

Received: November 9, 1983; accepted: February 23, 1984

THERMOLYSE DES HALOGENURES DE PERFLUOROALCANESULFONYLE

M. OUDRHIRI-HASSANI, D. BRUNEL, A. GERMAIN⁺ et A. COMMEYRAS

E.R.A. 555, laboratoire de chimie organique,
Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
Place E. Bataillon, 34060 Montpellier Cédex (France)

SUMMARY

Perfluoroalkanesulfonyl chlorides [R_FSO_2Cl ; $R_F = CF_3, C_2F_5, C_4F_9$], decompose thermally to give the corresponding perfluoroalkyl chlorides with evolution of SO_2 . The latter retards the reaction, but it is catalysed by copper which also inhibits the SO_2 effect. 2-methyl-2-nitrosopropane traps the perfluoroalkyl free radicals. In the presence of a perfluoroalkyl iodide [R'_FI ; $R'_F \neq R_F$], other products, R_FI and R_FCl , are obtained. A free radical chain-mechanism is then suggested.

On the other hand, perfluorobutanesulfonyl fluoride is very stable thermally.

RESUME

Les chlorures de perfluoroalcanesulfonyle [R_FSO_2Cl ; $R_F = CF_3, C_2F_5, C_4F_9$] se décomposent thermiquement pour conduire au chloroperfluoroalcane correspondant avec libération de SO_2 . Celui-ci freine la réaction, mais l'addition de cuivre la catalyse et inhibe l'action de SO_2 . Le méthyl-2, nitroso-2 propane piège les radicaux perfluoroalkyles. La présence d'un iodoperfluoroalcane R'_FI ($R'_F \neq R_F$), conduit à la formation d'autres produits: R_FI et R'_FCl . Un mécanisme radicalaire en chaîne est alors proposé.

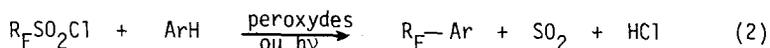
Par contre, le fluorure de perfluorobutanesulfonyle est thermiquement très stable.

INTRODUCTION

Dans le cadre de l'étude de la décomposition thermique des dérivés des acides perfluoroalcanes sulfoniques, nous avons déjà décrit le comportement des anhydrides $(R_FSO_2)_2O$ [1] et des peroxydes $(R_FSO_3)_2$ [2]. Nous présentons ici les résultats concernant la thermolyse de chlorures et fluorures de perfluoroalcanesulfonyle. Ces composés sont très disponibles car ce sont des intermédiaires dans la synthèse des acides, soit par fonctionnalisation chimique des iodoperfluoroalcanes [3], soit par électrofluoration [4]. Cependant, ils ont fait l'objet de peu de travaux concernant leur stabilité, et il nous importait de déterminer si leur thermolyse ne constituerait pas une source pratique de radicaux libres en milieu superacide [5].

I - DECOMPOSITION THERMIQUE DES CHLORURES DE PERFLUOROALCANE-SULFONYLE.

Il nous paraissait raisonnable de penser que les chlorures de perfluoroalcanesulfonyle puissent subir une scission homolytique. Il est effectivement décrit que, sous initiation radicalaire, les chlorures à longue chaîne peuvent provoquer la perfluoroalkylation d'oléfines [6] et de certains composés aromatiques [7], avec dégagement de SO_2 .



Nous décrivons ici la décomposition thermique des chlorures de sulfonyle possédant une chaîne perfluorée à 1,2 et 4 atomes de carbone.

Résultats

Le tableau I présente les principaux résultats obtenus en tubes scellés. La thermolyse des chlorures purs (exp. 1,2 et 3) conduit au chloro-1 perfluoroalcane correspondant et à SO_2 .



TABLEAU I .
Décomposition des chlorures de perfluoroalcanesulfonyle en tubes scellés

Exp.	Mélange réactionnel	Température (°C) de début de réaction a	Produits perfluorés formés (% molaire) en 24 h à 200°C
1	CF ₃ SO ₂ Cl pur	> 200	CF ₃ Cl < 0,5
2	C ₂ F ₅ SO ₂ Cl pur	100	C ₂ F ₅ Cl 27
3	C ₄ F ₉ SO ₂ Cl pur	140	C ₄ F ₉ Cl 75
4	C ₄ F ₉ Cl + SO ₂	pas de réaction à 150°C	
5	C ₂ F ₅ SO ₂ Cl + SO ₂	> 200	C ₂ F ₅ Cl < 0,5
6	C ₂ F ₅ SO ₂ Cl + CF ₃ SO ₃ H	150	C ₂ F ₅ Cl 42
7	CF ₃ SO ₂ Cl + Cu (métal)	100	CF ₃ Cl 100
8	C ₂ F ₅ SO ₂ Cl + Cu (métal)	60	C ₂ F ₅ Cl 100
9	C ₄ F ₉ SO ₂ Cl + I ₂	180	C ₄ F ₉ Cl 7, C ₄ F ₉ I 2
10	CF ₃ SO ₂ Cl + C ₄ F ₉ SO ₂ Cl	140	CF ₃ Cl 9 (11) ^b , C ₄ F ₉ Cl 7 (44 ^c)
11	CF ₃ SO ₂ Cl + nC ₄ F ₉ I	150	CF ₃ Cl 0, CF ₃ I 9,5, C ₄ F ₉ Cl 10
12	CF ₃ SO ₂ Cl + nC ₄ F ₉ I	150	CF ₃ Cl 8, CF ₃ I 3,5, C ₄ F ₉ Cl 3,5
13	C ₂ F ₅ SO ₂ Cl + nC ₄ F ₉ I	140	C ₂ F ₅ Cl < 0,5, C ₂ F ₅ I 16, C ₄ F ₉ Cl 17
14	C ₄ F ₉ SO ₂ Cl + CF ₃ I	150	C ₄ F ₉ Cl 20 (45 ^d); C ₄ F ₉ I 7 (10 ^d); CF ₃ Cl 7 (10 ^d)
15	C ₄ F ₉ Cl + C ₂ F ₅ I	pas de réaction à 200°C	

a Température (±5°C) pour laquelle un avancement réactionnel minimum de 2 % est observé en 24 h. b % de CF₃SO₂Cl ayant réagi. c % de C₄F₉SO₂Cl ayant réagi. d après décomposition totale de C₄F₉SO₂Cl (5 jours).

Si le chlorure de trifluorométhanesulfonyle (exp. 1) est très peu réactif, par contre le chlorure de pentafluoroéthanesulfonyle (exp. 2) commence à se décomposer dès 100°C. Il faut toutefois noter que cette réaction est très vite ralentie puisque le taux de transformation à 200°C en 24 heures n'est que de 27 %. L'évolution du chlorure de perfluorobutanesulfonyle, présentée figure 1, montre également un ralentissement marqué de la réaction lorsque celle-ci atteint un avancement d'environ 75 %. Ceci ne semble pas due à la réversibilité de la réaction puisqu'elle se poursuit lentement.

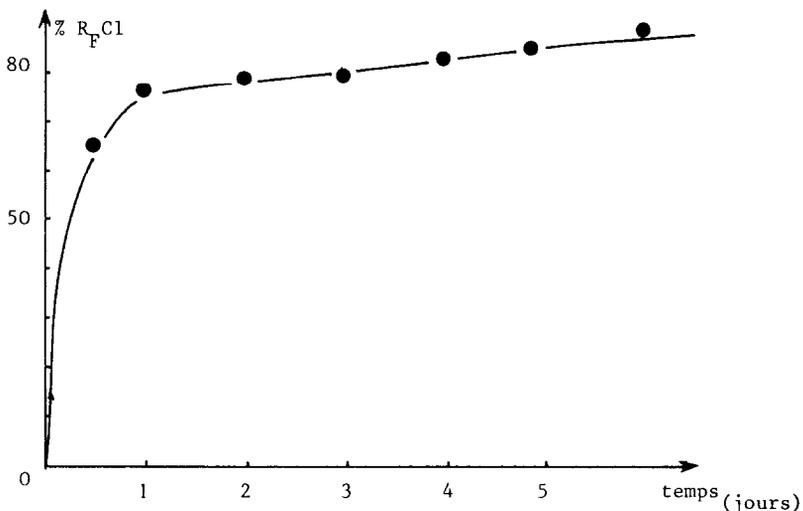


Fig. 1. Décomposition de $C_4F_9SO_2Cl$ en tube scellé à 200°C.

Pour vérifier ce point, l'action de SO_2 sur le chlorure de perfluorobutane a été étudié en tube scellé (exp. 4). Il ne se forme pas de chlorure de sulfonyle à 150°C, température qui n'a pas pu être dépassée du fait de l'explosion du récipient à chacun de nos essais.

Par contre, lorsque SO_2 est initialement ajouté en quantité équimoléculaire au chlorure de pentafluoroéthanesulfonyle, la décomposition de celui-ci est pratiquement inhibée (exp. 5). Il apparaît ainsi que SO_2 n'intervient pas sur l'équilibre de la réaction mais sur la réactivité du substrat. Il est connu que la coupure hétérolytique d'halogénures organiques est facilitée par le pouvoir ionisant de SO_2 [8]. L'interaction de celui-ci avec le chlore dans ce cas, en augmentant la polarité des liaisons S-Cl et C-S, défavorise par contre l'homolyse de celles-ci. Le résultat observé est donc en faveur d'un mécanisme radicalaire.

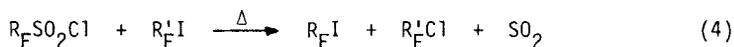
L'effet d'un solvant ionisant est confirmé par l'addition d'acide trifluorométhanesulfonique (exp. 6), qui retarde la décomposition du chlorure de pentafluoroéthanesulfonyle. Dans ce cas, il faut par contre noter que la quantité de chlorure de pentafluoroéthane formé en 24 heures à 200°C est supérieure à celle obtenue en absence d'acide. Remarquons aussi qu'aucun autre produit tel que l'ester $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5$ ou CF_3Cl n'est obtenu, preuve que l'acide ne participe pas en tant que réactif à la réaction. L'acide trifluorométhanesulfonique ralentit donc la réaction à son début, mais moins fortement que SO_2 , par contre, au fur et à mesure que SO_2 est libéré, la solvata-tion de celui-ci par l'acide explique la moindre diminution de réactivité.

Dans les expériences 7 et 8, du cuivre métallique est ajouté en excès aux chlorures de sulfonyle. Le cuivre est un capteur d'atome d'halogène. Cette propriété fut déjà utilisée dans l'étude de la thermolyse de l'iodure de para-toluènesulfonyle [9]. Le résultat est spectaculaire, particulièrement avec $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$, aussi bien en ce qui concerne la température de début de réaction, que le taux de transformation. Le produit organique est toujours le chlorure de perfluoroalcane, sans apparition de produit de dimérisation ($\text{R}_F\text{-R}_F$). Le cuivre est transformé en poudre grisâtre contenant des ions sulfates, des traces seulement de chlorures et un solide non identifié insoluble dans l'eau, ne contenant ni soufre moléculaire ni sulfure. De ces résultats, il est déduit que le cuivre ne modifie pas la nature de la réaction en captant le chlore, mais qu'il l'active de deux manières différentes : d'une part en favorisant son initiation, d'autre part en fixant le SO_2 formé.

L'addition d'iode (exp. 9) diminue fortement la réactivité. Nous observons alors la formation de petites quantités de iodoperfluoroalcane qui s'explique par la capture des radicaux perfluorés $\text{R}_F\dot{\text{C}}$ par l'iode.

Lorsque du chlorure de perfluorobutanesulfonyle est ajouté au chlorure de trifluorométhanesulfonyle (exp. 10), ce dernier s'en trouve nettement activé. La décomposition du premier induit celle du second par symbiose des deux réactions.

Dans les expériences 11 à 14, nous avons ajouté un iodoperfluoroalcane possédant un groupement perfluoré différent de celui du chlorure de sulfonyle. Dans ces conditions la nature de la réaction est modifiée, le composé iodé intervient dans la réaction. Ainsi, lorsque de l'iodoperfluorobutane est mélangé au chlorure de trifluorométhanesulfonyle (exp. 11), la décomposition de celui-ci est activée et il se forme d'abord de l'iodotrifluorométhane et du chloroperfluorobutane en quantité équimoléculaire (éq. 4).



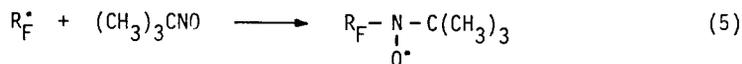
Le chlorotrifluorométhane, produit normal de la thermolyse, n'est obtenu que lorsque tout l'iodoperfluorobutane a réagi (exp. 12). Un comportement identique est observé par addition d'iodoperfluorobutane au chlorure de pentafluoroéthanesulfonyle (exp. 13). Dans ce cas toutefois, la réaction est plus facile et des traces de chloropentafluoroéthane se forment avant la disparition totale du composé iodé initialement ajouté. Pour l'expérience 14, nous avons ajouté de l'iodotrifluorométhane au chlorure de perfluorobutanesulfonyle. Dans ces conditions la décomposition directe (éq. 3) est concurrente de la réaction 4. L'expérience 15 vérifie que les produits formés ne proviennent pas d'un échange chlore-iode intermoléculaire.

Mise en évidence d'intermédiaires radicalaires

Pour confirmer la nature radicalaire de la réaction, nous avons recherché la présence de radicaux. Aucun signal n'est observé en R.P.E. au cours de la thermolyse. De même, il ne se produit pas de polarisation nucléaire induite chimiquement en R.M.N. du fluor, comme lors de la décomposition des peroxydes $(R_FSO_3)_2$ [2]. Par contre, des résultats positifs sont obtenus par piégeage par un composé nitroso [10].

L'addition de méthyl-2, nitroso-2, propane aux chlorures de perfluoroalcanesulfonyle, provoque, dès la température ambiante, l'apparition d'une coloration bleue et d'un signal R.P.E. Les spectres sont stables pendant plusieurs heures ; leur évolution fera l'objet d'une étude ultérieure.

Le spectre obtenu avec $C_4F_9SO_2Cl$ est présenté figure 2. Les caractéristiques spectrales sont résumées dans le tableau II et comparées à celles obtenues lors de la photolyse de CF_3I et C_2F_5I en présence du même composé nitroso [11]. De ces résultats et de cette comparaison, il ressort que les espèces paramagnétiques formées sont les perfluoroalkyl-tertiobutyl-nitroxydes, résultant du piégeage des radicaux perfluoroalkyles (éq. 5).



Nous détectons donc la formation de radicaux perfluoroalkyles R_F^\bullet et non de radicaux perfluoroalcanesulfonyles $R_FSO_2^\bullet$.

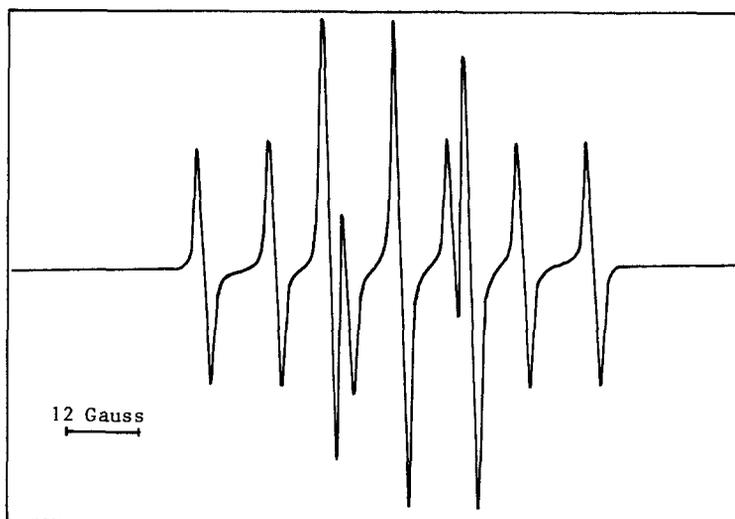


Fig.2. Spectre R.P.E. du nitroxyde formé par addition de méthyl-2, nitroso-2, propane à $C_4F_9SO_2Cl$.

TABLEAU II .

Caractéristiques R.P.E. des nitroxydes obtenus par piégeage par le méthyl-2, nitroso-2, propane des radicaux formés au cours de la décomposition thermique des chlorures R_FSO_2Cl A et de la photolyse des iodoperfluoroalcanes R_FI B [11].

R_F	<u>A</u>			<u>B</u>		
	a_N (Gauss)	a_F^β (Gauss)	g	a_N (Gauss)	a_F^β (Gauss)	g
CF_3	12,50	12,50	2,0064	12,05*	12,05*	
				11,80**	11,80**	2,0063**
C_2F_5	11,27	22,50	2,0063	11,10*	21,85*	
$n-C_4F_9$	11,57	20,16	2,0063			

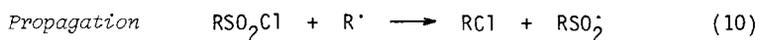
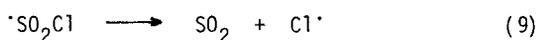
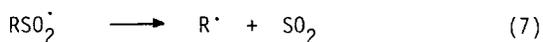
* réf. [11a]

** réf. [11b]

Discussion et mécanisme

La nature radicalaire de la réaction ne faisant aucun doute, nous allons discuter de façon plus détaillée du mécanisme.

En ce qui concerne la décomposition homolytique d'halogénures de sulfonyle hydrogénés, il est démontré qu'il s'agit d'un mécanisme en chaîne [12-13] :

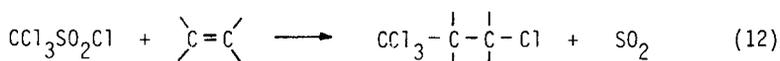
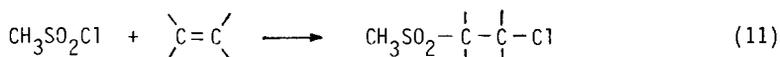


Remarquons deux possibilités de dissociation du chlorure de sulfonyle, selon que la liaison qui se rompt est S-Cl (éq. 6) ou C-S (éq. 8). En fait, c'est la première qui est généralement retenue, et effectivement de nombreux radicaux sulfonyles $\text{RSO}_2\dot{}$ sont observés à partir des chlorures correspondants [14].

Dans notre cas, nous n'avons pas pu piéger les radicaux perfluoroalcanesulfonyles $\text{R}_F\text{SO}_2\dot{}$, bien que des auteurs prétendent avoir observé en R.P.E. le radical $\text{CF}_3\text{SO}_2\dot{}$ à -100°C^* [15]. Ceci ne signifie pas obligatoirement que la dissociation s'effectue par la rupture initiale de la liaison C-S (éq. 8). En effet, il se peut que la décomposition du radical sulfonyle (éq. 7) soit beaucoup plus rapide que sa réaction avec le composé nitroso, ce qui conduit au piégeage du radical perfluoroalkyle.

La littérature montre que la force de la liaison C-S diminue avec la présence de substituants électroattracteurs. Ainsi, alors que l'addition de $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ aux oléfines conduit à des sulfones (éq. 11) [16], l'addition de $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ [17], comme celle des chlorures de sulfonyle perfluorés [4], s'effectue avec perte de SO_2 (éq. 12).

* En fait, nous n'avons pas réussi à reproduire l'expérience décrite par ces auteurs.

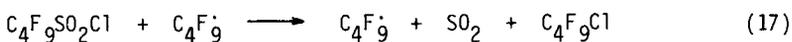
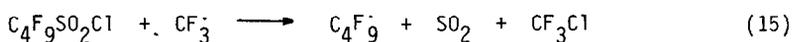
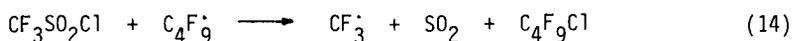
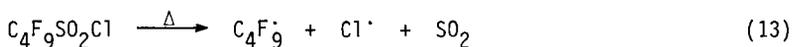


Cependant, il semble que la première étape soit toujours la rupture de la liaison S-Cl. D'ailleurs $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ est un agent de chloration et le radical sulfonyle $\text{CCl}_3\text{SO}_2\dot{\text{C}}$ est considéré comme l'espèce responsable de la propagation de la réaction [18].

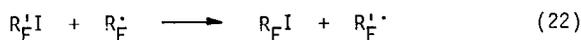
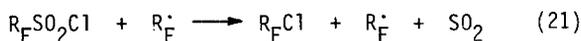
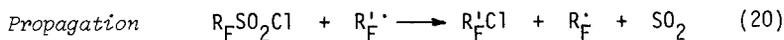
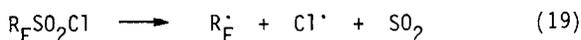
La catalyse de la décomposition des chlorures de perfluoroalcanesulfonyle par le cuivre (exp. 7 et 8) est un argument en faveur du départ du chlore dans l'étape initiale. Mais en plus, le fait que l'addition de ce métal ne modifie pas la nature de la réaction (absence de dimère $\text{R}_\text{F}\text{R}_\text{F}$, traces seulement de chlorure de cuivre), signifie qu'il s'agit bien d'une réaction en chaîne.

L'action inhibitrice de l'iode s'explique par la capture des radicaux $\text{R}_\text{F}\dot{\text{C}}$ sous forme d'iodoperfluoroalcane, bloquant ainsi la propagation de la réaction.

L'initiation de la décomposition de $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ par celle de $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{Cl}$ (exp. 10), s'interprète par les équations 13 et 14. La propagation s'effectue ensuite selon les équations 14 à 17.



Pour expliquer l'effet de l'addition d'un iodoperfluoroalcane (exp. 11 à 14), nous devons considérer que ce composé est impliqué dans le processus en chaîne, selon les équations 18 à 22.



Lorsque $R_F = \text{CF}_3$ et $R_F^I = \text{C}_4\text{F}_9$ (exp. 11 et 12), la réaction 18 est certainement responsable de l'augmentation de la réactivité. Dans ce cas, le fait que CF_3Cl ne se forme que lorsqu'il n'y a plus de $\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$, signifie que CF_3 réagit préférentiellement sur $\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$ (éq. 22) plutôt que sur $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ (éq. 21). Par contre, lorsque $R_F = \text{C}_4\text{F}_9$ et $R_F^I = \text{CF}_3$ (exp. 14), la réaction 21 prédomine : la décomposition totale du chlorure de sulfonyle ne fait intervenir le processus passant par les réactions de propagation 20 et 22 que dans une proportion de 18 %. Il est fort probable que l'initiation selon l'équation 18 ne se produit pas dans ces conditions. Dans tous les cas, les équations 20 et 22 expliquent la formation équimoléculaire des composés $R_F\text{I}$ et $R_F^I\text{Cl}$.

L'absence de polarisation nucléaire induite chimiquement paraît évidente, car un tel phénomène est incompatible avec un mécanisme en chaîne.

II - STABILITE THERMIQUE DES FLUORURES DE PERFLUOROALCANE-SULFONYLE

Ces composés sont très volatils [4b], aussi seul le fluorure de perfluorobutanesulfonyle a été étudié.

Chauffé en tube scellé à 250°C pendant 48 h, le fluorure pur ne subit aucune dégradation.

Par analogie avec les résultats obtenus avec les anhydrides [1], et pour tenir compte d'une remarque de Olah et coll. [19] prétendant que les fluorures de sulfonyle $R\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ sont susceptibles de libérer SO_2 en présence de SbF_5 pour former le perfluoroalcane $R\text{CF}_3$, nous avons étudié l'effet de l'addition d'acides. Que ce soit en présence d'acide perfluorobutanesulfonique, ou trifluorométhanesulfonique plus fort [20], nous n'observons

pas de dégradation du fluorure, ni d'échange de groupement perfluoré, même lorsque l'acide est ajouté en grand excès ($[acide] / [fluorure] = 10$).

En fonction des travaux précédemment effectués sur les chlorures, nous avons essayé d'initier une réaction radicalaire en introduisant un chlorure de sulfonyle perfluoré réactif. Le chauffage d'un mélange équimoléculaire de $C_4F_9SO_2F$ et de $C_2F_5SO_2Cl$, en tube scellé à $200^\circ C$, produit C_2F_5Cl , mais le fluorure reste inchangé sans formation de C_4F_{10} ou C_4F_9Cl .

De même l'addition de cuivre métallique ne permet pas d'initier la décomposition du fluorure étudié.

Le fluorure de perfluorobutanesulfonyle est donc un composé très stable, aussi bien dans des conditions favorables à une décomposition ionique, que celles favorables à un processus radicalaire.

PARTIE EXPERIMENTALE

Produits et matériels

Le chlorure de trifluorométhanesulfonyle est préparé selon la méthode de G.V.D. Tiers [21].

Les chlorures de perfluoroéthane et perfluorobutanesulfonyle sont préparés selon la méthode déjà décrite [3], à partir des iodoperfluoroalcanes correspondants fournis par la Société P.C.U.K.

L'acide trifluorométhanesulfonique est le produit commercial 3 M.

L'iodotrifluorométhane est le produit commercial FLUOROCHEM LIMITED.

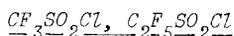
Le dioxyde de soufre est le produit MERCK R.P., séché par passage sur tamis moléculaire.

Le méthyl-2, nitroso-2, propane est le produit commercial EGA-CHIMIE.

Les spectres R.M.N. sont enregistrés sur des appareils VARIAN T 60 et EM 390. Les déplacements chimiques du fluor sont mesurés par rapport à CF_3CO_2H en référence externe en prenant $\phi_{CF_3CO_2H} = 76,5$ ppm.

Les spectres R.P.E. sont obtenus au moyen d'un appareil BRUCKER E.R.200 D. Les facteurs g sont déterminés par rapport au diphenyl picryl hydrazine en référence externe ($g_{DPPH} = 2,0036$). Les spectres de masse et

I.R. sont enregistrés respectivement sur des appareils JEOL JMS D 100 et PERKIN-ELMER 225.



Le mode opératoire est identique au précédent. Les caractéristiques des produits respectivement obtenus CF_3Cl et C_2F_5Cl sont indiqués ci-dessous :

CF_3Cl : Ebullition = $-82^\circ C$ [22]

- RMN du ^{19}F : $\phi_{(CF_3)} = 32,8$ ppm

- Masse : CF_3^+ (69), $CF_2^{35}Cl^+$ (85) et $CF_2^{37}Cl^+$ (87)

CF_3CF_2Cl : Ebullition = $-38^\circ C$ [22]

- RMN du ^{19}F : $\phi_{(CF_3)} = 85,7$ ppm et $\phi_{(CF_2)} = 74,3$ ppm

- Masse : $CF_2^{35}Cl^+$ (85), $C_2F_5^+$ (119), CF_3^+ (69), $C_2F_4^{35}Cl^+$ (135), $CF_2^{37}Cl^+$ (87), CF_2^+ (50) et $C_2F_4^{37}Cl^+$ (137).

CONCLUSION

Alors que les fluorures de perfluoroalcanesulfonyle sont thermiquement très stables, les chlorures se décomposent en chloroperfluoroalcanes par perte de SO_2 . Bien que cette réaction s'effectue selon un mécanisme radicalaire en chaîne, la présence de radicaux n'a pu être observée directement en R.P.E. Les radicaux perfluoroalcanesulfonyles sont peu stables et les radicaux perfluoroalkyles alors formés doivent être très réactifs. Leur utilisation en tant qu'initiateurs radicalaires ne peut se concevoir qu'avec des substrats plus réactifs vis-à-vis du radical que le chlorure de sulfonyle de départ.

REMERCIEMENTS

Nous remercions la Société des Produits Chimiques Ugine Kuhlmann pour la fourniture de produits perfluorés.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M.Oudrhiri-Hassani, D.Brunel, A.Germain et A.Commeyras, Tetrahedron Letters, 22, (1981), 65 ; J.Fluorine Chem., 25 (1984) 219
- 2 D.Brunel, M.Oudrhiri-Hassani, H.Choukroun et A.Germain, Nouv.J.Chim., à paraître

- 3 a) H. Blancou, P. Moreau et A. Commeyras, *J.C.S. Chem. Comm.*, (1976), 885
b) A. Commeyras, H. Blancou et A. Lantz, *Brevet*, (1976), 38131
- 4 a) T. J. Brice et P. W. Trott, *U.S. Patent*, (1956), 2732398
b) T. Gramstad et R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, (1957), 2640
c) J. Burdon, I. Farazmand, M. Stacey et J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc.*, (1957), 2574
- 5 A. Germain, P. Ortega et A. Commeyras, *Nouv. J. Chim.*, 3, (1979), 415
H. Choukroun, A. Germain, D. Brunel et A. Commeyras, *Nouv. J. Chim.*, 5, (1981), 39
et 7, (1983), 83
- 6 a) H. A. Brown et R. I. Coon, *U.S. Patent*, (1960), 2950317
b) G. V. D. Tiers, *U.S. Patent*, (1960), 2965659
c) A. H. Ahlbrecht, *U.S. Patent*, (1965), 3171861
d) A. H. Ahlbrecht, *U.S. Patent*, (1966), 3285975
- 7 J. R. Mattson, *U.S. Patent*, (1967), 3326928
- 8 a) N. N. Lichtin dans 'Progress in Physical Organic Chemistry' Ed. S. G. Cohen, A. Streitwieser et R. W. Taft, Interscience Publishers, New York, Vol. I, (1963), 75
b) D. F. Burow dans 'The Chemistry of non aqueous solvents', Ed. J. J. Lagowski, Acad. Press., New York, vol. III, (1970), 137
- 9 C. M. M. da Silva Corrêa et W. A. Waters, *J. Chem. Soc (C)*, (1968), 1874
- 10 E. G. Janzen, *Acc. Chem. Res.*, 4, (1971), 31
- 11 a) K. J. Klabunde, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, (1970), 2427
b) J. W. Hartgerink, J. B. F. N. Engerts, Th. A. J. W. Wajer et Th. J. De Boer, *Rec. Trav. Chim.*, 88, (1969), 481
- 12 H. F. Herbrandson, W. S. Kelly et J. Versnel, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, (1958), 3301
- 13 G. Geiseler et R. Kuschmiers, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 28, (1961), 33
- 14 A. G. Davies, B. P. Roberts et B. R. Sanderson, *J. C. S. Perkin II*, (1973), 626
- 15 C. Chatgililoglu, B. C. Gilbert, C. M. Kirk et R. O. C. Norman, *J. C. S. Perkin II*, (1979), 1084
- 16 H. Goldwhite, M. S. Gibson et C. Harris, *Tetrahedron*, 21, (1965), 2743
- 17 H. Goldwhite, M. S. Gibson et C. Harris, *Tetrahedron*, 20, (1964), 1613 et 1649
- 18 a) E. S. Huyser et B. Gidding, *J. Org. Chem.*, 27, (1962), 3361
b) E. S. Huyser, H. Schimke et R. L. Burham, *J. Org. Chem.*, 28, (1963), 2141
- 19 G. A. Olah et T. Ohyama, *Synthesis*, (1976), 319
- 20 J. Grondin, R. Sagnes et A. Commeyras, *Bull. Soc. Chim. France*, (1976), 1779
- 21 G. V. D. Tiers, *J. Org. Chem.*, 28, (1963), 1244
- 22 a) M. Hauptschein, E. A. Nodiff et A. V. Grosse, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, (1952), 1347
b) E. A. Nodiff, A. V. Grosse et M. Hauptschein, *J. Org. Chem.*, 18, (1953), 235