

Synthèse et protodésilylation de silanes α -alléniques hétérocycliques

Jacques Pornet, Philippe Aubert, Benjamin Randrianoélina et Léone Miginiac

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

(Reçu le 9 Janvier 1994)

Abstract

Some ω -functional propargylic-bis-trimethylsilanes, easily prepared from propargyltrimethylsilane through classical methods, allow a convenient one-pot synthesis of 2-alkyl-4-trimethylsilyl-3-vinylidenetetrahydropyranes and *N*-alkyl-4-trimethylsilyl-3-vinylidenepiperidines. These new silanes undergo a protodesilylation reaction leading to conjugated heterocyclic dienes.

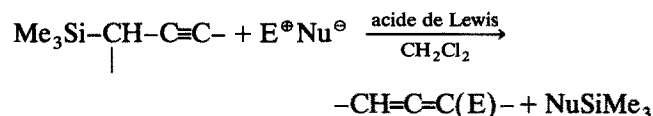
Résumé

Ce travail décrit la synthèse en une étape de 2-alkyl-4-triméthylsilyl-3-vinylidènetétrahydropyranes et de *N*-alkyl-4-triméthylsilyl-3-vinylidènepipéridines à partir de bis-silanes propargyliques ω -fonctionnels, eux-mêmes obtenus par des voies classiques à partir du propargyltriméthylsilane. La protodésilylation des nouveaux silanes α -alléniques obtenus permet de préparer des diènes conjugués hétérocycliques.

Key words: Propargylic-bis-trimethylsilanes; Heterocyclic α -allenylsilanes; 4-trimethylsilyl-3-vinylidenetetrahydropyranes; Aminomethylation-desilylation; 4-trimethylsilyl-3-vinylidenepiperidines; Conjugated heterocyclic dienes

1. Introduction

Les propargyltriméthylsilanes réagissent de manière régiospécifique avec les réactifs électrophiles et, de ce fait, sont des intermédiaires de synthèse très utiles pour atteindre la structure allénique [1]:



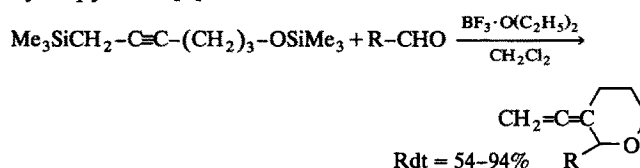
Par ailleurs, au cours de l'étude des applications de cette réaction d'allénylation, les faits suivants ont été observés:

-un ω -silyloxypropargyltriméthylsilane tel que

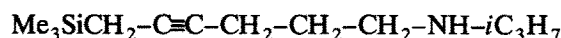


réagit sur les aldéhydes, en présence d'un acide de

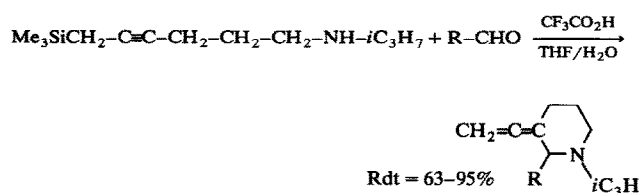
Lewis, pour conduire à des 2-alkyl-3-vinylidènetétrahydropyranes [2]:



- un ω -monoalkylaminopropargyltriméthylsilane tel que



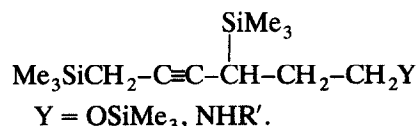
réagit également sur les aldéhydes, en présence d'un acide protonique, permettant d'obtenir des *N*-alkyl-2-alkyl-3-vinylidènepipéridines [3]:



Correspondence to: Dr. L. Miginiac.

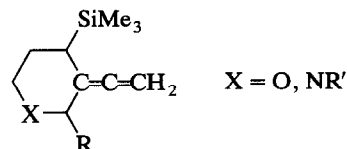
De telles molécules, qui présentent un intérêt certain en tant qu'hétérocycles (oxygénés ou azotés) de taille moyenne [4,5], peuvent également être de remarquables intermédiaires de synthèse, compte tenu de la grande réactivité du système allénique et de ses nombreuses applications [6].

Nous avons envisagé de généraliser ces résultats à des bis-silanes propargyliques ω -fonctionnels:



Ces bis-silanes sont des produits nouveaux, car aucun dérivé de ce type structural n'apparaît dans les mises au point les plus récentes [7-10].

Ils sont susceptibles de conduire, par monoréaction régiospécifique avec les aldéhydes [1,11] puis cyclisation [2,3,12-14], à de nouveaux réactifs, les silanes α -alléniques hétérocycliques:



De tels composés, de potentialité accrue par rapport aux hétérocycles cités plus haut, peuvent ensuite réagir avec les réactifs électrophiles en tant que silanes α -alléniques [15].

2. Synthèse des silanes α -alléniques hétérocycliques

2.1. Préparation des bis-silanes propargyliques ω -fonctionnels

2.1.1. Bis-silanes **1a** ($\text{Y} = \text{OH}$) et **1b** ($\text{Y} = \text{OSiMe}_3$)

Nous avons employé, en partant du propargylsilane, la séquence réactionnelle (voir Schéma 1)

Remarque:

Nous avons également envisagé de partir du 1,4-bis-

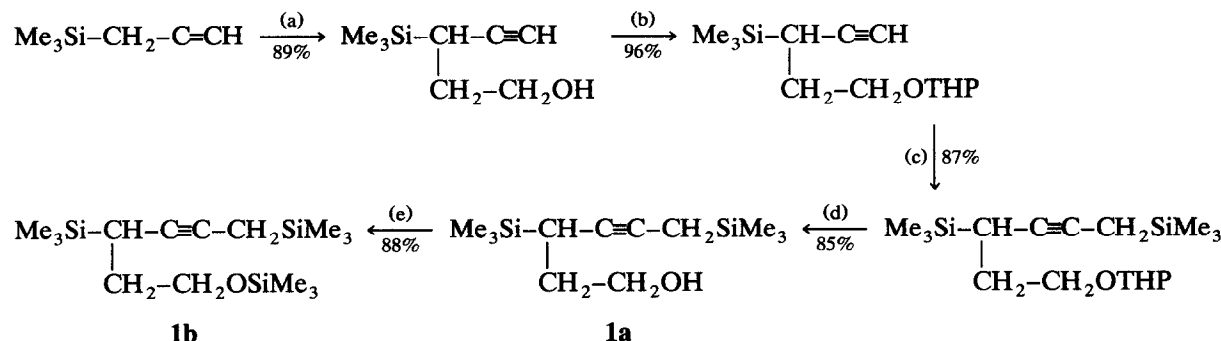
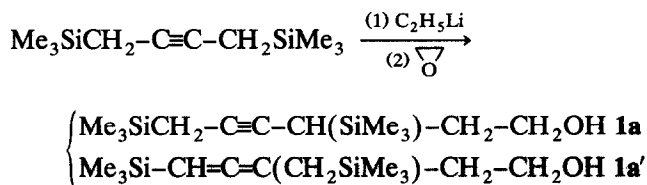


Schéma 1. Réactifs: (a) 2 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}/\text{Et}_2\text{O}$, puis oxirane; (b) DHP/p-toluènesulfonate de pyridinium, puis $\text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{O}$; (c) $\text{nC}_4\text{H}_9\text{Li}/\text{THF}$, puis $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{I}$; (d) p-toluènesulfonate de pyridinium/ EtOH ; (e) $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Et}_3\text{N}/\text{Et}_2\text{O}$.

(triméthylsilyl)but-2-yne [11], selon le schéma réactionnel:

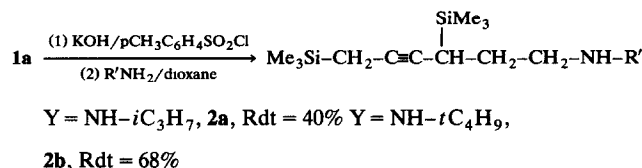


$$\text{Rdt} = 34\% (\textbf{1a}/\textbf{1a}': 3/2)$$

Malheureusement, il se forme un mélange de deux silanes isomères, résultant de la compétition de mécanismes S_E et S_E' .

2.1.2. Bis-silanes **2a** ($\text{Y} = \text{NH}-i\text{C}_3\text{H}_7$) et **2b** ($\text{Y} = \text{NH}-t\text{C}_4\text{H}_9$)

Ces silanes sont préparés à partir de **1a** selon la réaction:

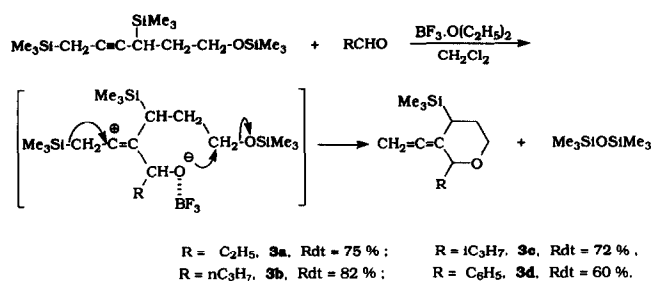


2.2. Réactivité des bis-silanes propargyliques ω -fonctionnels vis à vis des aldéhydes

2.2.1. Action du silane **1b** sur les aldéhydes, en présence d'éthérate de trifluorure de bore

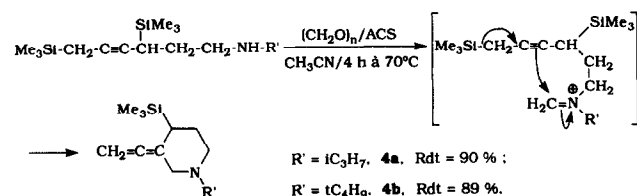
Dans des conditions expérimentales simples (voir partie expérimentale), les aldéhydes aliphatiques à groupe primaire ou secondaire et les aldéhydes aromatiques conduisent à des silanes hétérocycliques à groupe vinylidène exocyclique. La formation de tels produits peut s'expliquer par une réaction d'addition du dérivé carbonyle initiée par BF_3 , avec transposition régiospé-

cifique au niveau de la fonction organosilane primaire, suivie d'une cyclisation:



2.2.2. Action des silanes 2a et 2b sur le polyoxyméthylène, en présence de l'acide campho-10-sulfonique

Ici aussi, nous avons observé la formation de silanes hétérocycliques à groupe vinylidène exocyclique. La formation de ces produits peut s'expliquer par la formation d'un sel d'iminium, suivie d'une réaction intramoléculaire avec transposition régiospécifique au niveau de la fonction organosilane primaire.

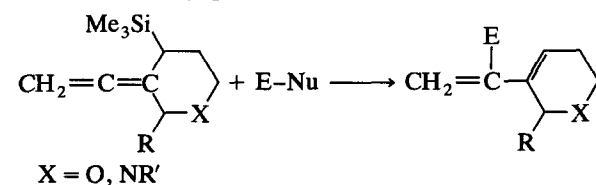


En résumé, nous avons mis au point deux voies d'accès à de nouveaux silanes α -alléniques hétérocycliques.

On peut souligner que ces résultats sont tout à fait cohérents avec ceux obtenus récemment au niveau d'allyltriméthylsilanes fonctionnels [16–21] et de bis-silanes bis-allyliques [22]; ils contribuent donc à démontrer que les silanes α -insaturés fonctionnels sont d'excellents réactifs pour l'élaboration régiosélective de molécules hétérocycliques.

3. Réaction de protodésilylation des silanes α -alléniques hétérocycliques

Comme le font les silanes α -alléniques simples [15], des silanes tels que **3a–3d** et **4a, 4b** sont susceptibles de réagir avec les réactifs électrophiles pour conduire à des diènes conjugués fonctionnels:

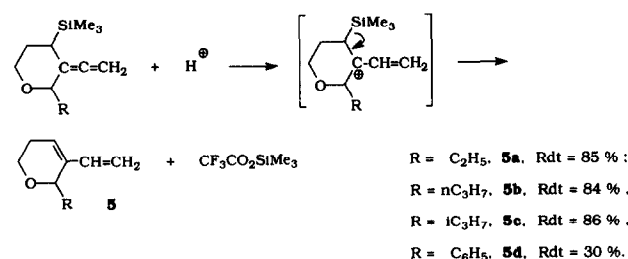


Nous avons choisi d'étudier la protodésilylation ($E^+ = H^+$) des silanes **3a–3d** et **4a**, **4b**, deux publications récentes [23,24] faisant état de la transformation facile

de quelques silanes α -alléniques en diènes conjugués par action de $\text{BF}_3/\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (conditions analogues à celles employées pour les allylsilanes [25]).

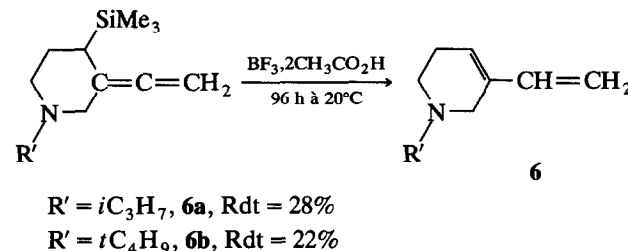
3.1. Protodésilylation des silanes 3a–3d

Les silanes **3a–3d**, traités par $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, dans des conditions analogues à celles employées pour le bis-(triméthylsilyl)-1,3-méthyl-3-butyne [26], conduisent aux diènes conjugués attendus:



3.2. Protodésilylation des silanes 4a et 4b

Dans les conditions utilisées ci-dessus, la réaction ne semble pas avoir lieu et on récupère la majorité du silane de départ. L'action du réactif $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (utilisé avec succès dans le cas de propargylsilanes simples ou fonctionnels [27]) nous a permis d'obtenir, mais avec de faibles rendements, les diènes conjugués attendus (récupération d'une grande partie du silane de départ):



3.3. Application: Réaction de 5b avec l'acétylène dicarboxylate de méthyle selon [28,29], puis aromatisation selon [30–32]

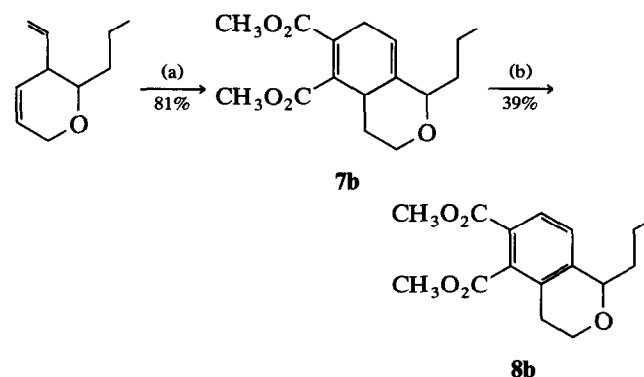


Schéma 2. Réactifs: (a) $\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}_3$ /toluène, 16 h à reflux; (b) DDO/toluène, 19 h à reflux.

En résumé, compte tenu de ces résultats, les silanes α -alléniques hétérocycliques se révèlent des précurseurs intéressants pour la synthèse et les applications de diènes conjugués, en particulier pour ceux du type 3-vinyl-3,4-dihydropyranique.

4. Partie expérimentale

4.1. Généralités

Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées avec un appareil Intersmat IGC 12 M (détecteur à conductibilité thermique) équipé d'une colonne analytique de 2 m (diamètre: 0,63 cm) à remplissage 20% SE 30 ou avec un appareil 90 P 3 Aerograph (détecteur à conductibilité thermique) équipé de colonnes préparatives de 3 m et 6 m (diamètre: 0,95 cm) à remplissage 30% SE 30.

Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur les produits à l'état pur entre lames de chlorure de sodium avec un appareil IR 4240 Beckman. Les fréquences IR sont exprimées en cm^{-1} . Intensité des bandes: F = forte, m = moyenne, f = faible et tf = très faible.

Les spectres ^1H et ^{13}C RMN ont été enregistrés respectivement à 89,5 et 22,5 MHz sur un spectromètre JEOL JNM-EX 90 à partir de produits en solution dans CDCl_3 avec CHCl_3 comme référence interne ($\delta = 7, 26$ ppm pour ^1H et $\delta = 77,00$ ppm pour ^{13}C). Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm. Multiplicité des raies: s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), m (multiplet).

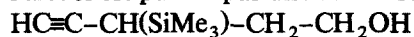
Les spectres de masse ont été effectués sur un spectromètre VARIAN MAT 311 à 70 eV (Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest, Rennes).

4.2. Préparation des bis-silanes 1a et 1b: $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}(\text{SiMe}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Y}$ (Y = OH, OSiMe₃)

4.2.1. Préparation de $\text{HC}\equiv\text{C-CH}(\text{SiMe}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$

A une solution d'éthyllithium (0,27 mol) dans 120 ml d'éther anhydre préparée selon [33] on ajoute à -30°C , 0,13 mol (14,6 g) de propargyltriméthylsilane préparé selon [34,35]. Le milieu réactionnel est agité pendant 15 min à -30°C ; après retour progressif à température ambiante, il est chauffé à reflux pendant 2 h. Au propargylsilane dilithié obtenu, on ajoute goutte à goutte à -70°C , 0,28 mol (12,3 g) d'oxyde d'éthylène en solution dans 50 ml d'éther anhydre d'après [36]. Le milieu est agité pendant 15 min à -70°C ; après retour progressif en 1 h à 0°C , il est traité par 450 ml d'une solution glacée saturée en NH_4Cl . Après extraction par 4×50 ml d'éther, séchage des phases étherées sur K_2CO_3 et élimination du solvant jusqu'à $P = 20$ Torr,

l'alcool est purifié par distillation sous pression réduite.



Eb $65^\circ\text{C}/0,5$ Torr; $n_D^{20} = 1,4580$; Rdt = 89%.

IR: 3350F (OH); 3315F, 2105F ($\text{C}\equiv\text{CH}$); 1250F, 840F, 755m (SiMe_3).

^1H RMN: 0,10 (s, 9H, SiMe_3); 1,49–1,90 (m, 3H, CH_2 , CH); 2,00 (d, $J = 2,5$ Hz, 1 H, $\equiv\text{CH}$); 2,55 (s, 1H, OH); 3,73–3,88 (m, 2H, OCH_2).

^{13}C RMN: $-3,55$ (SiMe_3); 15,81 (CH); 31,44 (CH_2); 62,08 (OCH_2); 68,94 ($\equiv\text{CH}$); 85,95 ($\equiv\text{C}$).

4.2.2. Préparation de $\text{H-C}\equiv\text{C-CH}(\text{SiMe}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OTHP}$ selon [37]

Une solution de 0,155 mol (24,3 g) de 3-triméthylsilylpent-4-yn-1-ol et de 0,233 mol (19,6 g) de dihydropyrane dans 150 ml de dichlorométhane anhydre, contenant 0,015 mol (3,9 g) de p-toluènesulfonate de pyridinium, est agitée pendant 22 h à 20°C . Après addition de 350 ml d'eau pour éliminer le catalyseur, extraction par 3×50 ml d'éther et séchage des phases étherées sur K_2CO_3 , le produit attendu est isolé par distillation sous pression réduite.

Eb $85^\circ\text{C}/0,05$ Torr; Rdt = 96%.

IR: 3310F, 2100F ($\text{C}\equiv\text{CH}$); 1250F, 840F, 755m (SiMe_3); 1120F (C–O–C).

4.2.3. Préparation de $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}(\text{SiMe}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OTHP}$ selon [38]

A 0,146 mol (35,1 g) de l'alcool tétrahydropyranylé précédemment préparé en solution dans 200 ml de THF désoxygéné, on ajoute goutte à goutte à -40°C , 0,146 mol (93,5 ml) de $\text{nC}_4\text{H}_9\text{Li}$ (1,56 M dans l'hexane). On maintient successivement la température pendant 15 min à -30°C , puis 15 min à 0°C . On introduit alors, à cette température, 0,15 mol (32,1 g) d'iodométhyltriméthylsilane. Le milieu réactionnel est ensuite maintenu à 60°C pendant 20 h et, après refroidissement à 0°C , est traité par 300 ml d'eau. Après décantation, la phase aqueuse est extraite par 3×50 ml d'éther et les phases organiques sont séchées sur K_2CO_3 . Après évaporation des produits volatils sous pression réduite, le produit obtenu est utilisé tel quel dans l'étape suivante.

Rdt = 87%.

IR: 2220tf ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1250F, 840F, 755m (SiMe_3); 1135F (C–O–C).

4.2.4. Préparation de $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}(\text{SiMe}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ 1a selon [37]

A 0,029 mol (7,3 g) de p-toluènesulfonate de pyridinium en solution dans 150 ml d'éthanol absolu, on ajoute 0,127 mol (41,5 g) de dérivé tétrahydropyranylé. Le milieu réactionnel est alors porté à 55°C pendant 16 h. On élimine ensuite le maximum d'éthanol par

évaporation sous pression réduite (20 Torr) et on ajoute 200 ml d'eau pour dissoudre le sel; la phase aqueuse est extraite par 3×50 ml d'éther et les phases organiques sont séchées sur K_2CO_3 . Après élimination du solvant, l'alcool est isolé par évaporation-piégeage. $n_D^{20} = 1,4684$; Rdt = 85%.

IR: 3345F (OH); 2215tf ($C\equiv C$); 1250F, 840F, 755m ($SiMe_3$).

1H RMN: 0,08 (s, 18H, $SiMe_3$); 1,15–1,95 (m, 5H, CH_2 , CH); 2,65 (s, 1H, OH); 3,50–3,90 (m, 2H, OCH_2).

Remarque: Lors d'un essai de préparation de **1a** à partir du 1,4-bis(triméthylsilyl)but-2-yne (métallation à l'aide de l'éthyllithium, puis action sur l'oxyde d'éthylène), nous avons obtenu (Rdt = 34%) un mélange 3/2 de **1a** et de l'isomère allénique **1a'**:

$Me_3SiCH=C=C(CH_2SiMe_3)-CH_2-CH_2OH$

IR: 3335F (OH); 1935F ($CH=C=C$); 1250F, 840F, 760m ($SiMe_3$).

1H RMN: 0,01 (s, 18H, $SiMe_3$); 1,10–1,45 (m, 2H, CH_2Si); 1,95–2,30 (m, 2H, CH_2); 3,50–3,90 (m, 3H, CH_2OH); 4,75–5,05 (m, 1H, $Me_3SiCH=$).

4.2.5. Préparation de $Me_3SiCH_2-C\equiv C-CH(SiMe_3)-CH_2-CH_2-OSiMe_3$ **1b** selon [39]

Au mélange formé de 0,107 mol (26,1 g) d'alcool précédemment obtenu, de 0,258 mol (36 ml) de triéthylamine et de 250 ml d'éther anhydre, on ajoute goutte à goutte à $-20^\circ C$, 0,215 mol (27,3 ml) de chlorotriméthylsilane. Le milieu réactionnel est agité pendant 14 h au reflux du solvant avant d'être traité par 300 ml d'une solution aqueuse saturée en $NaHCO_3$. Après décantation, extraction par 3×50 ml d'éther et séchage des phases étherées sur K_2CO_3 , le solvant est éliminé par évaporation sous pression réduite. Le silane est isolé par évaporation-piégeage.

$n_D^{20} = 1,4509$; Rdt = 88%.

IR: 2215tf ($C\equiv C$); 1250F, 840F, 755m ($SiMe_3$); 1095F ($Si-O$).

1H RMN: 0,04 (s), 0,05 (s) et 0,10 (s) (27H, $SiMe_3$); 1,42 (d, $J = 2,0$ Hz, 2H, $CH_2C\equiv$); 1,45–1,75 (m, 3H, CH_2 , CH); 3,55–3,95 (m, 2H, OCH_2).

^{13}C RMN: $-3,23$, $-2,03$ et $-0,45$ ($SiMe_3$); 7,25 ($CH_2C\equiv$); 16,05 (CH); 32,63 (CH_2); 62,35 (OCH_2); 77,54 et 79,33 ($C\equiv$).

4.3. Préparation des bis-silanes: $Me_3Si-CH_2-C\equiv C-CH(SiMe_3)-CH_2-CH_2-NH-R'$ **2**

4.3.1. Mode opératoire selon [40]

A un mélange de 0,032 mol (6,1 g) de chlorure de p-toluènesulfonyl, 0,025 mol d'alcool **1a** et 35 ml d'éther anhydre, on ajoute à $-5^\circ C$, sous agitation vigoureuse, 7 g de potasse fraîchement réduite en poudre. On maintient l'agitation à $0^\circ C$ pendant 4 h. Le

milieu réactionnel est ensuite versé dans 100 ml d'eau glacée. Après décantation, les phases aqueuses sont extraites par 3×50 ml d'éther. Les phases étherées sont séchées sur $MgSO_4$ et concentrées par évaporation du solvant jusqu'à $P = 20$ Torr. Le tosylate ainsi obtenu est placé dans un ballon équipé d'un condenseur maintenu à $-78^\circ C$ et on ajoute 20 ml de dioxane anhydre, puis à $0^\circ C$, 0,15 mol d'amine $R'-NH_2$. Le milieu réactionnel est maintenu à $60-65^\circ C$ pendant 18 h ($R' = iC_3H_7$) ou 32 h ($R' = tC_4H_9$). L'isolement par chlorhydratation avec HCl 3 M des silanes aminés attendus s'étant révélé impossible, le mode opératoire suivant a été adopté: après refroidissement, le milieu réactionnel est traité par 50 ml d'eau glacée; après extraction par 4×30 ml d'éther, séchage des phases étherées sur K_2CO_3 et élimination du solvant jusqu'à $P = 20$ Torr, les silanes sont isolés par évaporation-piégeage.

4.3.2. Silanes obtenus

$Me_3SiCH_2-C\equiv C-CH(SiMe_3)-CH_2-CH_2-NH-iC_3H_7$ **2a**

Rdt = 40%.

IR: 3320tf (NH); 2215tf ($C\equiv C$); 1250F, 840F, 755m ($SiMe_3$).

1H RMN: 0,01 (s) et 0,03 (s) (18H, $SiMe_3$); 0,95 (s, 1H, NH); 1,01 (d, $J = 6,3$ Hz, 6H, CH_3); 1,30–1,70 (m, 5H, CH_2 , CH); 2,45–3,00 (m, 3H, CH_2NCH).

^{13}C RMN: $-3,29$ et $-2,09$ ($SiMe_3$); 7,19 ($CH_2C\equiv$); 17,87 (CH); 22,91 et 23,09 (CH_3); 30,04 (CH_2); 47,43 (CH_2N); 48,54 (CHN); 75,78 et 79,33 ($C\equiv$).

$Me_3SiCH_2-C\equiv C-CH(SiMe_3)-CH_2-CH_2-NH-tC_4H_9$ **2b**

$n_D^{20} = 1,4622$; Rdt = 68%.

IR: 3305tf (NH); 2210tf ($C\equiv C$); 1250F, 840F, 750m ($SiMe_3$).

1H RMN: 0,01 (s) et 0,04 (s) (18H, $SiMe_3$); 1,06 (s, 10H, CH_3 , NH); 1,35–1,65 (m, 5H, CH_2 , CH); 2,45–2,96 (m, 2H, CH_2N).

^{13}C RMN: $-3,26$ et $-2,06$ ($SiMe_3$); 7,22 ($CH_2C\equiv$); 17,99 (CH); 29,08 (CH_3); 30,79 (CH_2); 42,69 (CH_2N); 50,15 (C); 77,78 et 79,42 ($C\equiv$).

4.4. Action du 1,4-bis(triméthylsilyl)-6-(triméthylsilyloxy)hex-2-yne **1b** sur les aldéhydes

4.4.1. Mode opératoire général selon [2]

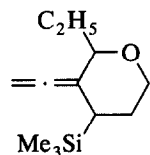
A l'aldéhyde (3 mmol) en solution dans le dichlorométhane (15 ml), on ajoute à $-65^\circ C$, le catalyseur $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ (2 mmol, 0,25 ml) puis le silane (2 mmol, 0,63 g). On laisse la température du milieu réactionnel revenir à $20^\circ C$ en 45 min et on maintient sous agitation à cette température pendant 1 h 15 min. Le milieu réactionnel est alors traité par 50 ml d'une

solution aqueuse saturée en NaHCO_3 et extrait par 3×30 ml d'éther. La phase organique est séchée sur K_2CO_3 et les solvants sont éliminés. Après isolement par évaporation-piégeage sous pression réduite, le produit est obtenu pur.

4.4.2. 2-Alkyl-3-vinylidène-4-triméthylsilyltétrahydropyranes

Ces produits apparaissent généralement sous forme d'un mélange de deux diastéréoisomères dont les pourcentages sont déterminés par RMN.

4.4.2.1. 3a (2 diastéréoisomères 60–40).

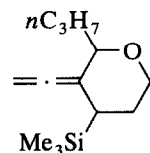


IR: 3050f, 1955F, 840F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 1250F, 850 épaulement, 755m (SiMe_3); 1090F ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$).

^1H RMN: 0,03 (s) et 0,07 (s) (9H, SiMe_3); 0,93 (t, $J = 7$, 2 Hz, 3H, CH_3); 1,40–2,12 (m, 5H, CH_2 , CH); 3,35–4,20 (m, 3H, CHOCH_2); 4,60–4,80 (m, 2H, $\text{CH}_2=$).

^{13}C RMN: –2,60 et –1,40 (SiMe_3); 10,25 et 10,37 (CH_3); 25,80 et 27,62 (CHSi); 25,95, 26,10, 26,36 et 28,07 (CH_2); 65,51 et 69,74 (OCH_2); 75,89 et 77,89 ($\text{CH}_2=$); 76,88 et 79,80 (CHCH_2); 101,76 et 102,29 ($\text{C}=\text{C}$); 203,50 et 203,64 ($=\text{C}=\text{C}$).

4.4.2.2. 3b (2 diastéréoisomères 60–40).

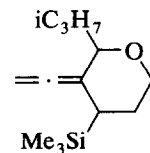


IR: 3050f, 1955F, 840F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 1250F, 850 épaulement, 760m (SiMe_3); 1090F ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$).

^1H RMN: –0,05 (s) et –0,02 (s) (9H, SiMe_3); 0,80 (t, $J = 6,9$ Hz, 3H, CH_3); 1,05–2,15 (m, 7H, CH_2 , CH); 3,25–4,10 (m, 3H, CHOCH_2); 4,50–4,75 (m, 2H, $\text{CH}_2=$).

^{13}C RMN: –2,72 et –1,50 (SiMe_3); 13,78 (CH_3); 18,58 et 18,85 (CH_2); 25,78 et 27,53 (CH); 26,31 et 27,95 (CH_2); 34,99 et 35,11 (CH_2); 65,36 et 69,57 (OCH_2); 75,00 et 77,86 (OCH); 75,81 et 77,75 ($\text{CH}_2=$); 101,97 et 102,45 ($\text{C}=\text{C}$); 203,41 et 203,50 ($=\text{C}=\text{C}$).

4.4.2.3. 3c (2 diastéréoisomères 55–45).

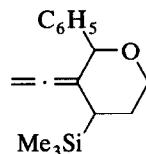


IR: 3040f, 1955F, 835F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 1250F, 845 épaulement, 750m (SiMe_3); 1085F ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$).

^1H RMN: 0,02 (s) et 0,05 (s) (9H, SiMe_3); 0,87 (d, $J = 6,4$ Hz) et 0,93 (d, $J = 6,5$ Hz) (6 H, CH_3); 1,40–2,30 (m, 4H, CH_2 , CH); 3,30–4,20 (m, 3H, CHOCH_2); 4,60–4,80 (m, 2H, $\text{CH}_2=$).

^{13}C RMN: –2,48 et –1,82 (SiMe_3); 17,45, 17,87, 19,84 et 20,58 (CH_3); 24,61, 28,04, 28,82 et 30,04 (CH); 26,78 et 28,22 (CH_2); 64,29 et 69,96 (OCH_2); 75,69 et 77,83 ($\text{CH}_2=$); 81,65 et 83,86 (OCH); 100,48 et 101,43 ($\text{C}=\text{C}$); 203,80 et 204,34 ($=\text{C}=\text{C}$).

4.4.2.4. 3d



IR: 3060f, 1960F, 840F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 3030f, 1600f, 1495m, 700F (C_6H_5); 1250F, 850 épaulement, 750m (SiMe_3); 1085F ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$).

^1H RMN: 0,17 (s, 9 H, SiMe_3); 1,65–2,10 (m, 3H, CH_2 , CH); 3,75–3,95 (m, 2H, OCH_2); 4,55–4,70 (m, 2H, $\text{CH}_2=$); 5,15–5,25 (m, 1H, OCH); 7,39 (s, 5H, C_6H_5).

^{13}C RMN: –1,82 (SiMe_3); 24,82 (CH); 26,85 (CH_2); 64,59 (OCH_2); 76,22 ($\text{CH}_2=$); 78,46 (OCH); 101,49 ($\text{C}=\text{C}$); 127,06, 127,27, 128,04 et 139,89 (C_6H_5); 205,29 ($=\text{C}=\text{C}$).

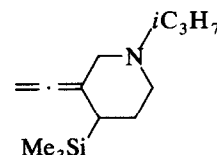
4.5. Action des 1,4-bis(triméthylsilyl)-6-N-alkylaminohex-2-yne sur le polyoxyméthylène

4.5.1. Mode opératoire général selon [21,41]

A 2 mmol de silane propargylique aminé en solution dans l'acétonitrile (30 ml), on ajoute à 20°C 2 mmol (0,46 g) d'acide campho-10 sulfonique, puis 20 mmol (6 g) de polyoxyméthylène. On maintient sous agitation pendant 4 h à 70°C. Après filtration de l'excès de $(\text{CH}_2\text{O})_n$, le milieu réactionnel est traité par 20 ml d'une solution de HCl 2 M et on extrait par 3×30 ml d'éther. La phase étherée est lavée par 2×20 ml d'eau. La solution aqueuse résultante est traitée à froid par 30 ml d'une solution de NaOH 2M puis extraite par 3×30 ml d'éther. La nouvelle phase étherée est séchée sur MgSO_4 . Après élimination du solvant, les 3-vinylidène-4-triméthylsilylpipéridines sont obtenues pures.

4.5.2. N-alkyl-3-vinylidène-4-triméthylsilylpipéridines

4.5.2.1. 4a



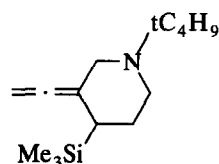
$n_D^{20} = 1,4919$.

IR: 3040f, 1960F, 835F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 1250F, 850 épaulement, 755m (SiMe_3).

^1H RMN: 0,00 (s, 9H, SiMe_3); 1,00 (d, $J = 6,5$ Hz, 6H, CH_3); 1,20–1,90 (m, 3H, CH_2CH); 2,10–3,25 (m, 5H, CH_2N , CHN); 4,50–4,65 (m, 2H, $\text{CH}_2=$).

^{13}C RMN: –2,06 (SiMe_3); 18,25 et 18,40 (CH_3); 26,58 (CH_2); 27,56 (CH); 49,31 (CH_2N); 54,24 (CHN, $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$); 74,70 ($\text{CH}_2=$); 99,17 (C=); 204,93 ($=\text{C}=\text{C}$).

4.5.2.2. 4b



$n_D^{20} = 1,4932$.

IR: 3040m, 1960F, 835F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 1250F 850 épaulement, 755m (SiMe_3).

^1H RMN: 0,04 (s, 9H, SiMe_3); 1,08 (s, 9H, CH_3); 1,20–1,50 (m, 1H, 1H de CH_2); 1,50–1,95 (m, 2H, 1H de CH_2 , CHSi); 2,20–2,50 (m, 1H, 1H de CH_2N); 2,70–3,35 (m, 3H, 1H de CH_2N , $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$); 4,55–4,70 (m, 2H, $\text{CH}_2=$).

^{13}C RMN: –1,97 (SiMe_3); 25,74 (CH_3); 27,20 (CH_2); 27,53 (CH); 46,57 (CH_2N); 51,16 ($\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$); 53,96 (C); 74,52 ($\text{CH}_2=$); 99,82 (C=); 204,99 ($=\text{C}=\text{C}$).

Spectre de masse: M théorique: 237,19127; M trouvée: 237,1910; m/e (%): 237 (M^+ , 10,3); 222 (100,0); 205 (1,0); 180 (5,3); 178 (0,6); 164 (5,0); 162 (0,7); 148 (5,2); 137 (2,1); 135 (0,6); 108 (11,9); 106 (4,0); 86 (3,6); 77 (3,5); 73 (54,2) inter alia.

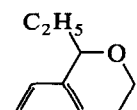
4.6. Réaction de protodésilylation des silanes 3a–3d à l'aide d'acide trifluoroacétique

4.6.1. Mode opératoire général d'après [26]

Au silane (2 mmol) en solution dans le dichlorométhane (20 ml), on ajoute à 0°C, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (4 mmol, 0,31 ml). On laisse la température du milieu réactionnel revenir à 20°C en 35 min et on maintient sous agitation à cette température pendant 26 h. Le milieu réactionnel est alors traité par 30 ml d'une solution aqueuse saturée en NaHCO_3 et extrait par 2×30 ml d'éther. La phase organique est séchée sur K_2CO_3 et les solvants sont éliminés. Le produit est isolé par évaporation-piégeage jusqu'à P = 0,1 Torr.

4.6.2. Produits obtenus

4.6.2.1. 5a

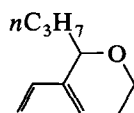


IR: 3090m, 3035f, 3005f, 1640m, 1605m, 990F, 895F ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}$); 1105F (C–O–C).

^1H RMN: 0,92 (t, $J = 7,1$ Hz, 3H, CH_3); 1,50–1,85 (m, 2H, CH_2); 2,00–2,25 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$); 3,56 (dt, $J_{\text{AB}} = 11,1$ Hz, $J = 5,3$ Hz, 1H) et 3,80 (dt, $J_{\text{AB}} = 11,1$ Hz, $J = 5,7$ Hz, 1H) (OCH_2); 4,15–4,40 (m, 1H, CH); 4,91 (d, $J = 11,0$ Hz, 1H) et 4,96 (d, $J = 18,0$ Hz, 1H) ($\text{CH}_2=$); 5,83 (t, $J = 4,3$ Hz, 1H, CH=); 6,13 (dd, $J = 18,0$ Hz, $J = 11,0$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$).

^{13}C RMN: 9,66 (CH_3); 25,53 et 25,74 (CH_2); 59,67 (OCH_2); 74,28 (OCH); 111,55 ($\text{CH}_2=$); 125,39 (CH=); 136,49 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 138,82 (C).

4.6.2.2. 5b

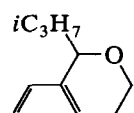


IR: 3090m, 3040f, 3010f, 1640m, 1605m, 990F, 900F ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}$); 1110F (C–O–C).

^1H RMN: 0,92 (t, $J = 6,9$ Hz, 3H, CH_3); 1,20–1,85 (m, 4H, CH_2); 2,05–2,30 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$); 3,60 (dt, $J_{\text{AB}} = 11,2$ Hz, $J = 5,3$ Hz, 1H) et 3,84 (dt, $J_{\text{AB}} = 11,2$ Hz, $J = 5,8$ Hz, 1H) (OCH_2); 4,20–4,50 (m, 1H, CH); 4,95 (d, $J = 10,9$ Hz, 1H) et 5,00 (d, $J = 17,9$ Hz, 1H) ($\text{CH}_2=$); 5,85 (t, $J = 4,1$ Hz, 1H, CH=); 6,16 (dd, $J = 17,9$ Hz, $J = 10,9$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$).

^{13}C RMN: 13,90 (CH_3); 18,73 (CH_2CH_3); 25,80 ($\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$); 34,78 (CH_2); 59,61 (OCH_2); 72,88 (OCH); 111,64 ($\text{CH}_2=$); 125,24 (CH=); 136,61 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 139,18 (C).

4.6.2.3. 5c

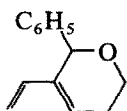


IR: 3085m, 3030f, 3000f, 1635m, 1600m, 985F, 905F ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}$); 1090F (C–O–C).

^1H RMN: 0,75 (d, $J = 6,6$ Hz, 3H, CH_3); 1,06 (d, $J = 7,0$ Hz, 3H, CH_3); 1,75–2,55 (m, 3H, CH_2CH); 3,44 (dt, $J = 10,3$ Hz, $J = 3,6$ Hz, 1H) et 3,80–4,10 (m, 1H) (OCH_2); 4,20–4,35 (m, 1H, OCH); 4,95 (d, $J = 11,1$ Hz, 1H) et 5,07 (d, $J = 17,6$ Hz, 1H) ($\text{CH}_2=$); 5,90–6,10 (m, 1H, CH=); 6,16 (dd, $J = 17,6$ Hz, $J = 11,1$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$).

^{13}C RMN: 14,70 et 19,72 (CH_3); 26,01 (CH_2); 30,46 (CH); 62,56 (OCH_2); 78,25 (OCH); 112,20 ($\text{CH}_2=$); 125,84 (CH=); 136,37 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 138,64 (C).

Spectre de masse: M théorique: 152,12011; M trouvée: 152,1194; m/e (%): 152 (M^+ , 12); 137 (2); 123 (2); 109 (100); 105 (1); 93 (1); 91 (5); 81 (35); 79 (22); 77 (9); 69 (2) inter alia.

4.6.2.4. **5d**

IR: 3085m, 3030f, 3000f, 1640m, 1605m, 985F, 920F ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}$); 3060f, 1490F, 755F, 700F (C_6H_5); 1085F ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$).

^1H RMN: 2,20–2,50 (m, 2H, CH_2); 3,55–3,75 (m, 2H, OCH_2); 4,68 (d, $J = 17,8$ Hz, 1H) et 4,85 (d, $J = 11,2$ Hz, 1H) ($\text{CH}_2=$); 5,37 (s élargi, 1H, OCH); 6,15 (t, $J = 4,0$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 6,22 (dd, $J = 17,8$ Hz, $J = 11,2$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 7,34 (s, 5H, C_6H_5).

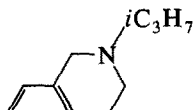
^{13}C RMN: 25,86 (CH_2); 59,19 (OCH_2); 75,36 (OCH); 113,37 ($\text{CH}_2=$); 127,78 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 127,96, 128,23 et 129,06 ($\text{CH}=\text{cycle}$); 136,31 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 136,55 et 139,92 (C).

4.7. Réaction de protodésilylation des silanes **4a** et **4b** à l'aide du complexe $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$

4.7.1. Mode opératoire général

Au silane (2 mmol) en solution dans le dichlorométhane (20 ml) on ajoute à 20°C, $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (6 mmol, 0,8 ml). On maintient l'agitation à cette température pendant 96 h. Le milieu réactionnel est alors traité par 50 ml d'une solution aqueuse saturée en NaHCO_3 et extrait par 2×30 ml d'éther. La phase organique est séchée sur MgSO_4 et les solvants sont éliminés. Le produit est isolé par évaporation-piégeage jusqu'à $P = 0,1$ Torr.

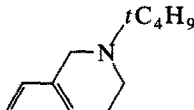
4.7.2. Produits obtenus

4.7.2.1. **6a**

IR: 3095m, 3050f, 3010f, 1655m, 1610F, 995F, 895F ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}$).

^1H RMN: 1,10 (d, $J = 6,5$ Hz, 6H, CH_3); 2,10–2,40 (m, 2H, CH_2); 2,40–2,65 (m, 2H, NCH_2); 2,70–3,05 (m, 1H, NCH); 3,10–3,30 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}$); 4,89 (d, $J = 10,9$ Hz, 1H) et 4,98 (d, $J = 17,7$ Hz, 1H) ($\text{CH}_2=$); 5,65–5,85 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 6,33 (dd, $J = 17,7$ Hz, $J = 10,9$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$).

^{13}C RMN: 18,31 (CH_3); 27,00 (CH_2); 45,14 et 47,40 (NCH_2); 54,09 (CH); 109,70 ($\text{CH}_2=$); 127,27 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 135,09 (C); 137,80 ($\text{CH}=\text{CH}_2$).

4.7.2.2. **6b**

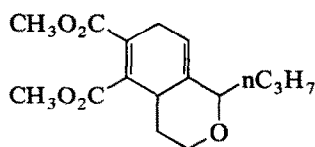
IR: 3095m, 3050f, 3010f, 1655m, 1610F, 995F, 895F ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}$).

^1H RMN: 1,13 (s, 9H, CH_3); 2,10–2,40 (m, 2H, CH_2); 2,60 (t, $J = 5,3$ Hz, 2H, NCH_2); 3,15–3,35 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}$); 4,88 (d, $J = 10,9$ Hz, 1H) et 4,98 (d, $J = 17,8$ Hz, 1H) ($\text{CH}_2=$); 5,70–5,90 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 6,31 (dd, $J = 17,8$ Hz, $J = 10,9$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$).

^{13}C RMN: 25,80 (CH_3); 27,77 (CH_2); 43,05 et 44,78 (NCH_2); 53,88 (C); 109,52 ($\text{CH}_2=$); 127,45 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 135,45 (C); 138,01 ($\text{CH}=\text{CH}_2$).

4.8. Réaction de Diels-Alder entre **5b** et l'acétylènedicarboxylate de méthyle selon [28,29]

Au diène conjugué (2 mmol, 0,3 g) en solution dans le toluène (2 ml), on ajoute à température ambiante, 0,05 g d'hydroquinone puis le diénophile (2 mmol, 0,25 ml). Le milieu réactionnel est porté au reflux du solvant et on maintient celui-ci pendant 16 h. Le solvant est éliminé sous pression réduite jusqu'à $P = 20$ Torr et le produit obtenu est purifié par chromatographie sur colonne (éluant acétate d'éthyle/heptane: 2/3) en utilisant un gel de silice de granulométrie 40–63 μm .

4.8.1. **7b**

Rdt = 81%.

IR: 1730F ($\text{C}=\text{O}$); 1650m ($\text{C}=\text{C}$); 1275F, 1075F ($\text{C}-\text{O}$).

^1H RMN: 0,70–0,95 (m, 3H, CH_3); 1,05–1,95 (m, 7H, CH_2 , CH); 2,90–3,10 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$); 3,67 (s, 3H) et 3,70 (s, 3H) (OCH_3); 3,75–4,10 (m, 3H, CH_2OCH); 5,35–5,55 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$).

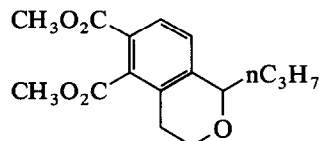
^{13}C RMN: 13,60 et 13,84 (CH_3); 18,67, 18,82, 26,88, 27,09, 31,89, 32,87, 33,11 et 33,80 (CH_2); 33,29 et 38,39 (CH); 51,82 et 51,88 (OCH_3); 60,65 et 67,75 (OCH_2); 77,57 et 78,61 (OCH); 113,94 et 116,23 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 128,79, 129,09, 135,00, 135,33 et 137,83 (C); 167,10 et 168,47 ($\text{C}=\text{O}$).

4.9. Aromatisation du produit **7b** selon [30–32]

Au produit de Diels-Alder (1,5 mmol, 0,44 g) en solution dans le toluène (15 ml), on ajoute, à température ambiante, le 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ) (3 mmol, 0,68 g). Le milieu réactionnel est porté au reflux du solvant et on maintient celui-ci pendant 19 h. Après filtration afin d'éliminer la 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-hydroquinone, le filtrat est lavé avec 2×4 ml d'une solution de NaOH 2M et 10 ml d'eau. Les phases aqueuses sont extraites par 2×20 ml d'éther, puis les phases organiques sont séchées sur K_2CO_3 . Les solvants sont éliminés sous pression réduite jusqu'à $P = 20$ Torr et le produit obtenu est

purifié par chromatographie sur colonne (éluant acétate d'éthyle/heptane: 1/2) en utilisant un gel de silice de granulométrie 40–63 μm .

4.9.1. 8b



Rdt = 39%.

IR: 3080f, 3030f, 1600m (C_6H_2); 1730F ($\text{C}=\text{O}$); 1290F, 1150F ($\text{C}-\text{O}$).

^1H RMN: 0,95 (t, $J = 6,9$ Hz, 3H, CH_3); 1,25–1,60 (m, 2H, CH_2CH_3); 1,65–2,00 (m, 2H, CH_2); 2,55–3,10 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$); 3,60–4,25 (m, 2H, CH_2O); 3,88 (s, 3H) et 3,93 (s, 3H) (OCH_3); 4,77 (t, $J = 5,9$ Hz, 1H, OCH); 7,20 (d, $J_{\text{AB}} = 8,3$ Hz, 1H) et 7,81 (d, $J_{\text{AB}} = 8,3$ Hz, 1H) ($\text{CH}=\text{C}$).

^{13}C RMN: 13,90 (CH_3); 18,28, 26,10 et 37,77 (CH_2); 52,30 et 52,42 (OCH_3); 62,26 (OCH_2); 75,51 (OCH); 125,54 ($\text{C}=\text{C}$); 125,81 et 127,39 ($\text{CH}=\text{C}$); 131,72, 135,33 et 144,10 ($\text{C}=\text{C}$); 165,94 et 169,25 ($\text{C}=\text{O}$).

Bibliographie

- 1 J. Pornet, L. Miginiac, K. Jaworski et B. Randrianoelina, *Organometallics*, **4** (1985) 333–338.
- 2 J. Pornet, D. Damour et L. Miginiac, *Tetrahedron*, **42** (1986) 2017–2024.
- 3 D. Damour, J. Pornet et L. Miginiac, *Tetrahedron Lett.*, **28** (1987) 4689–4690.
- 4 A.I. Meyers, *Heterocycles in Organic Synthesis*, Wiley, NY, 1974, pp. 76, 131, 266, et références citées.
- 5 S. Coffey (ed.), *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, 2nd edn., Vol. IV - Heterocyclic Compounds, Elsevier, Amsterdam, (a) Part E, 1977, p. 48 et références citées; (b) Part F, 1976, p. 207 et références citées; (c) M.F. Ansell (ed.), Supplement Part F, 1987, p. 99.
- 6 S. Patai, *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds*, Wiley, NY, 1980, Parts 1 and 2.
- 7 G.L. Larson, The silicon-carbon bond; annual survey for the year 1986, *J. Organomet. Chem.*, **360** (1989) 153–154.
- 8 G.L. Larson, The silicon-carbon bond; annual survey for the year 1987, *J. Organomet. Chem.*, **374** (1989) 175–177.
- 9 G.L. Larson, The silicon-carbon bond; annual survey for the year 1988, *J. Organomet. Chem.*, **416** (1991) 101–104.
- 10 G.L. Larson, The silicon-carbon bond; annual survey for the year 1989, *J. Organomet. Chem.*, **422** (1992) 114–117.
- 11 J. Pornet et N.B. Kolani, *Tetrahedron Lett.*, **22** (1981) 3609–3610.
- 12 W.N. Speckamp et H. Hiemstra, *Tetrahedron*, **41** (1985) 4367–4416.
- 13 W.J. Klaver, H. Hiemstra et W.N. Speckamp, *Tetrahedron Lett.*, **28** (1987) 1581–1584.
- 14 P.M. Esch, H. Hiemstra et W.N. Speckamp, *Tetrahedron Lett.*, **29** (1988) 367–370.
- 15 M. Montury, B. Psaume et J. Goré, *Tetrahedron Lett.*, **21** (1980) 163–166.
- 16 H. Hiemstra, H.P. Fortgens et W.N. Speckamp, *Tetrahedron Lett.*, **26** (1985) 3155–3158.
- 17 S.D. Larsen, P.A. Grieco et W.F. Fobare, *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986) 3512–3513.
- 18 P.A. Grieco et W.F. Fobare, *Tetrahedron Lett.*, **27** (1986) 5067–5070.
- 19 D. Schinzer, *Synthesis*, (1988) 263–273, et références citées.
- 20 B. Guyot, J. Pornet et L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.*, **373** (1989) 279–288.
- 21 B. Guyot, J. Pornet et L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.*, **386** (1990) 19–28.
- 22 C. Brouard, J. Pornet et L. Miginiac, *Tetrahedron*, **48** (1992) 2385–2400.
- 23 B. Psaume, M. Montury et J. Goré, *Synth. Commun.*, **12** (1982) 409–414.
- 24 C. Nativi, A. Ricci et M. Taddei, *Tetrahedron Lett.*, **28** (1987) 2751–2752.
- 25 I. Fleming et I. Paterson, *Synthesis*, (1979) 446–448.
- 26 J.P. Pillot, B. Bennetau, J. Dunogues et R. Calas, *Tetrahedron Lett.*, **22** (1981) 3401–3404.
- 27 J. Pornet, D. Damour et L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.*, **319** (1987) 333–343.
- 28 L.F. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, Wiley, Coll. Vol. 1, 1967, p. 236–242.
- 29 J.M. McIntosh, H.B. Goodbrand et G.M. Masse, *J. Org. Chem.*, **39** (1974) 202–206.
- 30 P.P. Fu et R.G. Harvey, *Chem. Rev.*, **78** (1978) 317–361.
- 31 C.E. Morreal et V. Alks, *J. Org. Chem.*, **40** (1975) 3411–3414.
- 32 B.M. Trost, *J. Am. Chem. Soc.*, **89** (1967) 1847–1851.
- 33 L. Brandsma et H.D. Verkruijsse, *Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes*, Elsevier, Amsterdam, 1981, p. 11.
- 34 M. Gaudemar, *Ann. Chim.*, **[13]**, **1** (1956) 161.
- 35 J.C. Masson, M. Le Quan et P. Cadiot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 777–780.
- 36 H. Hommes, H.D. Verkruijsse et L. Brandsma, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **99** (1980) 113–114.
- 37 N. Miyashita, A. Yoshikoshi et P.A. Grieco, *J. Org. Chem.*, **42** (1977) 3772–3774.
- 38 S.K. Chiu et P.E. Peterson, *Tetrahedron Lett.*, **21** (1980) 4047–4050.
- 39 E.J. Corey et B.B. Snider, *J. Am. Chem. Soc.*, **94** (1972) 2549–2550.
- 40 L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1971, p. 162.
- 41 L.E. Overman, T.C. Malone et G.P. Meier, *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 6993–6994.