

ETUDE DE L'ADDITION DES ORGANOMAGNESIENS SATURES ET BENZyliQUES AUX ENYNES CONJUGUES, SIMPLES ET FONCTIONNELS

J. AUGER, G. COURTOIS et L. MIGINIAC *

Laboratoire de Synthèse Organique, Groupe de Recherches de Chimie Organique, Université de Poitiers, 86022 Poitiers (France)

(Reçu le 25 mai 1977)

Summary

Saturated and benzylic organomagnesium compounds are shown to readily undergo addition reactions with the conjugated enynes $\text{HC}\equiv\overset{4}{\text{C}}-\overset{3}{\text{C}}=\overset{2}{\text{C}}-\overset{1}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{R}'$, with $\text{R}' = \text{alkyl, OH, OC}_2\text{H}_5, \text{NHC}_2\text{H}_5, \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, by refluxing for several hours in benzene or toluene.

This reaction leads to both γ -acetylenic compounds (1,2-addition) and β -allenic compounds (1,4-addition).

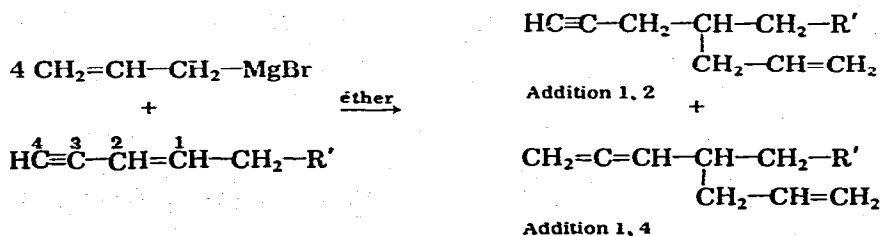
Résumé

Les magnésiens saturés et benzyliques donnent lieu à une réaction d'addition aux énynes conjugués, simples et fonctionnels: $\text{HC}\equiv\overset{4}{\text{C}}-\overset{3}{\text{C}}=\overset{2}{\text{C}}-\overset{1}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{R}'$, $\text{R}' = \text{alcoyle, OH, OC}_2\text{H}_5, \text{NHC}_2\text{H}_5, \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ en opérant par chauffage à reflux du benzène ou du toluène, pendant plusieurs heures.

La réaction a lieu à la fois en 1,2 et en 1,4, permettant d'obtenir des composés γ -acétyléniques et des composés β -alléniques à groupement fonctionnel varié.

Introduction

Nous avons récemment montrés que les organomagnésiens α -éthyléniques donnaient lieu, dans des conditions réactionnelles usuelles, à une réaction d'addition aux énynes conjugués, simples et fonctionnels [1-3].



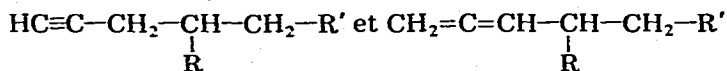
Nous avons pu également montrer dans quelques cas que les magnésiens vinyliques, au sein du tétrahydrofuranne, avaient un comportement tout à fait semblable vis à vis de tels ényne [2].

Enfin, lors de l'étude de l'influence sur cette réaction d'addition, de divers facteurs structuraux au niveau de l'ényne conjugué, nous n'avons observé aucun changement dans la régiosélectivité de l'action de ces magnésiens [4,5]; il y a seulement modification des pourcentages 1,2/1,4 en faveur de l'addition 1,4 lorsque l'encombrement stérique devient de plus en plus important [4,5].

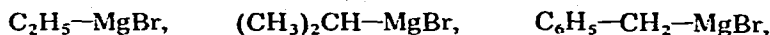
Mais nous avons constaté que dans les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées pour les magnésiens allyliques et vinyliques, les magnésiens saturés et benzyliques n'agissent pas; il fallait donc étudier diverses autres conditions expérimentales pour réaliser leur addition.

De plus, dans l'hypothèse de l'obtention d'une telle réaction, il était également intéressant de vérifier si la régiosélectivité constatée précédemment en série magnésienne serait encore respectée. A noter qu'en séries organozincique et organolithienne, la régiosélectivité observée avec les organométalliques allyliques, à savoir que les zinciques s'additionnent toujours en 3,4 et les lithiens toujours en 1,2, persiste avec les organométalliques saturés [1-6].

En conséquence, afin d'étudier la possibilité d'accéder aisément à des structures (avec R saturé ou benzylique):



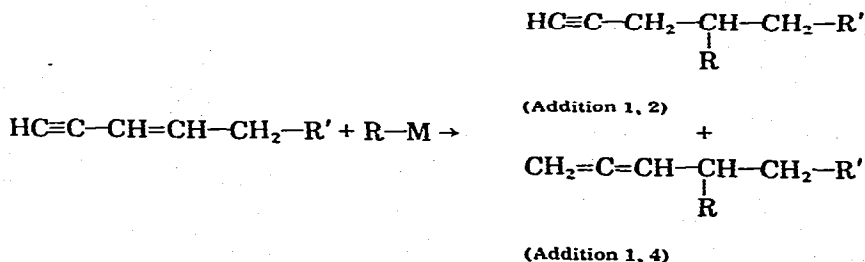
nous nous sommes proposé dans ce travail de réaliser une réaction d'addition entre les magnésiens suivants:



et les ényne conjugués: $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_3\text{H}_7$ (I); $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ (II); $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OC}_4\text{H}_9$ (III); $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5$ (IV); $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (V).

Action des magnésiens saturés et benzyliques sur les ényne conjugués

Les résultats obtenus dans cette étude figurent dans le Tableau 1.



Ces résultats permettent de faire les remarques suivantes:

(1) La réaction est plus difficile à obtenir qu'avec les magnésiens allyliques, puisqu'elle n'a pas lieu, même après plusieurs heures de chauffage à reflux, au sein des solvants de préparation des magnésiens (éther ou tétrahydrofuranne).

TABLEAU 1
ACTION DES MAGNÉSIENS SATURÉS ET BENZYLIQUES SUR LES ÉNYNES CONJUGUÉES

Ényne (1 mole)	Magnésiens (4 moles)	Conditions après addition à 20°C	Rdt, global	Add, 1, 2 (%)	Ald, 1, 4 (%)	Observations
HC≡CCH=CHCH ₂ OH (II)	C ₂ H ₅ MgBr	THF, 20 h, 65°C	0	—	—	80% ényne
	C ₂ H ₅ MgBr	C ₆ H ₆ , 20 h, 80°C	32	55	45	
	C ₂ H ₅ MgBr	C ₆ H ₆ , 40 h, 80°C	45	50	50	
	C ₂ H ₅ MgBr	C ₆ H ₅ CH ₃ , 20 h, 105°C	44	45	55	
	C ₂ H ₅ MgBr	C ₆ H ₅ CH ₃ , 40 h, 105°C	55	45	55	
	(CH ₃) ₂ CHMgBr	C ₆ H ₅ CH ₃ , 40 h, 105°C	50	45	55	
HC≡CCH=CHCH ₂ Cl (I)	C ₆ H ₅ CH ₂ MgBr	C ₆ H ₅ CH ₃ , 40 h, 105°C	0	—	—	70% ényne 75% ényne
	C ₆ H ₅ CH ₂ MgBr	éther, 20 h, 35°C	0	—	—	
	C ₆ H ₅ CH ₂ MgBr	C ₆ H ₅ CH ₃ , 40 h, 105°C	15	50	50	
HC≡CCH=CHCH ₂ C ₂ H ₅ (I)	C ₂ H ₅ MgBr	C ₆ H ₅ CH ₃ , 40 h, 105°C	40	95	5	
	(CH ₃) ₂ CHMgBr	C ₆ H ₅ CH ₃ , 40 h, 105°C	43	95	5	
	C ₆ H ₅ CH ₂ MgBr	C ₆ H ₅ CH ₃ , 40 h, 105°C	10	100	0	
HC≡CCH=CHCH ₂ OC ₄ H ₉ (III)	C ₂ H ₅ MgBr	C ₆ H ₅ CH ₃ , 40 h, 105°C	15	40	60	
	(CH ₃) ₂ CHMgBr	C ₆ H ₅ CH ₃ , 40 h, 105°C	20	45	55	
HC≡CCH=CHCH ₂ NHC ₂ H ₅ (IV)	C ₂ H ₅ MgBr	C ₆ H ₅ CH ₃ , 40 h, 105°C	36	60	40	
	(CH ₃) ₂ CHMgBr	C ₆ H ₅ CH ₃ , 40 h, 105°C	30	65	35	
	C ₆ H ₅ CH ₂ MgBr	C ₆ H ₅ CH ₃ , 40 h, 105°C	0	—	—	
HC≡CCH=CHCH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ (V)	C ₂ H ₅ MgBr	C ₆ H ₅ CH ₃ , 40 h, 105°C	40	65	35	31% ényne + polymères
	(CH ₃) ₂ CHMgBr	C ₆ H ₅ CH ₃ , 40 h, 105°C	50	67	33	
	C ₆ H ₅ CH ₂ MgBr	C ₆ H ₅ CH ₃ , 40 h, 105°C	25	100	0	

Il n'y a pas non plus de réaction en opérant selon la technique de Saytzeff au sein de l'éther ou du THF.

(2) La réaction a lieu en opérant selon la technique utilisée notamment par [7] pour l'addition de magnésiens saturés à des composés acétyléniques α, α' -bifonctionnels: on remplace progressivement le solvant de préparation du magnésien par un hydrocarbure aromatique (benzène ou toluène), puis la réaction d'addition est effectuée en chauffant le milieu réactionnel à reflux pendant plusieurs heures. Dans ces conditions, C_2H_5MgBr et $(CH_3)_2CHMgBr$ réagissent aisément, mais nous n'avons pas observé de réaction avec $(CH_3)_3CMgCl$; $C_6H_5CH_2MgBr$ semble réagir moins facilement que les magnésiens saturés; de plus, la présence quasi-inévitable de dibenzyle gêne l'extraction et l'identification des produits. Signalons que des essais effectués avec $C_6H_5CH_2MgCl$ (susceptible de fournir moins de dibenzyle lors de la préparation) n'ont pas permis d'obtenir de produit d'addition avec l'alcool II.

Nous avons aussi envisagé, dans le cas de l'alcool II, l'emploi d'éthers-oxydes comme le diméthoxyéthane et l'éther-oxyde de butyle à la place du benzène ou du toluène; nous avons constaté que ces éthers, bien que permettant d'atteindre des températures de reflux analogues ou supérieures à celles obtenues avec le benzène ou le toluène, convenaient en fait beaucoup moins bien pour la réaction. On retrouve ici le fait que le caractère "basique" du solvant défavorise de telles réactions d'addition [3].

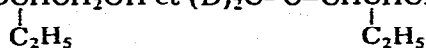
(3) La réaction présente la même régiosélectivité que la réaction d'addition du bromure d'allylmagnésium à ces mêmes énynes conjugués [1-5], puisque l'on obtient un mélange de produit acétylénique (addition 1, 2) et de produit allénique (addition 1, 4), mais jamais de produit résultant d'une addition 3, 4. De plus, les proportions relatives addition 1,2/addition 1, 4 varient sensiblement de la même façon, selon que l'on a affaire à un composé oxygéné ou un composé azoté: en effet, il y a généralement davantage d'addition 1, 2 que d'addition 1, 4 avec une amine tandis qu'on observe souvent un pourcentage plus élevé d'addition 1, 4 que d'addition 1, 2 avec un alcool ou un éther-oxyde [5].

Enfin, en plus des expériences rapportées dans le Tableau 1, divers autres essais ont été effectués et ont permis les observations suivantes:

- les magnésiens acétyléniques $C_2H_5C\equiv CMgBr$ et $C_6H_5C\equiv CMgBr$, utilisés dans des conditions expérimentales variées, ne s'additionnent pas sur l'alcool II, contrairement au comportement observé avec des magnésiens vinyliques [2].
- le magnésien $ClMgCH_2COOC(CH_3)_3$ (préparé selon [8]) n'agit pas sur l'alcool II, même en effectuant un chauffage du milieu réactionnel à reflux de l'éther pendant 24 h.
- les magnésiens saturés (C_2H_5MgBr , $(CH_3)_2CHMgBr$) ne donnent pas de produit d'addition avec l'alcool à fonction acétylénique substituée dérivé de II: $CH_3C\equiv CCH=CHCH_2OH$, même en opérant par chauffage du milieu réactionnel à $105^\circ C$ pendant 20 ou 40 h; on obtient seulement des résidus importants à côté de 20 à 30% d'ényne initial. Rappelons que dans ce cas de structure, le bromure d'allylmagnésium donne une réaction, dans des conditions expérimentales plus douces, et conduit uniquement au produit résultant d'une addition 1, 4 [2,5].
- les magnésiens saturés (C_2H_5MgBr et $(CH_3)_2CHMgBr$) n'agissent pas sur l'alcool II, en opérant en présence de quantités catalytiques de CuI , selon la

technique décrite par [9,10] pour l'addition de magnésiens saturés à l'alcool propargylique; on récupère dans chacun des cas 80 à 85% de la matière première. Il en a été de même lors d'un essai effectué avec l'amine V.

— la deutérolyse (au lieu de l'hydrolyse) d'un essai effectué avec C_2H_5MgBr et l'alcool II nous a conduit, avec un rendement global de 55%, aux deux produits: $DC\equiv CCHDCCH_2OH$ et $(D)_2C=C=CHCH_2OH$.



Il semble donc que la réaction d'addition ait lieu à partir de l'entité métallée: $BrMgC\equiv CCH=CHCH_2OMgBr$, ce qui est tout à fait analogue aux faits observés lors de l'action du bromure d'allylmagnésium sur l'alcool II [2].

Conclusion

Les magnésiens saturés donnent une réaction d'addition aux énynes conjugués, simples et fonctionnels, en opérant à reflux d'un hydrocarbure: benzène ou toluène. La réaction présente la même régiosélectivité que celle observée avec les organomagnésiens allyliques, conduisant à la fois à l'addition 1, 2 et à l'addition 1, 4 sur le système conjugué. Cette réaction permet donc l'obtention de composés γ -acétyléniques et de composés β -alléniques à substituants variés.

Partie expérimentale

Préparation des énynes conjugués

$HC\equiv CCH=CHCH_2C_3H_7$ (I). Carbone préparé selon [11], rdt. 45%. Eb. 53–57°C/45 mmHg; mélange *cis/trans* 55/45.

$HC\equiv CCH=CHCH_2OH$ (II). Alcool préparé selon [12], rdt. 35%. Eb. 68°C/15 mmHg; structure *trans*.

$HC\equiv CCH=CHCH_2Br$. Bromure préparé selon [13] à partir de l'alcool II, rdt. 70%; Eb. 47–48°C/21 mmHg.

$HC\equiv CCH=CHCH_2OC_4H_9$ (III). Ether-oxyde préparé selon [2] par action de C_4H_9ONa sur le bromure précédent, au sein du THF, rdt. 60%. Eb. 70°C/13 mmHg; structure *trans*.

$HC\equiv CCH=CHCH_2NHC_2H_5$ (IV). Amine préparée selon [2] par action de $C_2H_5NH_2$ sur le bromure précédent, au sein du benzène, rdt. 65%. Eb. 52°C/13 mmHg; structure *trans*.

$HC\equiv CCH=CHCH_2N(C_2H_5)_2$ (V). Amine préparée selon [2] par action de $(C_2H_5)_2NH$ sur le bromure précédent, au sein du benzène, rdt. 75%. Eb. 61°C/13 mmHg; structure *trans*.

$CH_3C\equiv CCH=CHCH_2OH$. Alcool préparé selon [11] à partir de l'alcool II par action de $LiNH_2/NH_3$ liq., puis de ICH_3 , rdt. 75%. Eb. 88°C/15 mmHg; structure *trans*.

Préparation des magnésiens.

Le bromure d'éthylmagnésium, le bromure d'isopropylmagnésium et le bromure de benzylmagnésium sont préparés, au sein de l'éther anhydre, selon le mode opératoire usuel décrit dans [14], à partir de 0.26 mole de bromure d'al-

coyle, 0.25 at.g. (6.1 g) de magnésium et 150 ml d'éther anhydre. On opère ensuite selon [7]: on adapte une colonne à distiller courte et on distille l'éther que l'on remplace au fur et à mesure par du toluène (ou du benzène) anhydre. L'opération est poursuivie jusqu'à ce que la température du milieu réactionnel atteigne le voisinage du point d'ébullition du solvant ajouté.

Mode opératoire pour l'addition des magnésiens aux énynes

Au magnésien préparé précédemment, on ajoute, en 10 min environ, 0.05 mole d'ényne. Après la fin de l'addition, le milieu est chauffé 40 h à 105°C (cas du toluène). Après refroidissement, le milieu réactionnel est traité par une solution saturée glacée de NH₄Cl, la phase organique est décantée et la phase aqueuse est extraite par 4 × 60 ml d'éther. Les phases étherées sont réunies, séchées sur K₂CO₃ et filtrées. Les produits sont isolés par distillation fractionnée sous pression réduite et purifiés, si nécessaire, par chromatographie préparative en phase gazeuse.

Produits obtenus

(1) A partir de HC≡CCH=CHCH₂C₂H₅ (I). (a) Carbures acétyléniques vrais.

Ils présentent tous les caractéristiques suivantes: Spectre IR (cm⁻¹): 3320F*, 2120m, 630m (HC≡C). Spectre RMN (CCl₄, δ, ppm): 1.75 (t, 1, HC≡); 2.05–2.25 (m, 2, CH₂-C≡).

HC≡CCH₂CH(C₄H₉)C₂H₅. Eb. 54–55°C/13 mmHg; n_D^{20} 1.4388.

HC≡CCH₂CH(C₄H₉)CH(CH₃)₂. Eb. 70–71°C/14 mmHg; n_D^{20} 1.4412.

HC≡CCH₂CH(C₄H₉)CH₂C₆H₅. Eb. 138–140°C/15 mmHg.

(b) Carbures alléniques. Les carbures alléniques: CH₂=C=CHCH(C₄H₉)C₂H₅ et CH₂=C=CHCH(C₄H₉)CH(CH₃)₂ sont obtenus en faibles quantités (≤5%): Ils ont pu être caractérisés par leur spectre IR: 1965F, 840m (CH₂=C=CH) et par leur spectre RMN: δ 4.50–5.00 ppm (CH₂=C=CH).

(2) A partir de HC≡CCH=CHCH₂OH (II)

(a) Alcools γ-acétyléniques vrais. Spectre IR (cm⁻¹): 3350F, large, (OH), 3320F, 2120m, 630m (HC≡). Spectre RMN (CCl₄, δ, ppm): 1.85 (t, 1, HC≡); 2.15–2.40 (m, 2, CH₂-C≡); 3.50 (d, 2, CH₂O); variable (s, 1, OH).

HC≡CCH₂CH(CH₂OH)C₂H₅. Eb. 77°C/17 mmHg; n_D^{20} 1.4502.

HC≡CCH₂CH(CH₂OH)CH(CH₃)₂. Eb. 88°C/18 mmHg; n_D^{20} 1.4559.

HC≡CCH₂CH(CH₂OH)CH₂C₆H₅. Eb. 154°C/20 mmHg.

(b) Alcools β-alléniques. Spectre IR (cm⁻¹): 3350F, large, (OH); 1960F, 840m (CH₂=C=CH). Spectre RMN (CCl₄, δ, ppm): 1.80–2.40 (m, 1, CH-C=); 3.50 (d, 2, CH₂O); variable (s, 1, OH); 4.50–5.20 (m, 3, CH₂=C=CH).

CH₂=C=CHCH(CH₂OH)C₂H₅. Eb. 84°C/17 mmHg; n_D^{20} 1.4728.

CH₂=C=CHCH(CH₂OH)CH(CH₃)₂. Eb. 94°C/18 mmHg; n_D^{20} 1.4740.

CH₂=C=CHCH(CH₂OH)CH₂C₆H₅. Eb. 159°C/20 mmHg.

(c) Produits de deutérolyse. DC≡CCHDCH(C₂H₅)CH₂OH. Eb. 70°C/11 mmHg; n_D^{20} 1.4509. Spectre IR (cm⁻¹): 3350F, large (OH); 2600m (DC=C). Spectre RMN (CCl₄, δ, ppm): 0.95 (t, 3, CH₃); 1.15–1.80 (m, 3, CH, CH₂-CH₃);

* Intensités des bandes IR: F, forte; m, moyenne; f, faible; tf, très faible.

2.05–2.45 (m, 1, CHD), 3.50 (d, 2, CH₂O); 3.80 (s, 1, OH).
 $D_2C=C=CHCH(C_2H_5)CH_2OH$. Eb. 76°C/11 mmHg; n_D^{20} 1.4715. Spectre IR (cm⁻¹): 3350F, large (OH); 1940m, 840tf, 810m (CD₂=C=CH). Spectre RMN (CCl₄, δ, ppm): 0.90 (t, 3, CH₃); 1.10–1.75 (m, 2, CH₂-CH₃); 1.80–2.40 (m, 1, CH-C=); 3.45 (d, 2, CH₂-O); 3.82 (s, 1, OH); 5.06 (d, 1, CD₂=C=CH).

(3) A partir de $HC\equiv CCH=CHCH_2OC_4H_9$ (III)

(a) Ethers-oxydes γ-acétyléniques vrais. Spectre IR (cm⁻¹): 3320F, 2120m, 630m (HC≡); 1120F (C-O-C). Spectre RMN (CCl₄, δ, ppm): 1.75 (t, 1, HC≡); 2.05–2.40 (m, 2, CH₂-C≡); 3.15–3.55 (m, 4, CH₂O).

$HC\equiv CCH_2CH(CH_2OC_4H_9)C_2H_5$. Eb. 85°C/22 mmHg; n_D^{20} 1.4318.

$HC\equiv CCH_2CH(CH_2OC_4H_9)CH(CH_3)_2$. Eb. 97°C/22 mmHg; n_D^{20} 1.4379.

(b) Ethers-oxydes β-alléniques. Spectre IR (cm⁻¹): 1960F, 840m (CH₂=C=CH); 1120F (C-O-C). Spectre RMN (CCl₄, δ, ppm): 1.80–2.40 (m, 1, CH-C=); 3.15–3.55 (m, 4, CH₂O); 4.50–5.25 (m, 3, CH₂=C=CH).

$CH_2=C=CHCH(CH_2OC_4H_9)C_2H_5$. Eb. 92°C/22 mmHg; n_D^{20} 1.4493.

$CH_2=C=CHCH(CH_2OC_4H_9)CH(CH_3)_2$. Eb. 104°C/22 mmHg; n_D^{20} 1.4498.

(4) A partir de $HC\equiv CCH=CHCH_2NHC_2H_5$ (IV)

(a) Amines secondaires γ-acétyléniques vraies. Spectre IR (cm⁻¹): 3300F, large (NH); 3320F, 2120m, 630m (HC≡). Spectre RMN (CCl₄, δ, ppm): 1.80 (t, 1, HC≡); 2.10–2.40 (m, 2, CH₂-C≡); 2.40–2.90 (m, 4, CH₂-N).

$HC\equiv CCH_2CH(CH_2NHC_2H_5)C_2H_5$. Eb. 66°C/15 mmHg.

$HC\equiv CCH_2CH(CH_2NHC_2H_5)CH(CH_3)_2$. Eb. 81°C/18 mmHg.

(b) Amines secondaires β-alléniques. Spectre IR (cm⁻¹): 3300F, large. (NH); 1960F, 840m (CH₂=C=CH). Spectre RMN (CCl₄, δ, ppm): 1.90–2.40 (m, 1, CH-C=); 2.40–2.90 (m, 4, CH₂-N); 4.50–5.20 (m, 3, CH₂=C=CH).

$CH_2=C=CHCH(CH_2NHC_2H_5)C_2H_5$. Eb. 72°C/15 mmHg.

$CH_2=C=CHCH(CH_2NHC_2H_5)CH(CH_3)_2$. Eb. 86°C/18 mmHg.

(5) A partir de $HC\equiv CCH=CHCH_2N(C_2H_5)_2$ (V)

(a) Amines tertiaires γ-acétyléniques vraies. Spectre IR (cm⁻¹): 3320F, 2120m, 630m (HC≡). Spectre RMN (CCl₄, δ, ppm): 1.80 (t, 1, HC≡); 2.10–2.80 (m, 8, CH₂-N, CH₂-C≡).

$HC\equiv CCH_2CH[CH_2N(C_2H_5)_2]C_2H_5$. Eb. 73°C/11 mmHg.

$HC\equiv CCH_2CH(CH_2N(C_2H_5)_2)CH(CH_3)_2$. Eb. 86°C/11 mmHg.

$HC\equiv CCH_2CH(CH_2N(C_2H_5)_2)CH_2C_6H_5$. Eb. 154–155°C/15 mmHg; n_D^{20} 1.5242.

(b) Amines tertiaires β-alléniques. Spectre IR (cm⁻¹): 1960F, 840m (CH₂=C=CH). Spectre RMN (CCl₄, δ ppm): 2.0–2.80 (m, 7, CH₂-N, CH-C=); 4.50–5.25 (m, 3, CH₂=C=CH).

$CH_2=C=CHCH(CH_2N(C_2H_5)_2)C_2H_5$. Eb. 79°C/11 mmHg.

$CH_2=C=CHCH(CH_2N(C_2H_5)_2)CH(CH_3)_2$. Eb. 92°C/11 mmHg.

Bibliographie

- 1 G. Courtois, B. Mauzé et L. Miginiac, C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C, 274 (1972) 658.
- 2 G. Courtois, B. Mauzé et L. Miginiac, J. Organometal. Chem., 72 (1974) 309.
- 3 G. Courtois et L. Miginiac, J. Organometal. Chem., 69 (1974) 1–44 et références incluses.

- 4 D. Mesnard et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 117 (1976) 99.
- 5 G. Courtois et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 117 (1976) 201.
- 6 J. Auger, G. Courtois et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 133 (1977) 285.
- 7 R. Mornet et L. Gouin, *J. Organometal. Chem.*, 86 (1975) 57 et 297.
- 8 J.E. Dubois et S. Molnarfi, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1963) 779.
- 9 J.G. Duboudin et B. Jousseau, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 276 (1973) 1421.
- 10 B. Jousseau et J.G. Duboudin, *J. Organometal. Chem.*, 91 (1975) C1.
- 11 L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1971.
- 12 L.J. Haynes, I. Heilbron, E.R.H. Jones et F. Sondheimer, *J. Chem. Soc.*, (1947) 1584.
- 13 H.B. Henbest, E.R.H. Jones et I.M.S. Walls, *J. Chem. Soc.*, (1950) 3636.
- 14 M.S. Kharasch et O. Reinmuth, *Grignard Reactions of Non-metallic Substances*, Prentice Hall Inc. New York, 1954.