



L'hydrolyse restitue la fonction hydroxyle dans le cas des alcynes vrais, mais la réaction normale de substitution intervient avec une seconde molécule ITMS dans le cas des alcynes disubstitués .

Les produits obtenus correspondent à l'addition des éléments de HI selon Markovnikov sur les alcynes vrais. Sur les alcynes disubstitués, on observe une addition trans conduisant à 2 régioisomères (exemples 6, 7), et une addition cis totalement régiosélective dans le cas intéressant du butyne diol-1,4 8.

Si le cation  $\pi$ -ponté 11 doit intervenir dans le cas général (5), on peut évoquer l'addition moléculaire de HI sur le composé intermédiaire 12, dans lequel une liaison hydrogène intramoléculaire bloquerait une face de la triple liaison.

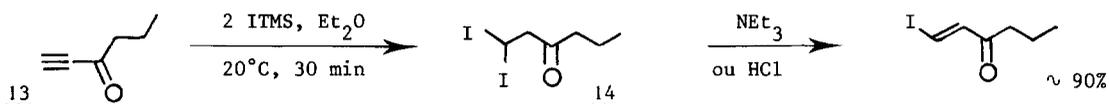


Au plan synthétique, la réaction constitue un accès rapide aux intermédiaires utiles que sont les iodures vinyliques (6). La purification des iodures hydroxylés provoque une diminution des rendements, mais la réaction conduit à des produits bruts de très bonne pureté, avec des rendements  $\sim 20\%$  supérieurs.

Le remplacement de ITMS par HI aq, HI aq/LiI, AcOH/LiI ou ClTMS/NaI, donne lieu à une réaction très lente accompagnée de la décomposition des produits.

L'addition est moins efficace lorsqu'on éloigne la triple liaison de l'hydroxyle (exemples 9, 10). Avec des substrats purement hydrocarbonés, comme le pentyne-1 ou le phénylacétylène, ou avec les alcools propargyliques tertiaires, la réaction est complexe. L'alcool allylique conduit à l'iodure d'allyle et on obtient un mélange d'un grand nombre de produits avec les alcools  $\alpha$ -alléniques.

Les cétones  $\alpha$ -acétyléniques comme 13, offrent la même réaction que les alcools propargyliques vrais, *via* le diiodure 14, et après élimination facile d'une molécule HI.



Des travaux portant sur des modifications de cette réaction et sur l'utilisation des iodures vinyliques hydroxylés en synthèse sont en cours.

#### Bibliographie :

- 1) - A.H. SCHMIDT, *Aldrichimica Acta*, 14, 31, (1981).
- 2) - M.G. VORONOV, S.F. PAVLOV, E.I. DUBINSKAYA, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 227, 607, (1976).
- 3)a- M.E. JUNG, P.L. ORNSTEIN, *Tetrahedron Letters*, 2659, (1977).  
b- D.E. SEITZ, L. FERREIRA, *Synth. Comm.*, 9, 931, (1979).
- 4) - J. COUSSEAU, *Synthesis*, 805, (1980).
- 5) - F. MARCUZZI, G. MELLONI, *J.Amer.Chem.Soc.*, 98, 3295, (1976).
- 6)a-E.J.COREY, J.A.KATZENELLENBOGEN, G.H.POSNER, *J.Amer.Chem.Soc.*, 86, 4245, (1967)  
b-G.W. KABALKA, E.E. GOOCH, H.C. HSU, *Synth. Comm.*, 11, 247, (1981).  
c-G. STORK, N.H. BAINE, *J.Amer.Chem.Soc.*, 104, 2321, (1982).

(Received in France 10 June 1982)