.4937. IR: $\nu(\text{C=O})$ 1735 et 1760 cm^{-1} . Microanalyse: Trouvé: C, 63.18; H, 8.18; Si, 8.41. $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{Si}$ calc.: C, 63.35; H, 8.07; Si, 8.70%.)

Le spectre RMN (Fig. 1), qui confirme la structure annoncée, fait apparaître l'existence d'une conformation privilégiée dans laquelle d'une part les deux groupes éthyles ont un environnement électronique différent et d'autre part les deux pro-



tons benzylique et malonique se situent dans un angle diédre voisin de 180° (J 12 cps) [9].



(C) Tentative de silylation du méthacrylate de méthyle (V)

Dans nos conditions opératoires et même en présence de catalyseurs (tels que CuI ou TiCl_4) nous n'avons pas observé une disparition notable du magnésium. Et après traitement habituel, la distillation ne donne pas le méthacrylate mais des polymères plus ou moins condensés.

(D) Tentative de silylation de l' α -bromoacrylate de méthyle (VI)

Comme précédemment le magnésium ne disparaît pratiquement pas et nous obtenons un poly α -bromoacrylate de méthyle dont vraisemblablement certains atomes de brome ont été substitués par des groupes triméthylsilyles.

(E) Silylation du méthacrylate de n-butyle (VII)

Contrairement à son homologue méthylique, le méthacrylate de n-butyle a donné lieu à une réaction positive, surtout en présence de TiCl_4 .

Nous avons utilisé 56.8 g (0.4 mole) d'ester, 14.5 g de magnésium, 130 g de Me_3SiCl , 300 g d'HMPT et 10 gouttes de TiCl_4 .

Après réaction et hydrolyse, nous séparons par distillation trois produits: VII (5.7 g qui n'ont pas réagi (10%). VIIA (26 g (Rdt. 30%) Eb. $68^\circ/0.5$ mmHg; $\nu(\text{C=O})$ 1745 cm^{-1} . Microanalyse: Trouvé: C, 61.28; H, 11.15; Si, 12.73. $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{SiO}_2$ calc.: C, 61.11; H, 11.11; Si, 12.96%) et VIIB (29 g (Rdt. 50%) Eb. $120\text{--}125^\circ/1$ mmHg; $\nu(\text{C=O})$ 1740 cm^{-1} . Microanalyse: Trouvé: C, 67.01; H, 10.69. $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_4$ calc.: C, 67.13; H, 10.49%.)

Afin de compléter leur identification, nous avons saponifié VIIA et VIIB. Nous avons respectivement obtenu: XV (Rdt. 70%. Eb. $130^\circ/30$ mmHg (Lit. [11] $90^\circ/3$ mmHg)); $\nu(\text{C=O})$ 1715 cm^{-1} , *p*-bromoanilide F 117° (Lit. [11] $117.2\text{--}117.5^\circ$) et XVI (Rdt. 86%), la forme méso se sépare très rapidement de la solution mère; la forme racémique est récupérée après avoir amené cette solution à siccité (méso F 139° (Lit. [12] $143^\circ 5'$); racémique F 75° (Lit. [12] 80°) composition du mélange: méso 53%, racémique 47%).

Les spectres RMN enregistrés en solution dans la pyridine, confirment la structure d'acide 2,5 diméthyladipique. Les deux isomères donnent des spectres pratiquement identiques.

(F) Silylation du crotonate de *n*-butyle (VIII)

La réaction a été conduite de la même façon qu'avec le méthacrylate de butyle. Nous avons utilisé 56.6 g (0.4 mole) d'ester, 14.5 g de magnésium, 130 g de Me_3SiCl , 300 g d'HMPT et 10 gouttes de TiCl_4 .

Après réaction et hydrolyse, nous séparons trois fractions: VIII (5.5 g de produit de départ qui n'a pas réagi, 10%); VIIIA (20 g, Eb $100\text{--}130^\circ/30$ mmHg). Une chromatographie en phase gazeuse indique la présence de plusieurs produits dont un majoritaire que nous pensons être le β -triméthylsilyl butyrate de *n*-butyle (VIIIA) (Rdt. estimé: 10%; nous n'avons pas réussi à l'obtenir pur, ni par distillation, ni par chromatographie préparative); et VIIB (40.5 g (Rdt. 70%), Eb. $185^\circ/0.5$ mmHg; $\nu(\text{C=O})$ 1745 cm^{-1}).

Par saponification nous obtenons le diacide correspondant XVII (Rdt. 72%): spectre RMN du produit, dissous dans la pyridine, conforme; F 101° . Malgré la proximité de ce point de fusion avec celui donné par la littérature (F $104\text{--}105^\circ$) [13], pour l'isomère racémique [14], nous ne pouvons préciser si nous sommes en présence uniquement de cet isomère ou si nous avons un mélange des deux formes méso et racémique.

(G) Silylation du sénécoate de *n*-butyle (IX)

Nous avons utilisé 62.4 g (0.4 mole) d'ester, 15 g de magnésium, 130 g de Me_3SiCl , 300 g d'HMPT, et 10 gouttes de TiCl_4 .

Après réaction et hydrolyse, nous séparons, après un peu d'esters de départ (5%), deux fractions: IXA (18 g, Eb. $80\text{--}110^\circ/0.5$ mmHg; comme avec le crotonate, la chromatographie en phase gazeuse indique la présence de plusieurs produits dont un majoritaire que nous pensons être le produit de silylation IXA (Rdt. estimé 10%) et que nous n'avons pas réussi à isoler pur par distillation ou chromatographie préparative) et IXB (44 g (Rdt. 70%). Eb. $150^\circ/0.5$ mmHg; $\nu(\text{C=O})$ 1740 cm^{-1}). Nous obtenons l'acide correspondant XVIII par saponification (Rdt. 55%); F 210° (Lit. [15] $207\text{--}208^\circ$), RMN (pyridine solvant, TMS référence): $\delta(\text{CH}_2)$ 2.55 ppm; $\delta(\text{CH}_3)$ 1.27 ppm).

(H) Silylation de l'éthylidène malonate de diéthyle (X)

Nous faisons réagir 77.4 g (0.4 mole) d'ester, 15 g de magnésium, 130 g de Me_3SiCl , 300 g de HMPT et 10 gouttes de TiCl_4 . Après réaction et hydrolyse, nous distillons, après un peu de produit de départ (15%): XB (Rdt. 50%; Eb. 140–145°/1 mmHg). Le spectre RMN est en accord avec la structure proposée.

(I) Silylation des maléate (XI) et fumarate (XII) de méthyle

Nous opérons avec 32.8 g (0.2 mole) d'ester, 15 g de magnésium, 130 g de Me_3SiCl , 300 g d'HMPT et 10 gouttes de TiCl_4 .

Après réaction et traitement habituel, nous obtenons un produit brut que nous distillons (Rdt. 75–80%). XIC (Eb. 100–110°/30 mmHg) et que nous identifions au succinate de méthyle par comparaison avec un échantillon de référence.

Signalons que: un spectre IR fait sur un prélèvement du milieu réactionnel présente dans le cas de XI, deux bandes à 1740 et 1630 cm^{-1} que nous pensons pouvoir attribuer respectivement à une vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ d'une fonction ester et à une vibration $\nu(\text{C}=\text{C})$ d'un acétal vinylique ($\text{C}=\text{C}-\text{O}$), et que dans le cas du maléate de méthyle, très vite un produit cristallisé se sépare du produit brut à distiller; nous pensons qu'il pourrait s'agir de XIA: Rdt. 1%, $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CCH}=\text{CHC}(\text{SiMe}_3)_3$ (F. 250° avec sublimation et après recristallisation dans le méthanol). Très soluble dans le pentane; spectrographie de masse: m/e 488. RMN: $\delta(\text{CH})$ 5.25 ppm; $\delta(\text{SiMe}_3)$ 0 ppm.

Remerciements

Nous tenons à remercier Mme F. Duboudin et J. Dédier, du Laboratoire de Chimie organique (Bordeaux) pour l'aide très précieuse qu'ils nous ont apportée dans l'étude des spectres RMN.

Bibliographie

- 1 J.-P. Picard, R. Calas, J. Dunoguès et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 183.
- 2 J.-P. Picard, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) 279.
- 3 J. Dunoguès, R. Calas, M. Bolourtchian, C. Biran et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 57 (1973) 55.
- 4a H. Normant, T. Cuvigny et G.J. Martin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 1605;
- b R. Calas, J. Dunoguès, J.P. Pillot, C. Biran et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 43; C. Biran, Thèse Bordeaux, 1972, p. 11, 13 et 21.
- 5 M. Bolourtchian, P. Bourgeois, J. Dunoguès, N. Duffaut et R. Calas, *J. Organometal. Chem.*, 43 (1972) 139.
- 6 R. Luft et J. Basso, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 968.
- 7 C.F. Koelsch et P.R. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65 (1943) 565.
- 8 C.F. Koelsch et V. Boekelheide, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66 (1944) 412.
- 9 M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, 30 (1959) 11; M. Karplus, *J. Chem. Soc.*, 85 (1962) 2870; A.A. Bothner-By et C. Naar-Colin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1961) 743.
- 10 S.L. Spassov, *Tetrahedron*, 25 (1969) 3631.
- 11 L.H. Sommer, F.P. MacKay, O.W. Steward et P.G. Campbell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 2764.
- 12 R. Cornubert, C. Borrel et A. Maurel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 6 (1939) 273.
- 13 F. Faltis et H. Wagner, *Ann.*, 433 (1923) 111; *Chem. Abstr.*, 18 (1924) 48.
- 14 S. Stållberg-Stenhagen, *Ark. Kemi*, 3 (1951) 249; *Chem. Abstr.*, 46 (1952) 3947.
- 15 F.H. Farmer et J. Kracovski, *J. Chem. Soc.*, (1926) 2322.