

Journal of Organometallic Chemistry, 420 (1991) 163–170
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22089

Alcynylsilanes fonctionnels

III *. Synthèse régiosélective par voie organozincique de 1-triméthylsilyl-4-ène-1-yne fonctionnels

D. Mesnard et L. Miginiac *

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

(Reçu le 16 avril 1991)

Abstract

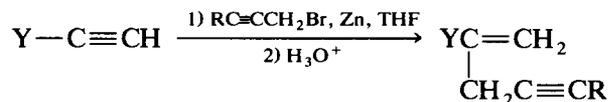
The organozinc prepared from trimethylsilylpropargylbromide regiospecifically reacts with triple bond of monosubstituted α -acetylenic alcohols, ethers, amines and bromides, to lead to functional 1-trimethylsilyl-4-en-1-yne in good yield. These derivatives are easily desilylated to produce functional 1-en-4-yne.

Résumé

L'organozincique dérivant du bromure de triméthylsilylpropargyle s'additionne de manière régiospécifique à la triple liaison d'alcools, éthers, amines et bromures α -acétyléniques vrais, conduisant à des 1-triméthylsilyl-4-ène-1-yne fonctionnels, aisément transformables par désilylation en 1-ène-4-yne fonctionnels.

Introduction

Les organozinciques issus de bromures α -acétyléniques $RC\equiv CCH_2Br$ (R = alkyle, phényle) donnent une réaction d'addition à la triple liaison des alcynes et alcools α - ou β -acétyléniques vrais, pour conduire de manière régiospécifique à des composés β -ényniques [3]:



A noter que cette réaction n'a pas lieu avec le zinc issu du bromure de propargyle (R = H) [3].

* Pour les parties I et II, voir bibl. 1 et 2.

Tableau 1

Action de $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CCH}_2\text{ZnBr}/\text{THF}$ sur les alcools, éthers-oxydes, amines et bromures propargyliques

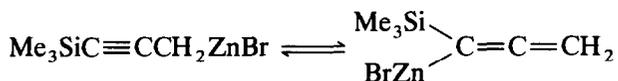
Alcyne	Condi- tions ^a	Produit obtenu	Rdt. (%)
$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$	A	$\text{CH}_2=\text{CCH}_2\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$	62
$\text{HC}\equiv\text{CCHOHCH}_3$	A	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2=\text{CCH}_2\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3 \end{array}$	55
$\text{HC}\equiv\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$	A	pas de réaction	
$\text{HC}\equiv\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2)_2$	B	pas de réaction	
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$	D	pas de réaction	
$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_3$	C	$\text{CH}_2=\text{CCH}_2\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$	60
$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OSiMe}_3$	C	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CCH}_2\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{OSiMe}_3 \end{array}$	68 ^b
$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$	C	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CCH}_2\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3 \end{array}$	75
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_3$	D	pas de réaction	
$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}^n\text{C}_3\text{H}_7$	A	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CCH}_2\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{NH}^n\text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$	25
$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	C	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CCH}_2\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	20 ^c
$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$	C	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3 \end{array}$ [5]	41
$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$	A	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3 \end{array}$ [5]	80
$\text{HC}\equiv\text{CCHBrCH}_3$	A	mélange complexe renfermant $\text{HC}\equiv\text{CCH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{SiMe}_3)=\text{C}=\text{CH}_2$ Rdt. 15%	-

^a A: 3 mol RM/1 mol alcyne; addition à 20 °C et 15 h à 20 °C. B: 3 mol RM/1 mol alcyne; addition à 20 °C et 15 h à 50 °C. C: 2 mol RM/1 mol alcyne; addition à 20 °C et 15 h à 20 °C. D: 2 mol RM/1 mol alcyne; addition à 20 °C et 15 h à 50 °C. ^b Mélange 60/40 du produit attendu et de l'alcool désilylé. ^c Rdt similaire après 40 h de contact à 20 °C.

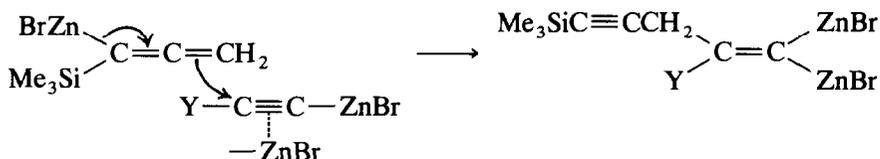
ou D, métallation préalable du carbure à l'aide de $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ ou ${}^n\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$, puis conditions C ou D); ce résultat est surprenant, puisque d'une part les zinciques $\text{RC}\equiv\text{CCH}_2\text{ZnBr}$ réagissent facilement [3] et que d'autre part l'organozincique allylique correspondant $\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CHCH}_2\text{ZnBr}$ s'additionne facilement (Rdt. 65%) à la triple liaison du phénylacétylène [6]. De même, aucune réaction n'a pu être observée avec le but-3-yn-1-ol.

Enfin, des essais effectués avec le pent-2-én-4-yn-1-ol et le bromure correspondant n'ont conduit qu'à des mélanges complexes, avec récupération d'une partie du produit de départ.

Interprétation des résultats. La structure proposée [7] pour l'organométallique est la suivante:

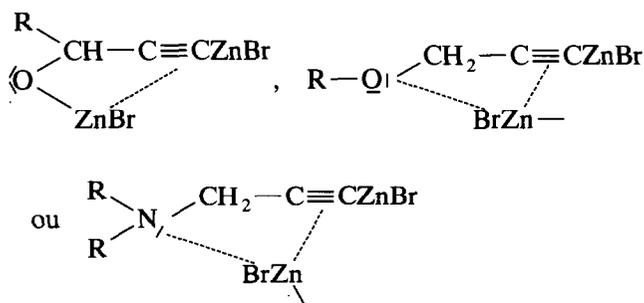


En accord avec les résultats de [3], le mécanisme impliqué dans cette réaction est vraisemblablement de type $S_E 2'$, avec assistance électrophile d'une seconde entité organozincique:



Cependant, d'autres intermédiaires peuvent être envisagés dans cette réaction, par exemple un intermédiaire du type carbène métallé formé par élimination de ZnBr_2 au niveau du dizincique terminal [3,18].

Enfin, compte tenu de l'absence de réaction observée avec les carbures acétyléniques vrais, il semble que dans notre cas, seule une assistance électrophile interne exercée au niveau d'un groupe hétéroatomique, peu encombré et situé en α de la triple liaison du substrat, soit assez efficace pour permettre la réaction; celle-ci prendrait donc place à partir d'entités:



Réaction de désilylation

Le traitement selon bibl. 8 par une solution méthanolique de soude, à température ambiante, des triméthylsilyl-5 énynes-1,4 fonctionnels obtenus, conduit aux énynes à fonction acétylénique vraie, avec d'excellents rendements (Tableau 2). Il en est de même au niveau du cyclopropane gem-disubstitué.

Cette transformation permet donc d'atteindre facilement les composés qui ne peuvent pas être obtenus par réaction directe entre le bromure d'allénylzinc et les substrats acétyléniques vrais.

Conclusion

L'organozincique dérivant du bromure de triméthylsilylpropargyle est un réactif de choix permettant de préparer, par addition à la triple liaison de composés acétyléniques vrais α -fonctionnels, des énynes-1,4 fonctionnels, produits difficiles à préparer par d'autres voies de synthèse.

Partie expérimentale

Introduction

Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées avec un appareil Intersmat IGC 12 M (détecteur à conductibilité thermique) équipé de colonnes analytiques de 2 m (diamètre: 0.63 cm) remplissage soit 20% SE 30, soit 20% Carbowax 20 M sur Chromosorb W, ou avec un appareil 90 P3 Aerograph (détecteur à conductibilité thermique) équipé de colonnes préparatives de 3 et 6 m (diamètre 0.95 cm), remplissage soit 30% SE 30, soit 30% Carbowax 20 M sur Chromosorb W.

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; tf, très faible.

Les spectres RMN ont été enregistrés en solution dans CCl_4 à 60 MHz sur un appareil Perkin-Elmer R24 A. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence.

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

L'appareillage classiquement utilisé 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.

Produits acétyléniques

Carbures: produits commerciaux distillés avant utilisation. Alcools α -acétyléniques vrais: produits commerciaux séchés sur K_2CO_3 et distillés avant utilisation. But-2-yn-1-ol: produit préparé selon bibl. 9, Rdt. 71%. But-3-yn-1-ol: produit préparé selon bibl. 10, Rdt. 57%. Ethers-oxydes α -acétyléniques vrais:

Tableau 2

Obtention des énynes-1,4 désilylés (conditions: 0.011 mol produit silylé, 0.015 mol NaOH, 75 ml CH_3OH ; réaction 3 h à 20 ° C).

Produit silylé	Produit désilylé	Rdt. (%)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CCH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CCH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH} \end{array}$	80
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CCHOHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CCHOHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH} \end{array}$	75
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CCH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CCH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH} \end{array}$	66
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CCH}_2\text{OC}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CCH}_2\text{OC}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH} \end{array}$	85
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH})_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	80

produits préparés selon bibl. 9 et 11, Rdt. 50–76%. 1-Triméthylsilyloxy-2-propyne: produit préparé selon bibl. 12, Rdt. 63%. 1-Methoxy-2-butyne: produit préparé selon bibl. 9, Rdt. 60%. Amines α -acétyléniques: produits préparés selon bibl. 13 et 14, Rdt. 50–80%. Bromures propargyliques: produits préparés selon bibl. 11 et 15, Rdt. 50–60%. Pent-2-én-4-yn-1-ol: produit préparé selon bibl. 16, Rdt. 33%. 1-bromo-pent-2-én-4-yne: produit préparé selon bibl. 17, Rdt. 73%.

Préparation de l'organozincique

La préparation du bromure de triméthylsilylpropargyle et celle de l'organozincique correspondant sont décrites dans bibl. 1.

Réaction d'addition

Mode opératoire général

0.03 mol de composé acétylénique, diluée dans un égal volume de THF, est introduite à 20 °C dans l'organozincique préparé au sein du THF; le mélange réactionnel est alors soumis aux conditions indiquées dans le Tableau 1. Le milieu réactionnel est traité par une solution glacée ammoniacale à 20%, puis extrait par 6 \times 50 ml d'éther et les phases organiques réunies sont séchées sur K_2CO_3 . Après élimination des solvants par évaporation sous pression réduite, le produit d'addition est isolé par distillation.

Produits d'addition triméthylsilylés

$CH_2 = C(CH_2C \equiv CSiMe_3)CH_2OH$. Produit purifié par CPV préparative (SE 30, 10 pieds). Eb. 106–107 °C/13 Torr. IR (ν , cm^{-1}): 3330 large (OH); 2180F ($C \equiv CSiMe_3$); 3080f, 1650m, 900F ($CH_2 =$); 1250F ($SiMe_3$). RMN (CCl_4 , δ , ppm): 0.18 (s, 9H, $SiMe_3$); 2.60 (s, 1H, OH); 2.97 (s, 2H, $CH_2C \equiv$); 4.02 (s, 2H, CH_2O); 5.00–5.20 (m, 2H, $CH_2 =$).

$CH_2 = C(CH_2C \equiv CSiMe_3)CHOHCH_3$. Produit purifié par CPV préparative (SE 30, 10 pieds), après évaporation–piégeage. IR (ν , cm^{-1}): 3350 large (OH); 2180F ($C \equiv CSiMe_3$); 3050f, 1650m, 910F, 890m ($CH_2 =$); 1250F ($SiMe_3$). RMN (CCl_4 , δ , ppm): 0.18 (s, 9H, $SiMe_3$); 1.25 (d, 3H, CH_3 , J 6 Hz); 2.70 (s, 1H, OH); 2.95 (s, 2H, $CH_2C \equiv$); 4.25 (q, 1H, $CHOH$, J 6 Hz); 4.95–5.15 (m, 2H, $CH_2 =$).

$CH_2 = C(CH_2C \equiv CSiMe_3)CH_2OCH_3$. Eb. 84–85 °C/12 Torr. IR (ν , cm^{-1}): 2180F ($C \equiv CSiMe_3$); 3090f, 1655m, 910F ($CH_2 =$); 1250F ($SiMe_3$); 1110F, 1090F, 1040F (C–O–C). RMN (CCl_4 , δ , ppm): 0.18 (s, 9H, $SiMe_3$); 2.92 (s, 2H, $CH_2C \equiv$); 3.25 (s, 3H, CH_3O); 3.82 (s, 2H, CH_2O); 4.95–5.25 (m, 2H, $CH_2 =$).

$CH_2 = C(CH_2C \equiv CSiMe_3)CH_2OSiMe_3$. Produit isolé par CPV préparative (SE 30, 10 pieds) d'un mélange alcool/alcool silylé (40/60) obtenu par évaporation–piégeage. IR (ν , cm^{-1}): 2180F ($C \equiv CSiMe_3$); 3080f, 1655m, 905F ($CH_2 =$); 1250F ($SiMe_3$); 1110F, 1085F, 1040F (Si–O–C). RMN (CCl_4 , δ , ppm): 0.12 et 0.17 (2s, 18H, $SiMe_3$); 2.90 (s, 2H, $CH_2C \equiv$); 4.05 (s, 2H, CH_2O); 4.95–5.15 (m, 2H, $CH_2 =$).

$CH_2 = C(CH_2C \equiv CSiMe_3)CH_2OC_6H_5$. Eb. 107–108 °C/0.07 Torr. IR (ν , cm^{-1}): 2180F ($C \equiv CSiMe_3$); 3050f, 1660f, 915m ($CH_2 =$); 1250F ($SiMe_3$); 1605m, 1495m, 760F, 690m (C_6H_5); 1110–1090F (C–O–C). RMN (CCl_4 , δ , ppm): 0.18 (s, 9H, $SiMe_3$); 3.02 (s, 2H, $CH_2C \equiv$); 4.48 (s, 2H, CH_2O); 5.10–5.35 (m, 2H, $CH_2 =$); 6.70–7.40 (m, 5H, C_6H_5).

$CH_2=C(CH_2C\equiv CSiMe_3)CH_2NH^mC_3H_7$. Produit isolé par évaporation-piégeage, après chlorhydratation. IR (ν , cm^{-1}): 3305f (NH); 2180F ($C\equiv CSiMe_3$); 3080f, 1650f, 905m ($CH_2=$); 1250F ($SiMe_3$). RMN (CCl_4 , δ , ppm): 0.17 (s, 9H, $SiMe_3$); 0.90 (t, 3H, CH_3 , J 6.5 Hz); 1.42 (sext, 2H, CH_2CH_3 , J 6.5 Hz); 2.48 (t, 2H, CH_2N , J 6.5 Hz); 2.94 (s, 2H, $CH_2C\equiv$); 3.12 (s, 2H, $CH_2=$); 4.90–5.15 (m, 2H, $CH_2=$).

$CH_2=C(CH_2C\equiv CSiMe_3)CH_2N(CH_3)_2$. Produit isolé par évaporation-piégeage, après chlorhydratation. IR (ν , cm^{-1}): 2180F ($C\equiv CSiMe_3$); 3090f, 1650f, 905m ($CH_2=$); 1250F ($SiMe_3$). RMN (CCl_4 , δ , ppm): 0.17 (s, 9H, $SiMe_3$); 2.12 (s, 6H, CH_3N); 2.82 (s, 2H, $CH_2C\equiv$); 2.95 (s, 2H, CH_2N); 4.90–5.25 (m, 2H, $CH_2=$).

$\begin{array}{c} CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ C(CH_2C\equiv CSiMe_3)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \end{array}$. Eb. 86–87 °C/0.1 Torr. IR (ν , cm^{-1}): 2180F ($C\equiv CSiMe_3$); 1250F ($SiMe_3$); 1035F (cyclopropane). RMN (CCl_4 , δ , ppm): 0.18 (s, 18H, $SiMe_3$); 0.50 (s, 4H, CH_2 cycle); 2.32 (s, 4H, $CH_2C\equiv$) [5].

$HC\equiv CCH(CH_3)C(SiMe_3)=C=CH_2$. Produit isolé par CPV préparative (SE 30, 10 pieds) à partir d'une fraction de distillation de Eb. 52–54 °C/17 Torr. IR (ν , cm^{-1}): 3310F, 2120f, 630F ($HC\equiv C$); 1935F ($CH_2=C=C(SiMe_3)$); 1250F ($SiMe_3$). RMN (CCl_4 , δ , ppm): 0.18 (s, 9H, $SiMe_3$); 1.30 (d, 3H, CH_3 , J 7 Hz); 1.92 (d, 1H, $HC\equiv$, J 2.2 Hz); 2.75–3.20 (m, 1H, CH); 4.30–4.50 (m, 2H, $CH_2=$).

Réaction de désilylation

Mode opératoire selon bibl. 8

Le mélange de 0.011 mol de dérivé ényinique triméthylsilylé et de 0.015 mol de NaOH en solution dans 75 ml de MeOH (solution de NaOH/MeOH 0.2 M) est agité à température ambiante pendant 3 h. On ajoute ensuite 125 ml d'eau froide puis on extrait avec 4 × 50 ml de CH_2Cl_2 . On sèche sur K_2CO_3 puis évapore les solvants.

Les produits attendus sont isolés par évaporation-piégeage et purifiés par CPV préparative si nécessaire.

Produits ényiniques-1,4

$CH_2=C(CH_2C\equiv CH)CH_2OH$. IR (ν , cm^{-1}): 3350 large (OH); 3300F, 2120f, 630F ($C\equiv CH$); 3080f, 1655m, 910F ($CH_2=$). RMN (CCl_4 , δ , ppm): 2.05 (t, 1H, $HC\equiv C$, J 2.2 Hz); 2.80–3.05 (m, 2H, $CH_2C\equiv$); 3.80–4.15 (m, 3H, CH_2OH); 5.00–5.30 (m, 2H, $CH_2=$).

$CH_2=C(CH_2C\equiv CH)CHOHCH_3$. IR (ν , cm^{-1}): 3350 large (OH); 3305F, 2130m, 635F ($C\equiv CH$); 3095f, 1655m, 915F ($CH_2=$). RMN (CCl_4 , δ , ppm): 1.25 (d, 3H, CH_3 , J 6 Hz); 2.00 (t, 1H, $HC\equiv C$, J 2.2 Hz); 2.85–3.10 (m, 3H, $CH_2C\equiv C$, OH); 4.25 (q, 1H, $CHOH$, J 6 Hz); 5.05–5.30 (m, 2H, $CH_2=$).

$CH_2=C(CH_2C\equiv CH)CH_2OCH_3$. IR (ν , cm^{-1}): 3300F, 2120m, 630F ($C\equiv CH$); 3080m, 1655m, 910F ($CH_2=$); 1100F (C–O–C). RMN (CCl_4 , δ , ppm): 1.90 (t, 1H, $HC\equiv C$, J 2.2 Hz); 2.75–3.00 (m, 2H, $CH_2C\equiv$); 3.15 (s, 3H, CH_3O); 3.65–3.85 (m, 2H, CH_2O); 4.85–5.25 (m, 2H, $CH_2=$).

$CH_2=C(CH_2C\equiv CH)CH_2OC_6H_5$. IR (ν , cm^{-1}): 3300F, 2130f, 640F ($C\equiv CH$); 3090f, 1660m, 915F ($CH_2=$); 1600F, 1495F, 760F, 690F (C_6H_5). RMN (CCl_4 , δ , ppm): 1.95 (t, 1H, $HC\equiv C$, J 2.2 Hz); 2.85–3.10 (m, 2H, $CH_2C\equiv$); 4.40 (s, 2H, CH_2O); 5.05–5.35 (m, 2H, $CH_2=$); 6.60–7.35 (m, 5H, C_6H_5).

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH})_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array}$$
 IR (ν , cm^{-1}): 3300F, 2120m, 635F ($\text{C}\equiv\text{CH}$); 1020m
 (cycle propanique). RMN (CCl_4 , δ , ppm): 0.50 (s, 4H, CH_2 cycle); 1.85 (t, 2H, $\text{HC}\equiv\text{C}$, J 2.2 Hz); 2.30 (d, 4H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv$, J 2.2 Hz).

Bibliographie

- 1 D. Mesnard et L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.*, 397 (1990) 127.
- 2 D. Mesnard et L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.*, 397 (1990) 139.
- 3 M. Bellassoued, Y. Frangin et M. Gaudemar, *J. Organomet. Chem.*, 166 (1979) 1 et références citées.
- 4 F. Bernadou et L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.*, 125 (1977) 23.
- 5 J.M. Tour, R. Wu et J.S. Schumm, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 5662.
- 6 D. Mesnard et L. Miginiac, résultats inédits.
- 7 R.G. Daniels et L.A. Paquette, *Tetrahedron Lett.*, 22 (1981) 1579.
- 8 S. Niwa et K. Soai, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1990) 937.
- 9 L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Second Edition, Elsevier, Amsterdam, 1988, p. 48 et 259.
- 10 F. Gerard et Ph. Miginiac, *Synth. Commun.*, 6 (1976) 461.
- 11 M. Gaudemar, *Ann. Chim.*, 1 (1956) 161; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1962) 974.
- 12 E.J. Corey et B.B. Snider, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 2549.
- 13 L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1971, p. 161.
- 14 C. Nivert, B. Mauze et L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.*, 44 (1972) 69.
- 15 L. Miginiac, *Ann. Chim.*, 6 (1962) 1071.
- 16 L.J. Haynes, I. Heilbron, E.R.H. Jones et F. Sondheimer, *J. Chem. Soc.*, (1947) 1578.
- 17 H.B. Henbest, E.R.H. Jones et I.M.S. Walls, *J. Chem. Soc.*, (1950) 3646.
- 18 Y. Frangin et M. Gaudemar, *J. Organomet. Chem.*, 142 (1977) 9.