

Received: December 4, 1981

SYNTHESE ET REACTIVITE D'ORGANOMETALLIQUES PERFLUORES.  
VII [1] REACTIVITE COMPAREE DE DERIVES PERFLUOROALKYLES SATURES ET INSATURES  
DE L'ETAIN ET DU MERCURE VIS-A-VIS D'ELECTROPHILES.

Patrice MOREAU, Nezha REDWANE et Jean-Pierre ZISSIS.

Laboratoire de Chimie Organique, E.R.A. N° 555, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place E. Bataillon, 34060 Montpellier Cédex (FRANCE)

#### SUMMARY

The reactivity of some derivatives of perfluorooctenyl-tin, perfluorooctenyl-mercury and perfluorooctyl-mercury towards protic acids, especially hydrogen chloride, is studied.

The easy cleavage of the tin -  $sp^2$  carbon bond is pointed out, and used to study possibilities of transferring the perfluorooctenyl radical on mercury, upon reaction with mercuric salts.

The mercury-perfluoroalkyl radical bond is shown to be, on the contrary, very resistant to an electrophilic attack.

These results are compared to those concerning the hydrocarbon analogs, and an interpretation, related to the electronic density on the carbon atom bound to the metallic atom, is given.

#### RESUME

La réactivité de dérivés du perfluorooctényl-étain, du perfluorooctényl-mercure et du perfluorooctyl-mercure vis-à-vis d'acides protoniques, spécialement l'acide chlorhydrique, a été étudiée.

La coupure facile de la liaison étain - C  $sp^2$  a été mise en évidence, et utilisée pour étudier les possibilités de transfert du radical perfluorooctényl sur le mercure, par simple réaction de sels mercuriques.

La liaison mercure - radical perfluoroalkyle est, par contre, totalement inactive vis-à-vis d'une attaque électrophile.

Ces résultats sont comparés à ceux concernant les analogues hydrocarbonés, et une interprétation, reliée à la densité électronique de l'atome de carbone lié à l'atome de métal, est proposée.

#### INTRODUCTION

Les organomercuriques  $R_2Hg$  et  $RHgX$  constituent des modèles de choix pour l'étude des mécanismes des réactions de substitution électrophile au niveau d'un atome de carbone saturé [2]. De nombreuses études, tant cinétiques que

stéréochimiques, des réactions de ces organométalliques vis-à-vis des acides protiques ou des sels mercuriques  $\text{HgX}_2$  [3 à 10] ont, en effet, permis de mettre en évidence l'intervention d'au moins trois mécanismes distincts dans ce type de réactions [10b].

Une revue récente [11] est consacrée aux aspects de la chimie de ces organomercuriques.

Si l'on excepte quelques réactions à partir du bis(pentafluorophenyl)mercure  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Hg}$  [12] et l'étude de la réaction d'échange entre  $\text{CF}_3\text{HgX}$  et le dibenzylmercure [13], très peu d'études ont été effectuées quant à des réactions analogues sur les dérivés perfluoroalkylés  $(\text{R}_F)_2\text{Hg}$  ou  $\text{R}_F\text{HgX}$  ( $\text{R}_F = \text{CF}_3$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5$ ), alors que ces composés sont connus depuis quelques années [14].

Par contre, l'étude de l'action des acides protoniques et de divers électrophiles vis-à-vis de composés de l'étain, contenant un groupement perfluoroalkyle ( $\text{CF}_3$  ou  $\text{C}_2\text{F}_5$ ) ou un groupement perfluorovinyle ( $\text{CF}_2=\text{CF}$ ) lié au métal [15, 16, 17], a permis de déterminer une séquence de la disponibilité de la liaison Sn - radical organique vis-à-vis des réactifs électrophiles.

Il a été montré, en particulier, que le radical perfluorovinyle  $\text{CF}_2=\text{CF}$  était encore plus sensible à une attaque électrophile que le radical vinyle  $\text{CH}_2=\text{CH}$  lui-même [16, 17]. Cette propriété a été utilisée dans des réactions ultérieures de transméallation, plus spécialement pour la synthèse du perfluorovinylolithium [17b].

Ces derniers résultats, liés à la relative facilité de clivage des composés organiques de l'étain en général [18] n'ont cependant pas été développés ultérieurement.

L'obtention récente, dans notre laboratoire, de nouveaux organomercuriques perfluoroalkylés à chaîne longue  $(\text{R}_F)_2\text{Hg}$  et  $\text{R}_F\text{HgY}$  d'une part [19], et de dérivés analogues insaturés de l'étain et du mercure d'autre part [1], nous a conduit à envisager l'étude des réactions de ces nouveaux organométalliques vis-à-vis respectivement de HCl anhydre et de quelques sels mercuriques. Cette étude a été guidée par un double objectif : d'une part, étendre le domaine de réactivité des composés organiques de l'étain et du mercure, d'autre part utiliser les propriétés de ces composés pour la préparation éventuelle d'autres organométalliques perfluoroalkylés par réaction de transméallation.

Nous présentons et discutons, dans le présent mémoire, les résultats concernant les possibilités de réactions de transméallation à partir de dérivés du perfluorooctényl-étain ainsi que ceux relatifs à la réactivité comparée d'un certain nombre de dérivés des perfluorooctyl et perfluoroocténylmercure vis-à-vis de l'acide chlorhydrique gazeux et de sels mercuriques.

## RESULTATS

Réactivité des dérivés du perfluorooctényl-étain vis-à-vis de HCl anhydre ; accès aux réactions de transmétallation.

L'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur les dérivés du perfluorooctényl-étain précédemment synthétisés [1] conduit, dans différents solvants, à la formation exclusive de l'hydro-1 perfluorooctène-1  $C_6F_{13}-CF=CF-H$ .

Le tableau I donne, à titre d'exemple, les résultats obtenus à partir du tributyl(perfluorooctényl) étain.

TABLEAU I

Action de HCl gazeux sur le tributyl(perfluorooctényl)étain.



SOLVANT	$\Theta$ en $^{\circ}C$	t en hrs	% * de $R_F-CF=CF-H$
Ether	37	24	40
Dioxanne	70	5	30
Diox./DMSO 80/20	70	2	50
	40	15	95
Diox./DMSO 50/50	25	0,5	100

\* représente effectivement le pourcentage de dérivé de l'étain transformé en  $C_6F_{13}-CF=CF-H$  au bout du temps t, à la température étudiée.

Ce premier résultat indique donc que, quel que soit le solvant utilisé, le groupement perfluorooctényle  $C_6F_{13}-CF=CF$  est, comme le groupement perfluorovinyle [17], sensible à une attaque électrophile. Néanmoins, l'utilisation d'un solvant à forte constante diélectrique et à pouvoir solvatant suffisamment élevé, tel que le diméthylsulfoxyde, est nécessaire pour que la réaction soit totale et rapide. On peut remarquer que, dans les conditions utilisées, le mélange DMSO/dioxanne en proportions relatives 50/50 s'est avéré le meilleur solvant pour ce type de réactions.

Nous avons alors utilisé cette facilité de rupture, vis-à-vis des électrophiles, de la liaison étain-carbone  $sp^2$  lié à une chaîne perfluoroalkyle pour étudier les possibilités de transfert du radical perfluorooctényle sur un autre métal.

Les résultats obtenus à partir de l'action d'un certain nombre de sels mercuriques sur le tributyl (perfluorooctényl)étain sont rassemblés dans le tableau II. Pour les raisons évoquées ci-dessus, seul le mélange DMSO/dioxanne 50/50 a été utilisé dans cette étude, la présence du diméthylsulfoxyde présentant, en outre, l'avantage d'une solubilisation aisée des sels mercuriques.

TABLEAU II

Action des sels mercuriques  $HgY_2$  sur le tributyl(perfluorooctényl) étain dans le DMSO/ dioxanne 1/1.



Y	Conditions		$C_6F_{13}-CF=CF-Hg-Y$	
	$\theta$ en $^{\circ}C$	t en hrs	F ou (Eb) $^{\circ}C$	Rdt. %
Br	60	8	81	60
Cl	60	8	73	65
NO <sub>3</sub>	60	5	71	75
	30	12		80
OCOCH <sub>3</sub>	60	4	72	80
OCOCF <sub>3</sub>	30	0,5	(73 20 mm)	85

Cette réaction conduit donc aux dérivés du perfluorooctényl-mercure correspondants, identifiés sans ambiguïté par référence aux composés précédemment synthétisés par voie magnésienne [1]; elle présente un intérêt évident sur le plan préparatif.

Il faut noter toutefois que ces composés ne peuvent être isolés que si la température du milieu réactionnel n'excède pas 60°. En effet, un chauffage prolongé, jusqu'à 80° par exemple, entraîne la transformation progressive de l'organomercurique substitué  $C_6F_{13}-CF=CF-Hg-Y$  en dérivé symétrique  $(C_6F_{13}-CF=CF)_2Hg$ . La durée de cette réaction de dismutation, qui est suivie par évolution des signaux des fluors oléfiniques en RMN du  $^{19}F$ , dépend de la nature de Y.

Comparativement à certains résultats obtenus en série hydrogénée [20], il faut noter que la configuration trans du tributyl(perfluorooctényl)étain de départ est conservée dans les organomercuriques obtenus (constante de couplage  $J(F_a, F_b)$  de l'ordre de 120 Hz) ; une telle réaction de transmétallation au niveau d'organométalliques perfluorooléfiniques s'effectue donc avec rétention de configuration.

Alors qu'il a été montré que les groupements perfluoroalkylés ( $R_F = CF_3, C_2F_5$ ) liés à l'étain résistent à l'action des acides protiques [16a, 21], il apparaît donc que les groupements perfluoroalcényles  $R_F-CF=CF$  sont, par contre facilement transférés à partir de l'étain par une attaque électrophile.

Avant de pouvoir généraliser ce type de réactions, il nous a paru intéressant de vérifier si une telle disponibilité de la liaison métal-carbone se retrouvait dans les analogues du mercure, non seulement ceux à chaîne perfluoroalkylée insaturée [1], mais aussi ceux à chaîne saturée [19].

*Action de HCl anhydre sur les dérivés des perfluorooctyl- et perfluorooctényl-mercure.*

Les résultats relatifs à l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur un certain nombre de dérivés des perfluorooctyl et perfluorooctényl-mercure, en solution dans le DMSO/dioxanne 50/50, sont indiqués dans le tableau III.

Des résultats exposés ci-dessus, les points essentiels suivants, purement qualitatifs, peuvent être dégagés :

- la liaison mercure - radical perfluoroalkyle est totalement inactive vis-à-vis de HCl, que ce soit dans les bis(perfluoroalkyl)mercure  $R_F-Hg-R'_F$  (réactions 1 et 2) ou dans les mercuriques mixtes  $R_F-Hg-R_H$  (réactions 3 et 4) ; la longueur de la chaîne  $R_F$  n'a pas d'influence sur cette absence de réactivité ;

- l'action de HCl sur les dérivés mixtes  $R_F-Hg-R_H$  (réactions 3 et 4) conduit à la coupure de la liaison mercure-carbone lié au radical hydrogéné ; cette rupture semble d'ailleurs plus facile, dans les conditions utilisées, pour une liaison mercure-radical aryle (réaction 4) que pour une liaison mercure-radical alkyle (réaction 3). Ce dernier point est en accord avec les données de la littérature relatives à l'action des électrophiles vis-à-vis des dialkyl-mercures [3c, 7c] ;

TABLEAU III

Réaction d'organomercuriques perfluoroalkylés avec HCl anhydre en milieu

DMSO/dioxanne 1/1.

$C_8F_{17}-Hg-C_8F_{17}$	+ HCl	$\xrightarrow[ou\ 120^\circ, 48\ hrs]{65^\circ, 7\ jours}$	pas de réaction	<u>1</u>
$C_8F_{17}-Hg-C_4F_9$	+ HCl	$\xrightarrow[""]{}$	pas de réaction	<u>2</u>
$C_8F_{17}-Hg-C_2H_5$	+ HCl	$\xrightarrow[ou\ 65^\circ, 1\ hr.]{40^\circ, 3\ hrs}$	$C_8F_{17}-Hg-Cl + C_2H_6$	<u>3</u>
$C_8F_{17}-Hg-C_6H_5$	+ HCl	$\xrightarrow{40^\circ, 1\ hr.}$	$C_3F_{17}-Hg-Cl + C_6H_6$	<u>4</u>
$C_8F_{17}-Hg-CF=CF-C_6F_{13}$	+ HCl	$\xrightarrow{40^\circ, 1\ hr.}$	$C_8F_{17}-Hg-Cl + C_6F_{13}-CF=CF-H$	<u>5</u>
$(C_6F_{13}-CF=CF)_2Hg$	+ 2HCl	$\xrightarrow[ou\ 65^\circ, 6\ hrs.]{20^\circ, 4\ jours}$	$2C_6F_{13}-CF=CF-H + HgCl_2$	<u>6</u>
$C_6F_{13}-CF=CF-Hg-C_6H_5$	+ HCl	$\xrightarrow{20^\circ, 3\ hrs.}$	$\left\{ \begin{array}{l} C_6F_{13}-CF=CF-H + C_6H_5-HgCl \\ + \\ C_6F_{13}-CF=CF-Hg-Cl + C_6H_6 \end{array} \right.$	<u>7</u>
$C_6F_{13}-CF=CF-Hg-C_2H_5$	+ HCl	$\xrightarrow{20^\circ, 30'}$	$C_6F_{13}-CF=CF-H + C_2H_5-Hg-Cl$	<u>8</u>

- la liaison mercure-radical perfluoroalcényle est par contre très aisément clivée par HCl (réactions 5 à 8). Cette liaison possède une réactivité nettement supérieure non seulement à la liaison mercure-radical perfluoroalkyle (réaction 5), mais aussi à la liaison mercure-radical alkyle (réaction 8). Par contre, le résultat de la réaction 7 montre qu'il existe une compétition quant à la réactivité des liaisons mercure-radical perfluoroalcényle et mercure-radical aryle, puisque ces deux liaisons sont simultanément rompues par l'attaque de HCl. Une telle compétition a déjà été observée au niveau de dérivés du trifluorovinylmercure [22], et surtout au niveau de ceux de l'étai [16,17].

Action des sels mercuriques sur les alkyl et aryl (perfluoroalkyl)mercure.

La deuxième constatation rapportée ci-dessus, relative à l'action de HCl sur les organomercuriques mixtes  $R_F\text{-Hg-R}_H$ , nous a conduits à envisager l'étude de la réactivité de ces derniers composés vis-à-vis des sels mercuriques  $HgY_2$ , avec comme premier objectif une synthèse des organomercuriques  $R_F\text{-Hg-Y}$ , améliorée par rapport à celle précédemment décrite [19].

Le tableau IV indique les conditions expérimentales et la nature des produits obtenus dans la réaction des sels mercuriques sur respectivement l'éthyl et le phényl(perfluorooctyl)mercure, dans le DMSO/dioxanne utilisé comme solvant.

La réactivité des sels mercuriques  $HgY_2$  vis-à-vis des organomercuriques étudiés varie en fonction de Y, selon :

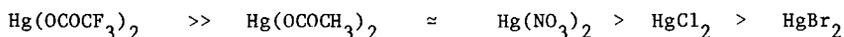
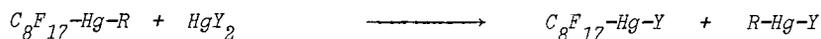


TABLEAU IV

Action des sels mercuriques  $HgY_2$  sur l'éthyl et le phényl-(perfluorooctyl)mercure dans le DMSO/dioxanne 1/1.



Y	C o n d i t i o n s			$C_8F_{17}\text{-Hg-Y}$		
	$\theta^\circ C$	t en hrs.		pt. fusion* °C	Rdt. %**	
		R=C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	R=C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		R=C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	R=C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
Br	80	7	3	151	70	60
Cl	80	4	1	147	85	75
NO <sub>3</sub>	25	1	1	138	70	70
OCOCH <sub>3</sub>	25	1	0,5	90	75	65
OCOCF <sub>3</sub>	25	0,1	0,1	68	85	80

\* sublimation ou recristallisation dans  $CCl_4$ .

\*\* rendements donnés, par rapport à  $C_8F_{17}\text{-Hg-R}$ , après purification.

Bien que des études cinétiques détaillées n'aient pas été effectuées, cette séquence est analogue à celle rapportée par DESSY et Coll. [8] relativement à l'action de quelques uns de ces sels sur les dialkylmercures. Cette séquence, peut être reliée au caractère ionique de la liaison Hg-Y dans le sel  $\text{HgY}_2$ .

Par ailleurs, compte-tenu des rendements élevés obtenus, cette réaction peut constituer une voie d'accès aux organomercuriques perfluorés mixtes  $\text{R}_F\text{-Hg-Y}$  bien plus abordable que la voie magnésienne directe [19].

#### INTERPRETATION ET DISCUSSION.

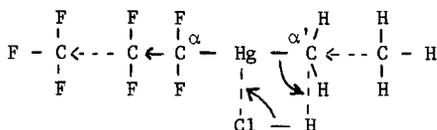
L'ensemble des résultats exposés ci-dessus fait ressortir tout d'abord une analogie entre la réactivité, vis-à-vis de HCl en particulier et des réactifs électrophiles en général, des dérivés perfluoroalkylés du mercure et celle des dérivés correspondants de l'étain. Dans ces organométalliques en effet, alors que la liaison métal-carbone  $\text{sp}^2$  est très sensible à l'action des électrophiles, la liaison métal-carbone  $\text{sp}^3$  est par contre résistante à toute attaque électrophile. Ce dernier résultat semble, à priori, surprenant.

Or, dans une étude de l'action de HCl sur les alkyl-aryl mercures [7] DESSY et Coll. relie la facilité de rupture d'un radical organique lié au mercure à la densité électronique de l'atome de carbone porté par le métal.

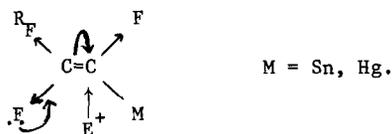
Les résultats que nous obtenons en série perfluoroalkylée indiquent que la densité électronique de l'atome de carbone d'un groupement perfluoroalkyle  $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$  lié à un atome de mercure (ou d'étain) est considérablement réduite par rapport à tout autre groupement, puisque la liaison  $\text{R}_F\text{-M}$  est totalement inactive vis-à-vis des électrophiles.

L'électronégativité des groupements perfluoroalkyles [23] ne peut rendre compte d'un tel résultat. Par contre, dans un organomercurique mixte du type  $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{-Hg-C}_n\text{H}_{2n+1}$ , on peut admettre que, du seul fait de l'effet inductif, l'atome de carbone  $\alpha$  du radical perfluoroalkyle est moins riche en électrons que l'atome de carbone correspondant du radical alkyle, puisque l'attaque électrophile se fait au niveau de ce dernier.

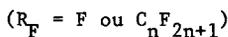
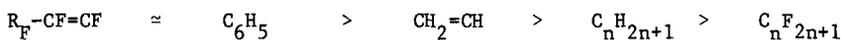
Sans augurer du mécanisme réel de la réaction de substitution électrophile, ceci laisse donc supposer que l'atome de métal constitue un écran à la transmission de l'effet inductif. Par exemple, un mécanisme à quatre centres, représentatif d'une attaque concertée de l'électrophile et du nucléophile, pourrait se représenter par le schéma suivant :



Les résultats obtenus à partir des dérivés du perfluorooctényl-étain et du perfluorooctényl-mercure confirment l'importance de cette notion de densité électronique de l'atome de carbone lié au métal. En effet, la plus grande électronégativité du carbone  $sp^2$  et la présence d'une orbitale  $p_\pi$  peuvent suffire pour expliquer l'attaque électrophile sur ce carbone ; de plus l'effet "donneur" d'électrons d'un atome de fluor oléfinique [24] vient renforcer le caractère négatif de cet atome de carbone.



Compte-tenu de ces résultats, il est alors possible de généraliser la séquence de réactivité de la liaison métal-radical organique (M = Sn, Hg) vis-à-vis des réactifs électrophiles, séquence partiellement déterminée dans le cas des dérivés de l'étain [16] :



## PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil VARIAN T60 (proton à 60 MHz, fluor à 56,4 MHz) ou sur un appareil VARIAN EM390 (84,7 MHz).

Les spectres de masse ont été obtenus au moyen d'un appareil JEOL JMS D100 (courant d'ionisation 100A, énergie d'ionisation 70eV). Les spectres infra-rouges ont été enregistrés sur un spectromètre PERKIN-ELMER 225 ou 257.

Les organométalliques perfluoroalkylés étudiés ont été synthétisés par les méthodes précédemment décrites [1, 19].

*Processus général des réactions des organométalliques perfluoroalkylés, en solvant DMSO/dioxanne 1/1.*

*a vis-à-vis de HCl anhydre.*

Cette étude a été effectuée de deux façons différentes :

- soit par dégagement direct d'acide chlorhydrique gazeux dans une solution de 5 mmoles de l'organométallique dans 10 cm<sup>3</sup> du mélange de solvants DMSO/dioxanne 1/1,

- soit par action de 5 cm<sup>3</sup> d'une solution fraîchement préparée de HCl dans le dioxanne sur 5 mmoles de l'organométallique initialement dissous dans 5 cm<sup>3</sup> de DMSO anhydre. (une solution préparée par dégagement rapide de HCl pendant 5 minutes dans 40 cm<sup>3</sup> de dioxanne constitue une solution environ 0,25 N en HCl).

*b vis-à-vis des sels mercuriques HgY<sub>2</sub>*

A 5 mmoles de sel mercurique HgY<sub>2</sub> dissous dans 5 cm<sup>3</sup> de DMSO/dioxanne 1/1, on ajoute goutte à goutte une solution identique de 5 mmoles de l'organométallique perfluoroalkylé.

Quelle que soit la réaction étudiée, le milieu réactionnel est agité aux températures indiquées dans les tableaux présentés ci-dessus. L'évolution de la réaction est suivie par résonance magnétique nucléaire, par prélèvements à intervalles de temps réguliers, à partir des signaux caractéristiques des fluors oléfiniques F<sub>a</sub> et F<sub>b</sub> de chacun des produits de départ et d'arrivée. Cette technique ne constitue cependant pas une étude cinétique.

Lorsque la réaction est terminée, le milieu réactionnel est traité par lavage à l'eau et extraction à l'éther. Après séchage sur SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub> de la phase organique, le solvant est évaporé ; le produit brut de la réaction est analysé (RMN du <sup>19</sup>F), puis purifié selon les techniques usuelles (distillation ou recristallisation).

Les produits de réactions ont été identifiés par leurs caractéristiques spectrales décrites précédemment [1, 19] . La nature et les rendements de ces produits sont indiqués dans les tableaux I à IV.

## CONCLUSION

L'étude de la réactivité de l'acide chlorhydrique anhydre, en milieu dioxanne - diméthylsulfoxyde, vis-à-vis de dérivés respectivement du perfluorooctényl-étain, du perfluorooctényl-mercure et du perfluorooctyl-mercure, a permis de montrer que la liaison métal-carbone  $sp^3$  lié à une chaîne perfluoroalkylée est inactive vis-à-vis d'une attaque électrophile. La liaison métal-carbone  $sp^2$  est par contre très sensible à une telle attaque (métal = étain ou mercure). Dans ce dernier cas, une réaction de transfert du radical perfluorooctényle de l'étain sur le mercure a été effectuée, par réaction de divers sels mercuriques sur, par exemple, le tributyl(perfluorooctényl) étain.

L'évaluation "qualitative" de la densité électronique de l'atome de carbone lié à l'atome de métal permet de rendre compte des résultats obtenus.

Des études en cours, relatives à l'action d'autres sels métalliques sur les dérivés du perfluorooctényl-étain et sur les alkyl(perfluoroalkyl) mercures, devraient nous permettre de généraliser ces premiers résultats.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 Partie VI. : N.REDWANE, P.MOREAU et A.COMMEYRAS, J. Fluorine Chem., mémoire précédent
- 2 B.RICKRORN et F.R.JENSEN, Electrophilic Substitution of Organomercurials, McGraw Hill Book Comp., New-York, 1968
- 3 a/M.S.KHARASH et M.W.GRAFFLIN, J. Amer. Chem. Soc., 47, (1925), 1948 ;  
b/M.S.KHARASH et R.MARKER, J. Amer. Chem. Soc., 48, (1926), 3130 ;  
c/M.S.KHARASH et A.L.FLENNER, J. Amer. Chem. Soc., 54, (1932), 674
- 4 a/S.WINSTEIN, T.G.TRAYLOR et C.S.GARNER, J. Amer. Chem. Soc., 77, (1955), 3741  
b/S.WINSTEIN et T.G.TRAYLOR, J. Amer. Chem. Soc., 77, (1955), 3747
- 5 a/H.B.CHARMAN, E.D.HUGHES et C.K.INGOLD, J. Chem. Soc., (1959), 2523, 2530 ;  
b/M.B.CHARMAN, E.D.HUGHES, C.K.INGOLD et F.G.THORPE, J. Chem. Soc., (1961), 1121 ;  
c/E.D.HUGHES et F.C.VOLGER, J. Chem. Soc., (1961), 2359
- 6 a/F.R.JENSEN, L.D.WHIPPLE, D.K.WEDEGAERTNER et J.A.LANDGREBE, J. Amer. Chem. Soc., 82, (1960), 2466 ;  
b/F.R.JENSEN, J. Amer. Chem. Soc., 82, (1960), 2469
- 7 a/R.E.DESSY, G.F.REYNOLDS et J.Y. KIM, J. Amer. Chem. Soc., 81, (1959), 2583 ;  
b/R.E.DESSY et J.Y.KIM, J. Amer. Chem. Soc., 82, (1960), 686 ;  
c/R.E.DESSY et J.Y.KIM, J. Amer. Chem. Soc., 83, (1961), 1167
- 8 a/R.E.DESSY et Y.K.LEE, J. Amer. Chem. Soc., 82, (1960), 689 ;  
b/R.E.DESSY, Y.K.LEE et J.Y.KIM, J. Amer. Chem. Soc., 83, (1961), 1163
- 9 K.BRODERSEN et U.SCHLENKER, Chem. Ber., 94, (1961), 3304

- 10 a/O.A.REUTOV, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 72, (1960), 198 ;  
b/A.N.NESMEYANOV et O.A.REUTOV, *Tetrahedron*, 20, (1964), 2803
- 11 O.A.REUTOV, *Tetrahedron*, 34, (1978), 2827
- 12 a/R.D.CHAMBERS, G.E.COATES, J.G.LIVINGSTONE et W.K.R.MUSGRAVE, *J. Chem. Soc.* (1962), 4367 ;  
b/R.D.CHAMBERS et T.CHIVERS, *Organometal. Chem. Rev.*, 1, (1966), 279
- 13 V.S.PETROSYAN, S.M.SAKEMBAYEVA, V.I.BAKHMUTOV et O.A.REUTOV, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 209, (1973), 1117
- 14 a/H.J.EMELEUS et R.N.HASZELDINE, *J. Chem. Soc.*, (1949), 2948 ;  
b/H.J.EMELEUS et R.N.HASZELDINE, *J. Chem. Soc.*, (1949), 2953 ;  
c/H.J.EMELEUS et J.J.LAGOWSKI, *J. Chem. Soc.*, (1959), 1497
- 15 H.C.CLARK et C.J.WILLIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, (1960), 1888
- 16 a/H.D.KAESZ, J.R.PHILLIPS et F.G.A.STONE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, (1960) 6228 ;  
b/H.D.KAESZ, S.L.STAFFORD et F.G.A.STONE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, (1960), 6232
- 17 a/D.SEYFERTH, G.RAAB et K.A.BRANDLE, *J. Org. Chem.*, 26, (1961), 2934  
b/D.SEYFERTH, D.E.WELCH et G.RAAB, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, (1962), 4266
- 18 R.C.POLLER, *The Chemistry of Organotin Compounds*, Lagos Press Limited, (1970)
- 19 J.P.ZISSIS, P.MOREAU et A.COMMEYRAS, *J. Fluorine Chem.*, 19(1), 1981, 71
- 20 D.SEYFERTH et L.G.VAUGHAN, *J. Organometal. Chem.*, 5, (1966), 580
- 21 P.M.TREICHEL et F.G.A.STONE, *Chem. Ind.*, (1960), 837
- 22 a/R.N.STERLIN, V.G.LI et I.L.KNUNYANTS, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd Khim. Nauk*, (1959), 1506 ;  
b/I.L.KNUNYANTS, R.N.STERLIN et B.L.ISAEV, *Zh. Vses. Khim. im Mendel*, 15, (1970), 31
- 23 H.B.POWELL et J.J.LAGOWSLI, *J. Chem. Soc.*, (1965), 1392
- 24 R.D.CHAMBERS et R.H.MOBBS, *Adv. Fluorine Chem.*, 4, (1965), 50