

**107. Substitution électrophile aromatique dans l'anhydride sulfureux liquide.
Etude cinétique de la réaction de bromation d'anisoles monosubstitués.
Transmission des effets électroniques et caractéristiques de l'état de transition**

par Paul Castellonèse et Pierre Villa

Laboratoire de Chimie Organique et de Cinétique, U.E.R. des Sciences Exactes et Naturelles,
Université de Picardie, 33, rue Saint-Leu, F-80039 Amiens Cedex

(11.VII.82)

Summary


Reactivity-structure correlations for anisole and eleven of its substituted derivatives established from bromination rate constants in liquid SO_2 , unlike observations in water, show the reaction to be highly sensitive to substituent effects, ($\rho_{\text{H}_2\text{O}}^+ = -7.1$; $\rho_{\text{SO}_2}^+ = -10.51$). This result is ascribed to the solvation of the methoxy group which decreases the conjugation of *para*-substituted ($\rho_{\text{O}}^+ = -9.70$) compared to that of *ortho*-substituted derivatives ($\rho_{\text{p}}^+ = -8.86$). The highly solvated transition state lies far from reactants on the reaction coordinate and the positive charge developed in this state is nearly unity.

Introduction. – Une technique potentiométrique permettant d'accéder à la détermination des constantes absolues de vitesse de bromation dans l'anhydride sulfureux liquide a rendu possible l'étude de la réactivité de polyméthylbenzènes [1]. L'interprétation des résultats a mis en évidence une sensibilité élevée de la réaction aux effets des substituants. Nous étendons ce travail à des méthoxybenzènes dont les réactivités sont connues dans l'acide acétique [2-5] et dans l'eau [6] [7]. Si les travaux de *Brown* [2] et de la *Mare* [5] ne concernent que des réactivités relatives et sont de ce fait difficilement exploitables à cause du caractère disparate des conditions expérimentales, il n'en est pas de même de ceux de *Dubois & Aaron* qui ont mesuré des constantes de vitesses absolues en phase aqueuse [6]. Nos mesures dans SO_2 liquide aboutissant également à l'établissement d'une échelle de réactivités absolues, il est possible de confronter les données cinétiques dans les deux milieux. Les renseignements devraient permettre de préciser les caractéristiques de l'état de transition dans SO_2 liquide, avant d'aborder l'analyse du mécanisme réactionnel.

Conditions expérimentales. – Ce sont celles utilisées pour l'étude des polyméthylbenzènes [1]: solvant: SO_2 liquide; $T = -23 \pm 2^\circ$; $\text{N}^+(\text{CH}_3)_4\text{Br}^- = 0,2\text{ M}$. La concentration totale en brome analytique est $[\text{Br}_2]_{\text{a}} = [\text{Br}_2] + [\text{Br}_3^-]$. L'excès d'ions bromure, en présence de brome, provoque l'apparition de tribromure dans l'équilibre: $\text{Br}^- + \text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{Br}_3^-$ dont la constante est $K_{\text{SO}_2\text{liq.}}^{\text{N}^+(\text{CH}_3)_4\text{Br}^-} = 110\text{ M}^{-1}$ [8].

Résultats. – Les constantes de vitesse absolues $k_g^{(o,p)}$ de l'anisole et de onze des dérivés monosubstitués ($R = CH_3, OCH_3, F, Cl, Br$) sont groupées dans le *Tableau 1*. Leurs valeurs sont reproductibles à moins de 5% près. La réaction est d'ordre un par rapport au brome analytique et un par rapport au substrat. Nous donnons également dans ce tableau les constantes k_g^o et k_g^p calculées à partir de la constante globale $k_g^{(o,p)}$ et des pourcentages d'isomères bromés¹⁾.

Tableau 1. Réactivité globale et par sommet des anisoles dans l'anhydride sulfureux liquide

R		$k_g^{(o,p)}(\text{SO}_2)$ ^{a)} ($\text{M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	% dérivé bromé		Autre dérivé	k_g^o ($\text{M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	k_g^p ($\text{M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)
			<i>ortho</i> ^{b)}	<i>para</i> ^{b)}			
Me-2		$5,66 \cdot 10^3$	–	100	–	–	5660
H		$6,7 \cdot 10^2$	0,56	98,99	0,43 (dibromo 2,4)	1,87	666
Me-4		26,8	100	–	–	13,4	–
F-3		16,5	36,4	63,6	–	5,82	10,17
MeO-4		10,0	100	–	–	2,5	–
Cl-3		2,82	6,5	93,5	–	0,183	2,63
Br-3		2,16	1,12	92,1	6,86 (tribromo 3,4,6)	0,025	2,13
Br-2		$27,8 \cdot 10^{-2}$	–	100	–	–	0,278
Cl-2		$25 \cdot 10^{-2}$	–	100	–	–	0,250
F-4		$1,26 \cdot 10^{-3}$	100	–	–	$6,3 \cdot 10^{-4}$	–
Br-4		$6,4 \cdot 10^{-4}$	100	–	–	$3,2 \cdot 10^{-4}$	–
Cl-4		$6 \cdot 10^{-4}$	100	–	–	$3 \cdot 10^{-4}$	–

^{a)} SO_2 liq.; $\text{N}^+(\text{CH}_3)_4\text{Br}^- = 0,2 \text{ M}$; $\text{T} = -23 \pm 2^\circ$; ^{b)} Par rapport au groupement OCH_3 .

Les constantes $k_g^{(o,p)}$ de trois dérivés *para*-halogénés de l'anisole, trop faibles pour être mesurées expérimentalement, ont été déterminées indirectement:

$$k_g^{(o,p)}(\text{fluoro-4}) = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1},$$

$$k_g^{(o,p)}(\text{chloro-4}) = 6 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\text{et } k_g^{(o,p)}(\text{bromo-4}) = 6,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

La pente de la corrélation homogène (*Fig. 1*) établie à l'aide des valeurs connues dans l'eau²⁾, prise comme solvant de référence:

$$\log k_g^{(o,p)}(\text{SO}_2, \text{R-Ph-OMe}) = 1,41 \cdot \log k_g^{(o,p)}(\text{H}_2\text{O}, \text{R-Ph-OMe}) - 5,89$$

(coefficient de corrélation 0,975)

- 1) Les constantes globales de vitesse (exprimées en $\text{M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), sont notées $k_g^{(o,p)}$. L'indice g indique qu'elles se rapportent à la bromation par ($\text{Br}_2 + \text{Br}_3^-$); l'exposant (o,p) signifie qu'elles concernent la réactivité de l'ensemble des sites du noyau aromatique. Dans le cas où l'on s'intéresse à un site unique, celui-ci est précisé en exposant: ainsi k_g^o ou k_g^p sont respectivement les réactivités du site en *ortho* ou en *para* du groupe méthoxy avec l'ensemble ($\text{Br}_2 + \text{Br}_3^-$).
- 2) La comparaison directe de nos résultats avec ceux obtenus dans l'eau n'a de signification que si les constantes de vitesse sont connues dans les deux milieux pour des concentrations identiques en ions bromure. Lorsqu'il n'en était pas ainsi, nous avons utilisé pour les calculer les réseaux de courbes expérimentales qui traduisent en milieu aqueux les variations des réactivités en fonction de la concentration en ion bromure [9]. Dans un domaine étendu de valeurs ($0,02 \text{ M} < [\text{Br}^-] < 0,3 \text{ M}$) ces variations sont linéaires pour l'ensemble des composés étudiés.

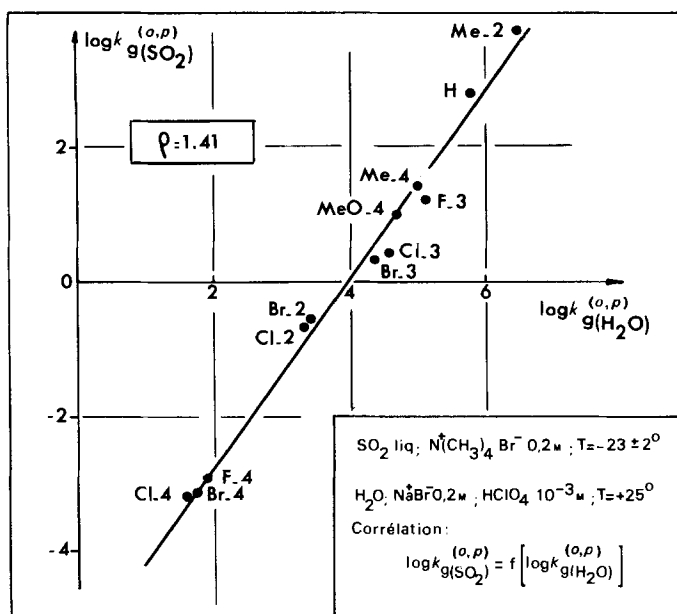


Fig. 1. Corrélation homogène

montre qu'à l'intérieur du domaine cinétique (de $25 \cdot 10^{-2}$ à $6 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), les effets de structure sont peu dépendants des effets de solvant. L'extrapolation permet le calcul des trois constantes précédentes.

Bien que les constantes de vitesse $k_g^{(o,p)}$, k_g^o et k_g^p ne tiennent pas compte de la nature de l'entité électrophile, l'examen de l'ensemble des résultats amène les remarques suivantes. D'une part, les anisoles substitués en position 3 possèdent deux centres réactionnels, et ceux substitués en position 2 et 4 n'en possèdent qu'un; c'est le cas du méthyl-2-anisole qui par contre fournit dans l'eau, un mélange de bromo-4 et de bromo-6-méthyl-2-anisole [6]. D'autre part, les pourcentages d'isomères varient avec la structure du composé considéré: la position 4 des halogéno-3-anisoles, est plus réactive que la position 6, mais pour le fluoro-3 les réactivités sont proches (k_g^p et k_g^o ont pour valeurs respectives 10,17 et 5,82 $\text{M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$). Nous abordons ici l'étude de la réactivité, inférieure à celle observée dans l'eau [6] et montrerons comment l'inhibition à la résonance favorise la sélectivité.

Discussion. – *Influence du substituant R sur la réactivité.* Elle s'étudie d'une manière semi-quantitative, à l'aide des réactivités relatives rapportées à l'anisole (R = H):

$$(k_g^o)_{\text{rel}} = 100 \cdot \frac{k_g^o(\text{R-Ph-OCH}_3)}{k_g^o(\text{Ph-OCH}_3)} \quad (\text{de même pour } k_g^p)$$

L'examen du *Tableau 2* montre que dans quatre cas seulement R est responsable d'une activation par rapport à l'anisole ($(k_g^o)_{\text{rel}}$ ou $(k_g^p)_{\text{rel}} > 100$); pour trois d'entre eux R est situé en *méta* du site réactionnel et pour un seul, en *para*.

Les méthyl-2 et méthyl-4-anisoles présentent, grâce à la transmission de l'effet + I et d'hyperconjugaison, des activations voisines (7 à 8 fois plus élevées que celle de l'anisole). Il en est de même dans l'eau où l'activation est moins importante (5 fois supérieure à celle de l'anisole) [6]. Ainsi, dans les deux milieux, l'introduction sur le cycle aromatique d'un méthyle en position 2 ou 4 confère aux sites réactionnels correspondants (4 ou 2) des activations identiques entre elles, avec toutefois des valeurs plus élevées dans SO₂ liquide. En d'autres termes, la transmission de l'effet + I du méthyle est meilleure dans SO₂ liquide que dans l'eau.

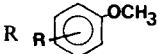
La présence d'un deuxième substituant méthoxy en *para* du premier provoque une activation peu élevée des sites équivalents 2, 3, 5 ou 6, que reflète correctement la valeur du facteur de vitesse partielle en *méta* du méthoxy $m_f^{OMe} = 1,4$ calculée précédemment [1].

Pour le fluoro-3-anisole, l'accroissement de réactivité, d'un facteur voisin de trois, ($k_g^o = 311$) est en accord avec l'effet légèrement activant de l'atome de fluor vis-à-vis de la position *para* [10–12]. Pour les autres dérivés monosubstitués (Cl-3, Br-3, Br-2, Cl-2, F-4, Br-4 et Cl-4) il y a désactivation [$(k_g^o)_{rel}$ et $(k_g^o)_{rel} < 100$].

Les variations dans l'eau et dans SO₂ liquide de $\log(k_g^o)_{rel}$ et $\log(k_g^o)_{rel}$ en fonction de la masse atomique de l'halogène sont illustrées sur la Figure 2. La comparaison des couples de réactivités (III, IV), (V, VI) et (VII, VIII) montre que la combinaison des effets + M et – I de l'halogène est réalisée d'une manière similaire dans les deux milieux. La prédominance de l'effet – I lorsque l'halogène est en *méta* du site réactionnel est à l'origine d'une désactivation importante (comparer IV avec VI et VIII). La décroissance de l'effet + M dans l'ordre fluor, chlore, brome est plus accentuée dans SO₂ (courbe II) que dans l'eau (courbe I). Il est probable que la complexation de l'halogène par le solvant rende la transmission de cet effet en position *para* plus difficile lorsque la taille de l'halogène croît.

Influence de la conjugaison sur la sélectivité. Les structures des anisoles étudiés sont décrites à l'aide des facteurs structuraux de Brown [13] [14]. La corrélation unique $\log k_g^n = f(\Sigma\sigma^+)$, de pente $\rho^+ = -10,51$, traduit globalement que le groupement méthoxy ne provoque pas la saturation complète du système électronique par interaction de résonance, à cause de la solvation au niveau des électrons *p*

Tableau 2. Réactivités relatives, rapportées à l'anisole, des méthoxybenzènes monosubstitués

	$(k_g^{(o,p)})_{rel}$	$(k_g^o)_{rel}$	$(k_g^o)_{rel}$
H	100	100	100
Me-2	850	–	850
Me-4	4	716	–
MeO-4	1,5	134	–
F-3	2,4	311	1,5
Cl-3	0,4	9,8	0,4
Br-3	0,3	1,3	0,3
Br-2	0,04	–	0,04
Cl-2	0,03	–	0,03
F-4	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	–
Br-4	$9 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	–
Cl-4	$8 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	–

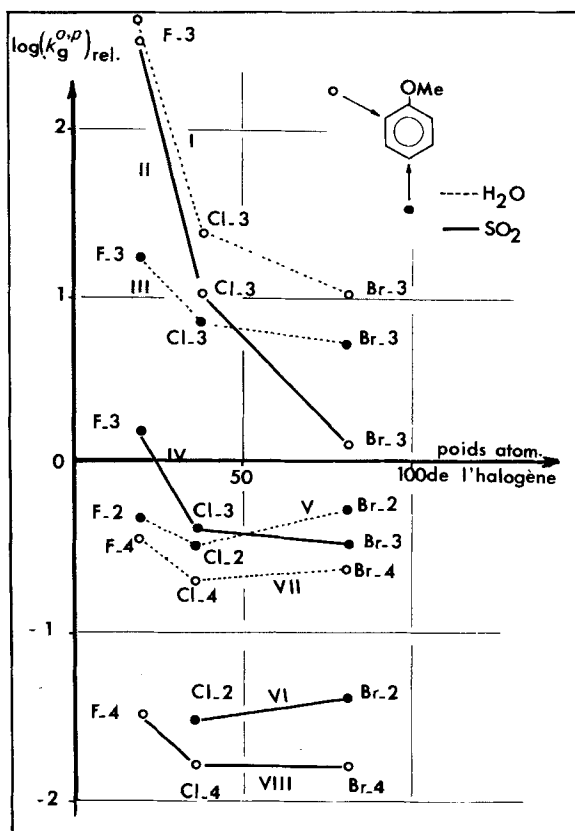


Fig. 2. Variations, en fonction de la nature de l'halogène, des réactivités dans H_2O et SO_2 liquide

de l'atome d'oxygène [1]. Celle-ci est facilitée par la formation de complexes de transfert de charge, analogues à ceux décrits par Mulliken [15]: l'orbitale atomique vide de l'atome de soufre jouant le rôle d'accepteur et celle de l'atome d'oxygène contenant le doublet celui de donneur [16].

Les anisoles réagissant en *ortho* du groupement méthoxy et ceux réagissant en *para*, vérifient les relations linéaires respectives:

$$\log k_g^o = -9,70 \Sigma \sigma^+ - 6,20$$

(coefficient de corrélation 0,993)

$$\log k_g^p = -8,86 \Sigma \sigma^+ - 3,91$$

(coefficient de corrélation 0,992)

dont les droites représentatives sont réunies dans la Figure 3.

Dans les deux cas, on remarque qu'aucun point représentatif ne présente d'écart important aux corrélations. La sélectivité observée pour les anisoles réagissant en *ortho* ($\rho^+ = -9,70$) est supérieure à celle des anisoles réagissant en *para* ($\rho^+ = -8,86$)

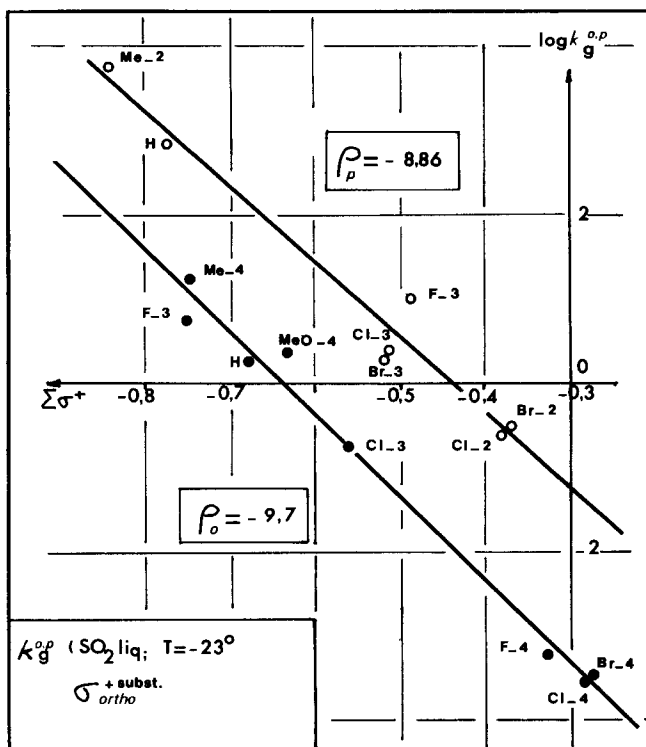


Fig. 3. Bromation des anisoles substitués: corrélations paramétriques réactivité/structure

et les réactivités à l'origine correspondantes sont très différentes ($-6,2$ et $-3,9$ respectivement). Deux raisons peuvent être envisagées pour expliquer ces résultats.

a) Les interactions de résonance sont différentes suivant que le substituant est en position *ortho* ou *para*. La comparaison des corrélations de la Figure 3 indique que la conjugaison est plus efficace lorsque le substituant est en *ortho* ($\rho_p^+ = -8,86$). La projection de Newman du méthyl-4-anisole montre que la conformation la plus stable est celle dans laquelle l'orbitale $2p_z$ de l'atome de carbone nucléaire est conjuguée avec une des deux orbitales sp^3 de l'atome d'oxygène (Fig. 4). L'approche d'une molécule de solvant se fait, pour des raisons stériques, au-dessus du plan du cycle et dans l'axe de cette orbitale sp^3 . La coordination qui en résulte diminue le recouvrement avec l'orbitale $2p_z$, et par suite la stabilité de l'état de transition. La conjugaison étant inhibée, une meilleure solvation abaisserait l'énergie du système: pour cela on peut envisager une rotation d'un angle voisin de 30° autour de la liaison C–O de telle façon que la deuxième orbitale sp^3 de l'oxygène se rapproche du plan de cycle (Fig. 5). Cependant, si le substituant CH_3 est porté par l'atome C(2), comme dans le méthyl-2-anisole, la rotation est gênée et la conjugaison plus importante: la contribution du méthyle (effet +I) sur la réactivité sera moindre que dans le cas du méthyl-4-anisole.

b) La constante σ_{OMe}^+ ne traduit pas d'une manière satisfaisante l'interaction du méthoxy avec le site réactionnel *ortho* ou *para*. La solvation, responsable de la

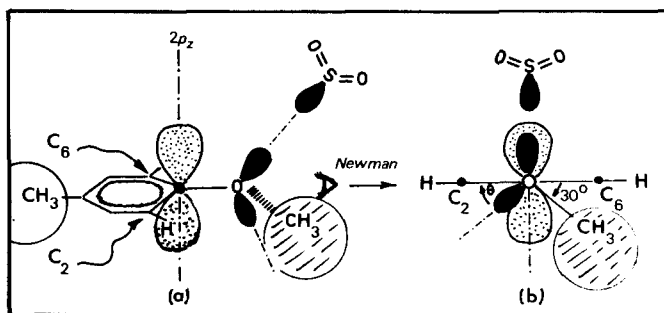


Fig. 4. Représentation perspective (a) et projection de Newman (b) du Me-4 anisole

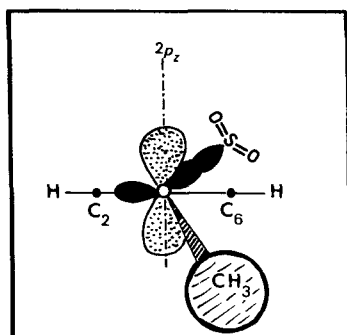
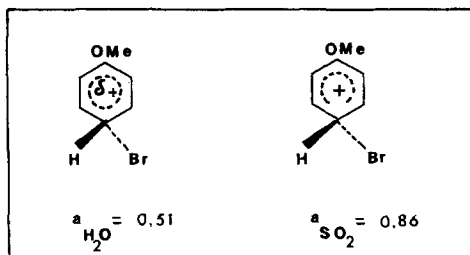


Fig. 5. Projection de Newman obtenue à partir de la Figure 4b, par rotation autour de la liaison C–O

modification des formes de résonance et de l'encombrement stérique, entraîne une variation de la valeur de σ . Une observation analogue a été mentionnée par *Jaffe* qui indique, à partir de relations réactivité-structure, que la constante σ du substituant OH varie pour une même réaction avec la composition du mélange réactionnel [17].

Charge de l'état de transition. La linéarité existant entre $\log k_g^n$ et $\Sigma\sigma^+$ est généralement interprétée comme une pseudo-additivité des effets de substituants. Cependant la vérification de ce principe constatée ici ne peut être étendue à l'ensemble des anisoles monosubstitués car le nombre de composés considérés est limité et les facteurs de vitesse partiels des substituants fluor, chlore et brome ne sont pas connus dans SO_2 liquide. Ces deux remarques faites, nous comparons, à partir des réactivités localisées $(k)_{\text{loc}}$ des sites réactionnels, les taux d'additivité dans l'eau et dans SO_2 liquide des anisoles qui présentent un effet activant (*Tabl. 1*); $(k)_{\text{loc}}$ étant définie [18] par le rapport de la constante de vitesse de bromation d'un méthoxybenzène $k_g^{(o,p)}$ à celle d'un sommet du benzène ($k_g^{(o,p)} = 9,6 \cdot 10^{-7} \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) [1]. Les corrélations paramétriques qui relient les valeurs $\log(k)_{\text{loc}}^{\text{calc}}$, calculées à partir des facteurs de vitesse partiels des substituants Me et OMe dans SO_2 liquide [1], aux valeurs expérimentales $\log(k)_{\text{loc}}^{\text{exp}}$ sont des droites de pentes $a_o = 0,86$ et $a_p = 1,14$ voisines de la droite d'additivité ($a = 1$). D'après *Dubois et al.*,

la pente de ces droites, sensible à la nature du solvant, mesure l'intensité des interactions entre R et OCH₃ et constitue une évaluation de la charge développée dans l'état de transition [18] [19]. Ainsi dans SO₂ liquide, la réaction de bromation présenterait un état de transition fortement chargé, donc très éloigné de l'état initial, et de structure différente de celui développé dans l'eau (a_{H₂O} = 0,51).



A un tel état de transition qui comporte moins de degrés de liberté que l'état initial, à cause de la solvation, doit être associée une valeur très négative de l'entropie d'activation. A partir de la courbe $\log k_g^{(o,p)} - \log T = f(1/T)$, tracée pour quatre valeurs de T (Tabl. 3, Fig. 6), la variation d'entropie calculée pour l'anisole est $\Delta S^\ddagger = -25$ u.e. Celle-ci est moins importante que pour les triméthyl-1,3,5 ($\Delta S^\ddagger = -54$ u.e.) et tétraméthyl-1,2,3,5 ($\Delta S^\ddagger = -53$ u.e.) benzènes [1], pour lesquels la charge développée serait donc plus proche de l'unité.

Tableau 3. Effet de la température sur la constante de vitesse de bromation de l'anisole

(M)		T (°C)	$k_g^{(o,p)}$ (M ⁻¹ · min ⁻¹)	ΔH^\ddagger (K · J · mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (u.e.)
1,8 · 10 ⁻²		-23	670	-31,8 ± 2	-25,4 ± 10
1,91 · 10 ⁻²		-33	175		
1,82 · 10 ⁻²		-41	108		
1,80 · 10 ⁻²		-52	85		

SO₂ liq.; N⁺(CH₃)₄Br⁻ 0,2M.

Cette hypothèse a été vérifiée avec deux séries de travaux: d'après *Brown*, l'existence pour les méthylbenzènes d'une corrélation linéaire entre les réactivités relatives et les constantes de basicité de leurs complexes σ formés avec le mélange HF + BF₃, suggère une similitude entre l'état de transition et la structure du complexe σ [20–22]; en outre, *Dubois et al.* ont montré que la pente permettait d'évaluer l'importance de la charge développée dans l'état de transition de l'étape lente [23].

Établie à partir de nos valeurs expérimentales, la corrélation $\log k_g^s = f(\log K_\sigma)$, dans laquelle k_g^s est la constante de vitesse de bromation en une position et K_σ la constante d'équilibre des complexes σ (PMB – HF + BF₃) [24], est une droite de pente 0,98 (coefficient de corrélation de 0,984). Ce résultat confirme l'existence

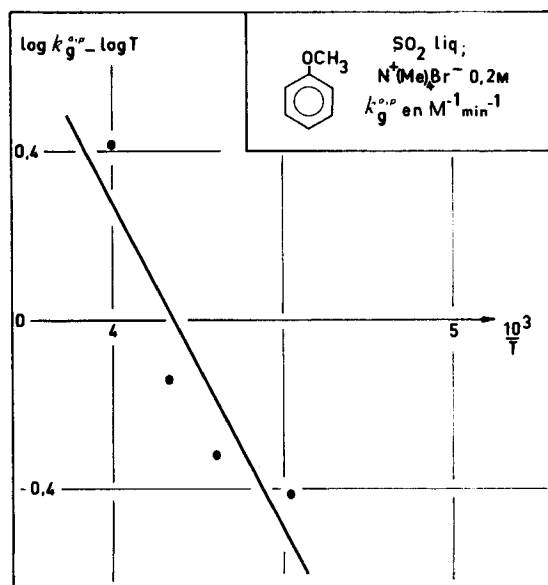


Fig. 6. Variations de $\log k_g^{(o,p)}$ en fonction de la température

dans SO_2 liquide d'états de transition très solvatés sur lesquels se développe une charge positive élevée.

Conclusion. – La grande sélectivité présentée par la réaction de bromation aromatique des anisoles dans l'anhydride sulfureux liquide, est attribuée d'une part, à l'influence prépondérante du solvant qui défavorise les interactions de résonance et exalte indirectement la contribution des substituants sur la réactivité, d'autre part à l'apparition dans l'état de transition d'une charge positive élevée sur le centre réactionnel, qui accroît la sensibilité de la réaction aux effets de structure. La valeur très négative de l'entropie d'activation calculée pour l'anisole semble indiquer une plus grande réorganisation dans l'état de transition de l'étape déterminante.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. Castellonèse & P. Villa, Bull. Soc. Chim. Fr. I 1981, 42.
- [2] L. M. Stock & H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc. 82, 1942 (1960).
- [3] G. Baddeley, N. H. Smith & M. A. Vickers, J. Chem. Soc. 1956, 2455.
- [4] S. Branch & B. Jones, Research correspondance 5, 334 (1952).
- [5] P. B. D. de la Mare, O. M. H. el Dusouqui, J. G. Tillett & M. Zeltner, J. Chem. Soc. 1964, 5306.
- [6] J. E. Dubois & J. J. Aaron, J. Chim. Phys. 66, 1109 (1969).
- [7] R. P. Bell & D. J. Rawlinson, J. Chem. Soc. 63 (1961).
- [8] P. Castellonèse & P. Villa, Bull. Soc. Chim. Fr. I 1982, 169.
- [9] J. J. Aaron & J. E. Dubois, Bull. Soc. Chim. Fr. 1971, 604.
- [10] L. M. Stock & H. C. Brown, 'Advances in Physical Organic Chemistry', édité par V. Gold, Academic Press, Londres 1963.

- [11] *G. Illuminati & G. Marino*, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 4975 (1956).
- [12] *A. Ault*, *J. Chem. Educ.* **43**, 329 (1966).
- [13] *C. W. McGary, Y. Okamoto & H. C. Brown*, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3037 (1955).
- [14] *H. C. Brown & Y. Okamoto*, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 1913 (1957).
- [15] *R. S. Mulliken*, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 811 (1952).
- [16] *S. S. Berestova, A. I. Serebryanskaya, N. N. Shapet'ko & A. I. Shatenshtein*, *Zh. Obsh. Khim.* **45**, 1133 (1975).
- [17] *H. H. Jaffe*, *Chem. Rev.* **53**, 191 (1953).
- [18] *J. E. Dubois & J. J. Aaron*, *J. Chim. Phys.* **66**, 1117, 1122 (1969).
- [19] *J. E. Leffler & E. Grunwald*, 'Rates and Equilibria of Organic Reactions', *J. Wiley & Sons*, New York, 177, 1963.
- [20] *H. C. Brown & L. M. Stock*, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 1421 (1957).
- [21] *H. C. Brown & L. M. Stock*, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 5175 (1957).
- [22] *H. C. Brown & L. M. Stock*, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 5615 (1959).
- [23] *F. Rothenberg, P. Alcais & J. E. Dubois*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 592.
- [24] *H. H. Perkampus*, 'Advances in Physical Organic Chemistry', édité par V. Gold, Academic Press, Londres **4**, 264 (1966).