

ADDITION DU DI-*t*-BUTYL-ZINC A LA TRIPLE LIAISON DES ENYNES CONJUGUES, SIMPLES ET FONCTIONNELS

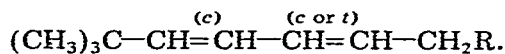
J. AUGER, G. COURTOIS et L. MIGINIAC

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

(Reçu le 22 décembre 1976)

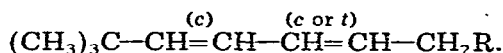
Summary

Di-*t*-butylzinc adds easily to conjugated enynes $\text{HC}\equiv\text{C}-\overset{(c \text{ or } t)}{\text{CH}}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{R}$. Only the acetylenic bond is involved in this reaction which proceeds via *trans*-addition. This regioselective and stereoselective addition leads to conjugated dienes



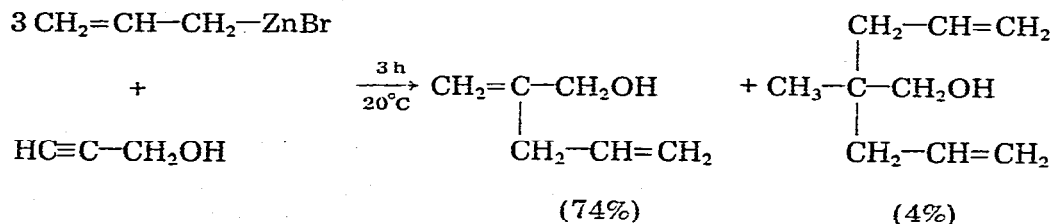
Résumé

Le di-*t*-butyl-zinc s'additionne aisément aux énynes conjugués $\text{HC}\equiv\text{C}-\overset{(c \text{ ou } t)}{\text{CH}}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{R}$. La réaction a lieu uniquement sur la triple liaison et procède exclusivement par un processus de *trans*-addition; elle permet donc d'effectuer la synthèse, de manière régiosélective et stéréosélective, de diènes conjugués

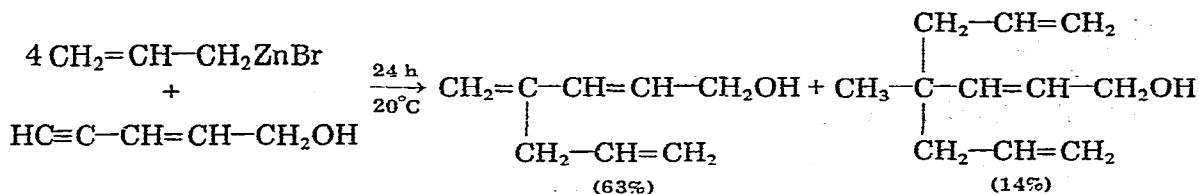


Introduction

Il a été récemment montré que les organozinciques α -éthyléniques s'additionnent aisément à la triple liaison de composés à fonction acétylénique vraie [1–8], par exemple:

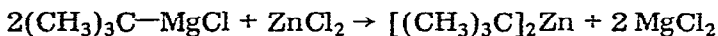


Ces mêmes organozinciques s'additionnent facilement aux énynes conjugués à fonction acétylénique vraie et de manière très régiosélective puisque cette addition n'a lieu, quelles que soient les conditions réactionnelles, que sur la triple liaison [9-12]:



Nous nous sommes proposé dans ce travail d'étudier le comportement du di-*t*-butyl-zinc vis à vis des composés acétyléniques et des énynes conjugués.

Cet organozincique est préparé "in situ" au sein de l'éther, selon [13-16], par la réaction d'échange:



Résultats et discussion

Action du di-*t*-butyl-zinc sur les composés acétyléniques vrais

Les premiers essais effectués avec $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_{13}$ (I) et $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ (II) ont montré qu'aucune addition n'a lieu, même après chauffage du milieu réactionnel à reflux de l'éther pendant 48 h, et le produit de départ est récupéré à 80-85% dans chaque cas.

Par contre, les essais réalisés avec $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ (III) ont montré que l'addition est alors possible dans ce cas de structure.

On obtient avec des rendements de 55% (24 h à reflux de l'éther) à 70% (48 h à reflux de l'éther), un seul produit de structure: $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$.

Cette addition facile et stéréospécifique, nous a conduit à envisager l'action du di-*t*-butyl-zinc sur d'autres systèmes conjugués.

Action du di-*t*-butyl-zinc sur les énynes conjugués

Compte tenu des résultats obtenus au paragraphe précédent dans le cas du phénylacétylène, le di-*t*-butyl-zinc était susceptible de s'additionner aux énynes conjugués suivants: $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_3\text{H}_7$ (IV), $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ (V), $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ (VI), $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OC}_4\text{H}_9$ (VII), $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5$ (VIII), $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (IX) et $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ (X).

Nous avons opéré dans les proportions: trois moles de zincique par mole d'ényne, en chauffant le milieu réactionnel à reflux de l'éther pendant 24 h en moyenne.

Les résultats obtenus figurent dans le Tableau I.

Avec les énynes à fonction acétylénique vraie IV-IX, la réaction a lieu dans tous les cas et fournit, avec des rendements de 40 à 55%, un seul produit d'addition; en effet, l'addition a lieu uniquement sur la triple liaison, comme pour les organozinciques allyliques. Nous retrouvons donc la régiosélectivité déjà

TABLEAU 1

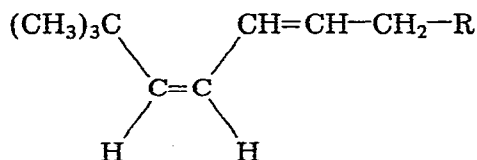
ACTION DE $[(CH_3)_3C]_2Zn$ SUR LES ENYNES CONJUGUES (PROPORTIONS 3 : 1)

Enynes		Conditions après addition à 20°C	Rdt. global (%)	Add. C≡C (%) ^a	Autres add. (%)
$HC\equiv C-CH=CH-C_4H_9$	(IV)	24 h à 35°C	30	100	0
$HC\equiv C-$ 	(V)	24 h à 35°C	55	100	0
$HC\equiv C-CH=CH-CH_2OH$	(VI)	24 h à 35°C	45	100	0
$HC\equiv C-CH=CH-CH_2-OC_4H_9$	(VII)	24 h à 35°C	41	100	0
$HC\equiv C-CH=CH-CH_2-NH-C_2H_5$	(VIII)	24 h à 35°C	40	100	0
$HC\equiv C-CH=CH-CH_2-N(C_2H_5)_2$	(IX)	24 h à 35°C	47	100	0
$CH_3-C\equiv C-CH=CH-CH_2OH$	(X)	48 h à 35°C	0	—	—

^a Addition C≡C: $(CH_3)_3C-CH=CH-CH=CH-CH_2R$.

observée en fonction de la nature du métal de l'organométallique [9–12]; cependant, l'orientation est ici inverse de celle obtenue avec le bromure d'allyl-zinc, vraisemblablement à cause de l'encombrement stérique important du groupe-ment *t*-butyle.

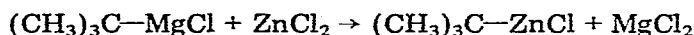
De plus, une étude RMN (voir partie expérimentale) a montré que la structure est uniquement *cis* au niveau de la nouvelle liaison éthylénique ainsi créée:



La réaction d'addition du di-*t*-butyl-zinc est donc une réaction stéréosélective, ayant lieu uniquement par un processus de *trans*-addition, comme celle du bromure d'allyl-zinc [3] ou du bromure d'allyl-magnésium [17,18] au butyne-2 ol-1.

Dans le cas de l'alcool X, qui possède un motif acétylénique substitué, on n'observe pas d'addition, même après chauffage à reflux de l'éther pendant 48 h. Ce résultat est en accord avec le fait que les organozinciques allyliques ne s'additionnent ni aux énynes à groupement acétylénique substitué [10], ni aux composés acétyléniques substitués [1,6].

Enfin, nous avons effectué un essai avec un organozincique préparé, non plus dans les proportions utilisées par [13–16], mais dans les proportions:

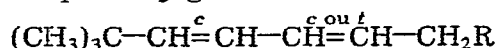


Lors de son action sur l'alcool VI, ce réactif a conduit au même alcool diénique conjugué que précédemment (rdt. 43%).

Conclusion

Le di-*t*-butyl-zinc agit de manière régiosélective et stéréosélective sur les énynes conjugués, simples et fonctionnels, possédant une fonction acétylénique vraie.

Ceci nous a permis d'atteindre aisément un type remarquable de structure di-énique conjuguée:



Partie expérimentale

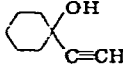
Préparation des composés acétyléniques et énynes conjugués

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_{13}$ (I): Produit préparé selon [21], rdt. 80%. Eb. 128°C/75 mmHg.

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ (II): Produit commercial, utilisé après séchage sur K_2CO_3 . Eb. 113–115°C/760 mmHg.

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ (III): Produit commercial utilisé après séchage sur K_2CO_3 et distillation. Eb. 82°C/80 mmHg.

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_3\text{H}_7$ (IV): Produit préparé selon [21], rdt. 45%. Eb. 53–57°C/45 mmHg; mélange *cis/trans* 55 : 45.

$\text{HC}\equiv\text{C}-$  (V): Il est préparé selon [21,22] par déshydratation de l'alcool , rdt. 80%. Eb. 42°C/15 mmHg.

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ (VI): Cet alcool est préparé selon [23] par action de $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{Na}/\text{NH}_3$ liq. sur l'épichlorhydrine du glycérol, rdt. 35%. Eb. 68°C/15 mmHg; structure *trans*.

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$. Ce bromure est préparé selon [24] à partir de l'alcool précédent, rdt. 70%. Eb. 47–48°C/21 mmHg; structure *trans*.

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$ ((VII)). Cet éther-oxyde est préparé selon [10] par action de $\text{C}_4\text{H}_9\text{ONa}$ sur le bromure précédent au sein du THF, rdt. 60%. Eb. 70°C/13 mmHg; structure *trans*.

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5$ (VIII). Cette amine est préparée selon [10] par action de $\text{C}_2\text{H}_5-\text{NH}_2$ sur le bromure, au sein du benzène, rdt. 65%. Eb. 52°C/13 mmHg; structure *trans*.

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (IX). Cette amine est préparée selon [10] par action de $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ sur le bromure, au sein du benzène, rdt. 75%. Eb. 61°C/13 mmHg; structure *trans*.

$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ (X). Alcool préparé selon [21] à partir de l'alcool VI, par action de $\text{LiNH}_2/\text{NH}_3$ liq., puis de ICH_3 , rdt. 75%. Eb. 88°C/15 mmHg; structure *trans*.

Préparation du di-*t*-butyl-zinc

On prépare une solution dans l'éther de $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{MgCl}$ à partir de 0.5 at.-g. (12.2 g) de magnésium en tournures, 0.5 mol (46.5 g) de chlorure de *t*-butyle et 280 ml d'éther anhydre [20]. A cette solution, refroidie à 0°C, on ajoute goutte à goutte une solution de 0.25 mol (34.1 g) de ZnCl_2 dans 80 ml d'éther anhydre, en maintenant la température du milieu réactionnel entre 0°C et 5°C, à l'aide d'un bain d'eau glacé. Après la fin de l'addition, le milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant 24 h à température ambiante.

Mode opératoire général pour la réaction entre le di-*t*-butyl-zinc et un ényne

A l'organométallique préparé précédemment (~0.21 mol), on ajoute goutte à goutte, en environ 10 min, 0.07 mol d'ényne tout en laissant évoluer la tem-

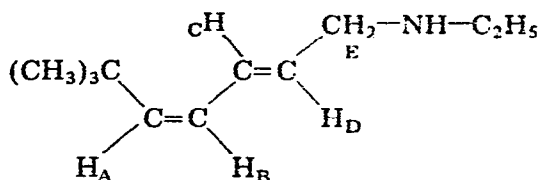
pérature du milieu réactionnel. On note en général une élévation de température de l'ordre de 5°C. Après la fin de l'addition, le milieu réactionnel est chauffé 24 h au reflux de l'éther. Après refroidissement, le milieu est traité par une solution saturée glacée de NH_4Cl . La phase organique est décantée, les sels restants sont dissous par 100 ml d'une solution de NH_4OH à 20%. La phase aqueuse est extraite par 5 x 60 ml d'éther, les phases étherées sont séchées sur K_2CO_3 et filtrées. Les produits sont séparés par distillation fractionnée et purifiés, si nécessaire, par chromatographie préparative en phase gazeuse.

Remarque. Dans le cas des amines, après hydrolyse du milieu réactionnel, les produits sont isolés et purifiés en effectuant une chlorhydratation.

Produits obtenus

(I) Etude de la structure par spectrographies de RMN et IR

Les spectres RMN * ont été enregistrés à 100 MHz sur un appareil Varian XL 100 et présentent tous au niveau des protons éthyléniques A et B des caractéristiques identiques, ce qui a permis d'attribuer la structure *cis* au niveau de cette liaison à tous les produits d'addition obtenus. A titre d'exemple, nous donnons l'analyse du spectre RMN du produit d'addition préparé à partir de l'amine secondaire VIII $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5$:



J_{AB} 12; J_{AC} 0.9; J_{AD} 0.6; J_{BC} 11.6; J_{BD} 0.6; J_{CE} 1.2; J_{CD} 14.8; J_{DE} 6.6 Hz.

La valeur élevée du couplage *cis* (12 Hz) peut se justifier par le pouvoir électron-donneur prononcé du groupement *t*-butyle.

Les spectres IR (cm^{-1}) ** présentent tous les caractéristiques suivantes: 3020 m, ($\text{CH}=\text{CH}$); 1655 et 1605 tf, ($\text{CH}=\text{CH}$ conj.); 985 F, ($\text{CH}=\text{CH}$ *trans*); 950 m, 730 m, ($\text{CH}=\text{CH}$ *cis*).

En accord avec [19], on peut attribuer la bande d'absorption à 950 cm^{-1} aux fréquences de vibrations de déformation de CH_B-CH_C dans une conformation *s-trans* de la molécule.

(II) Description des caractéristiques physiques des produits obtenus

(1) A partir de $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ (III) $\rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_A=\text{CH}_B-\text{C}_6\text{H}_5$.

Eb. $78^\circ\text{C}/13\text{ mmHg}$; n_D^{20} 1.5020.

Spectre IR (cm^{-1}): 3040 m, 1600F, 1500m, 700F (C_6H_5), 1620m, 720m ($\text{CH}=\text{CH}$ *cis*). Spectre RMN (CCl_4 , δ , ppm): 0.92 (s, 9, CH_3); 5.50 (d, 1, H_A); 6.32 (d, 1, H_B); 7.08 (s, 5, C_6H_5). Structure uniquement *cis* au niveau $\text{CH}_A=\text{CH}_B$ avec J_{AB} 12 Hz.

(2) A partir de $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_3\text{H}_7$ (IV) $\rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_A=\text{CH}_B-\text{CH}_C=\text{CH}_D-\text{CH}_2-\text{C}_3\text{H}_7$.

* Nous remercions vivement Mme le Professeur M.L. Martin, Université de Nantes, pour l'aide apportée dans la réalisation et l'interprétation des spectres.

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

Eb. 82–85°C/11 mmHg; mélange *cis/trans* 55 : 45 au niveau $\text{CH}_\text{C}=\text{C}_\text{D}$. Spectre IR (cm^{-1}): 3020m, 1650tf, 1600tf, 985F, 950m, 730m ($\text{CH}=\text{CH}$). Spectre RMN (CCl_4 , δ , ppm): 0.95 (t, 3, CH_3-CH_2); 1.12 (s, 9, CH_3); 1.05–1.58 (m, 4, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2$); 1.75–2.35 (m, 2, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$); 5.00–6.72 (m, 4, $\text{CH}=\text{}$). Structure uniquement *cis* au niveau de $\text{CH}_\text{A}=\text{CH}_\text{B}$, avec J_{AB} 12 Hz.

(3) A partir de $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ (V) $\rightarrow$ $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$.

Eb. 82–83°C/14 mmHg; n_D^{20} 1.4698.

Spectre IR (cm^{-1}): 3020m, 1650tf, 1600tf, 930m et 735m ($\text{CH}=\text{CH}$). Spectre RMN (CCl_4 , δ , ppm): 0.98 (s, 9, CH_3); 1.30–1.68 (m, 4, CH_2); 1.70–2.15 (m, 4, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$); 5.00–5.75 (m, 3, $\text{CH}=\text{}$). Structure *cis* au niveau $\text{CH}_\text{A}=\text{CH}_\text{B}$ avec J_{AB} 12 Hz.

(4) A partir de $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ (VI) $\rightarrow$ $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_\text{A}=\text{CH}_\text{B}-\text{CH}_\text{C}=\text{CH}_\text{D}-\text{CH}_2\text{OH}$.

Eb. 101–102°C/11 mmHg; n_D^{20} 1.4875. Spectre IR (cm^{-1}): 3300F (OH); 3020m, 1655tf, 1605tf, 985F, 950m, 730m ($\text{CH}=\text{CH}$). Spectre RMN (CCl_4 , δ , ppm): 1.18 (s, 9, CH_3); 4.10 (d, 2, CH_2); 4.45 (s, 1, OH); 5.15–6.98 (m, 4, $\text{CH}=\text{}$). Structure *cis* au niveau $\text{CH}_\text{A}=\text{CH}_\text{B}$ avec J_{AB} 12 Hz; structure *trans* au niveau $\text{CH}_\text{C}=\text{CH}_\text{D}$ avec J_{CD} 15 Hz.

(5) A partir de $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$ (VII) $\rightarrow$ $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_\text{A}=\text{CH}_\text{B}-\text{CH}_\text{C}=\text{CH}_\text{D}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$.

Eb. 116–117°C/15 mmHg; n_D^{20} 1.4628. Spectre IR (cm^{-1}): 1100F, large ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$); 3020m, 1650tf, 1600tf, 985F, 950m, 730m ($\text{CH}=\text{CH}$). Spectre RMN (CCl_4 , δ , ppm): 0.95 (t, 3, CH_3-CH_2); 1.15 (s, 9, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 1.28–1.82 (m, 4, CH_2); 3.40 (t, 2, CH_2O); 3.95 (d, 2, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$); 5.15–6.98 (m, 4, $\text{CH}=\text{}$). Structure *cis* au niveau $\text{CH}_\text{A}=\text{CH}_\text{B}$, avec J_{AB} 12 Hz; structure *trans* au niveau $\text{CH}_\text{C}=\text{CH}_\text{D}$, avec J_{CD} 15 Hz.

(6) A partir de $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5$ (VIII) $\rightarrow$ $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_\text{A}=\text{CH}_\text{B}-\text{CH}_\text{C}=\text{CH}_\text{D}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5$.

Eb. 103–104°C/14 mmHg; n_D^{20} 1.4735. Spectre IR (cm^{-1}): 3300m, large (NH); 3020m, 1650tf, 1600tf, 985F, 950m, 730m ($\text{CH}=\text{CH}$). Spectre RMN (CCl_4 , δ , ppm): 0.80–1.12 (m, 4, $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); 1.18 (s, 9, CH_3); 2.60 (q, 2, $\text{N}-\text{CH}_2$); 3.20 (d, 2, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$); 5.10–6.85 (m, 4, $\text{CH}=\text{}$). Structure *cis* au niveau $\text{CH}_\text{A}=\text{CH}_\text{B}$, avec J_{AB} 12 Hz; structure *trans* au niveau $\text{CH}_\text{C}=\text{CH}_\text{D}$, avec J_{CD} 15 Hz.

(7) A partir de $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (IX) $\rightarrow$ $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_\text{A}=\text{CH}_\text{B}-\text{CH}_\text{C}=\text{CH}_\text{D}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Eb. 109–110°C/14 mmHg; n_D^{20} 1.4711. Spectre IR (cm^{-1}): 3020m, 1650tf, 1600tf, 985F, 950m, 730m ($\text{CH}=\text{CH}$). Spectre RMN (CCl_4 , δ , ppm): 0.95 (t, 6, $\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2$); 1.12 (s, 9, CH_3); 2.45 (q, 4, $\text{N}-\text{CH}_2$); 3.10 (d, 2, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$); 5.10–6.85 (m, 4, $\text{CH}=\text{}$). Structure *cis* au niveau $\text{CH}_\text{A}=\text{CH}_\text{B}$, avec J_{AB} 12 Hz; structure *trans* au niveau $\text{CH}_\text{C}=\text{CH}_\text{D}$, avec J_{CD} 15 Hz.

Bibliographie

- 1 F. Bernadou, B. Mauzé et L. Miginiac, C.R. Acad. Sci. Sér. C, 276 (1973) 1645.
- 2 F. Bernadou et L. Miginiac, C.R. Acad. Sci. Sér. C, 280 (1975) 1473.
- 3 F. Bernadou, Thèse de Docteur Ingénieur A.O. CNRS 12334, Poitiers, mars 1976.
- 4 C. Nivert, B. Mauzé et L. Miginiac, J. Organometal. Chem., 44 (1972) 69.
- 5 G. Courtois et L. Miginiac, J. Organometal. Chem., 69 (1974) 1.
- 6 M. Gaudemar, C.R. Acad. Sci. Sér. C, 273 (1971) 1669.

- 7 Y. Frangin et M. Gaudemar, C.R. Acad. Sci. Sér. C, 278 (1974) 885.
- 8 Y. Frangin et M. Gaudemar, Bull. Soc. Chim. Fr., (1976) 1173.
- 9 G. Courtois, B. Mauzé et L. Miginiac, C.R. Acad. Sci. Sér. C, 274 (1972) 658.
- 10 G. Courtois, B. Mauzé et L. Miginiac, J. Organometal. Chem., 72 (1974) 309.
- 11 D. Mesnard et L. Miginiac, J. Organometal. Chem., 117 (1976) 99.
- 12 G. Courtois et L. Miginiac, J. Organometal. Chem., 117 (1976) 201.
- 13 M.H. Abraham, J. Chem. Soc., (1960) 4130.
- 14 J. Boersma et J.G. Noltes, J. Organometal. Chem., 9 (1967) 1.
- 15 J. Boersma et J.G. Noltes, Organozinc Coordination Chemistry, International Lead Zinc Research Organisation Inc., 1968, p. 96.
- 16 H. Lehmkuhl et O. Olbrysch, Liebigs Ann. Chem., 6 (1975) 1162.
- 17 H.G. Richey et F.W. Von Rein, J. Organometal. Chem., 20 (1969) 32.
- 18 B. Jousseau et J.G. Duboudin, J. Organometal. Chem., 91 (1975) C1.
- 19 P. Teisseire, B. Corbier et M. Plattier, Recherches, 16 (1967) 5.
- 20 M.S. Kharasch et O. Reinmuth, Grignard Reactions of Nonmetallic Substances, Prentice Hall Inc., New-York, 1954.
- 21 L. Brandsma, Preparative Acetylenic Chemistry, Elsevier, Amsterdam, 1971.
- 22 J.C. Hamlet, H.B. Henbest et E.R.H. Jones, J. Chem. Soc., (1951) 2653.
- 23 L.J. Haynes, I. Heilbron, E.R.H. Jones et F. Sondheimer, J. Chem. Soc., (1947) 1584.
- 24 H.B. Henbest, E.R.H. Jones et I.M.S. Walls, J. Chem. Soc., (1950) 3646.