

METALLATION DES ALCOYL BENZENES PAR LE CESIUM EN PRESENCE DE TETRAHYDROFURANNE

N. COLLIGNON

Laboratoire de chimie organique, Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen, 76130 Mont-Saint-Aignan (France)

(Reçu le 4 mars 1975)

Summary

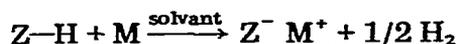
At 20°C in the presence of THF, toluene, ethylbenzene, cumene, xylenes and mesitylene are directly metallated by caesium. The organocaesium compounds obtained are carbonated (CO₂) or condensed with an alkyl bromide in yields of 50-90%. During the metallation we observed evolution of the theoretical quantity of molecular hydrogen. The same process applied to various alkylbenzenes allowed us to determine the substrates involved in reactions with metallic caesium in THF.

Résumé

Le toluène, l'éthylbenzène, le cumène, les xylènes et le mésitylène sont métallés directement par le césium à 20°C en présence de THF. Les organocésium obtenus sont carbonatés (CO₂) ou condensés sur un bromo-alcane: les rendements varient entre 50 et 90%. La métallation s'accompagne du dégagement théorique d'hydrogène moléculaire. Le même procédé appliqué à des couples d'alcoylbenzènes permet de proposer un classement de ces substrats lors de leur réaction avec le césium métallique dans le THF.

Introduction

La méthode la plus simple d'accès à un dérivé organométallique est la substitution directe de l'hydrogène par le métal élémentaire.



Dans un milieu peu solvatant, un alcane ou le substrat lui-même, seuls les métaux alcalins très électropositifs substituent les hydrogènes peu "acides", dans des conditions souvent difficiles [1]. Ces métallations deviennent aisées avec tous les métaux alcalins lorsqu'on travaille dans un solvant actif qui assure

l'homogénéité du milieu et une dissolution préalable du métal. L'ammoniac liquide a été souvent utilisé [2], mais il protone les organométalliques les plus basiques. L'emploi de HMPT peut remédier avantageusement à cet inconvénient [3]. D'une façon générale, l'usage des solvants aprotiques basiques a permis de développer la technique de la métallation directe et des substrats comme l'indène, le fluorène, le triphénylméthane sont métallés par les métaux alcalins dans le dioxane, le THF ou le DME [4]. Le mécanisme de ces métallations ne résulte pas toujours uniquement d'une forte solvatation spécifique du cation; il peut faire intervenir une série d'étapes intermédiaires et de produits secondaires qui expliquent parfois l'absence de dégagement d'hydrogène [5]. De plus, il est certain que la réaction est facilitée par une légère solubilité du métal dans l'éther-oxyde [6]. Enfin il est très probable que l'étape initiale corresponde à la formation d'un anion-radical qui évolue ensuite vers le carbanion [7].

Même si les substrats les moins acides, benzène, toluène, alcoylbenzènes, additionnent les métaux alcalins à basse température en milieu étheré [8] ou en présence de macrocycles [9], leur métallation directe est rarement observée. A cet égard le césium présente une réactivité exceptionnelle puisqu'il est capable d'échanger des hydrogènes benzyliques, en milieu hydrocarboné, à chaud et sous vide, mais le travail original entrepris par De Postis [10] n'a pas été poursuivi et ne mentionne pas, en particulier, l'emploi des solvants basiques.

Dans notre étude sur les composés organo-césium [11], nous avons montré que la métallation directe, par le césium élémentaire, du toluène et de ses homologues devenait facile à 10°C en présence de HMPT [12]. Ayant constaté par ailleurs que le diphenylméthane pouvait être métallé par le césium à température ambiante dans le THF [13], nous avons cherché à généraliser cette méthode aux alcoylbenzènes possédant des hydrogènes benzyliques. Les résultats que nous rapportons ici concernent d'abord ces métallations directes en présence de THF; ils sont complétés par une étude de la métallation compétitive des alcoylbenzènes.

Résultats

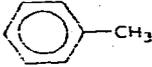
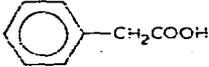
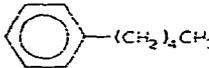
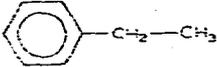
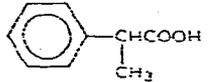
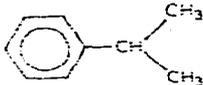
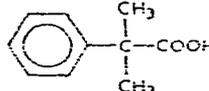
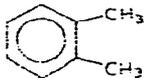
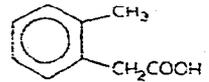
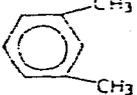
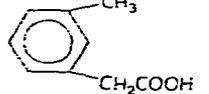
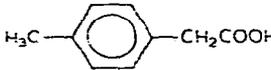
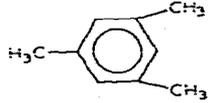
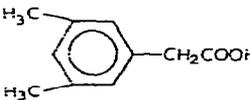
(1) Métallation directe en présence de THF

Dans tous les essais la température choisie pour la métallation est telle qu'aucune attaque appréciable du substrat par le césium divisé, ou par une suspension du métal sous heptane, n'est observable en l'absence du solvant basique. L'addition d'un excès de THF à cette température, en général 20°C, provoque le démarrage de la réaction qui est complète au bout de 1 heure environ. La substitution s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène moléculaire qui est mesuré. Le carbanion est caractérisé soit par carbonatation à -70°C au moyen de CO₂ solide, soit par condensation sur un dérivé halogéné. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1.

Ces résultats montrent qu'un milieu constitué par 70 à 80% en volume d'un solvant basique comme le THF, ou le DME, est capable de promouvoir la métallation directe par le césium de substrats aussi peu "acides" que le toluène et ses homologues possédant des hydrogènes substituables en α du noyau aromatique. La réaction est rapide et complète dans des conditions où ces substrats ne sont pas attaqués par le métal seul en milieu hydrocarboné. La substitution s'accompagne du dégagement théorique d'hydrogène moléculaire, ce qui laisse

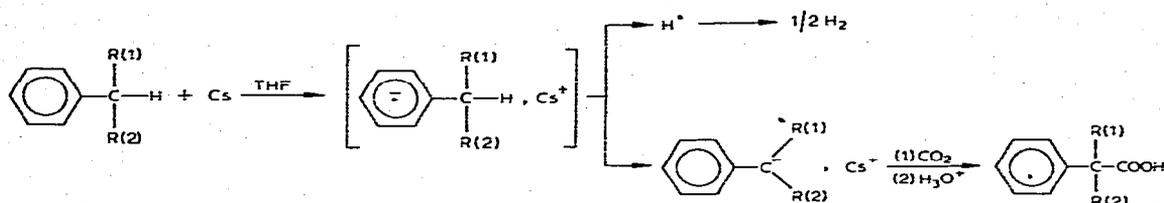
TABLEAU 1

METALLATION PAR LE CESIUM DU TOLUENE ET SES HOMOLOGUES EN PRESENCE DE THF

Substrat ^a	H ₂ (%) ^b	Réactif	Produit identifié	Rendement net (% brut) ^c	No. essai
	94	CO ₂		70 (77)	1
	97	Br(CH ₂) ₃ CH ₃		88	2
	99	CO ₂		66 (72)	3
	100	CO ₂		66 (78)	4
	100	CO ₂		84 (89)	5
	98	CO ₂		70 (86)	6
	100	CO ₂		69 (77.5)	7
	100	CO ₂		50 (61)	8

^a Les essais sont effectués sur une quantité de métal égale à 1.43×10^{-2} mole en général. Le césium est dispersé au préalable sous 10 cm^3 d'heptane et 10 cm^3 de substrat sont ajoutés ensuite (essais no. 1, 2, 3, 5, 6, 7). Dans les essais no. 4 et 8, la dispersion est préparée directement sous 10 cm^3 de substrat. Le volume de solvant basique ajouté ensuite est 40 cm^3 . Il s'agit du THF sauf pour le mésitylène (essai no. 8) avec lequel aucune réaction n'est observée même à 30°C ; en remplaçant le THF par le DME, la réaction est terminée en 1 h 30 min à 30°C . Avec le *p*-xylène (essai no. 7) il y a coloration du métal avant introduction du THF. ^b Le volume d'hydrogène dégagé est mesuré. Les pourcentages indiqués sont calculés par rapport à la théorie, sur les volumes corrigés. ^c Les rendements indiqués sont calculés par pesée de l'acide correspondant sauf pour l'essai no. 2 où le *n*-pentylbenzène est dosé par CPV en comparaison d'une solution de référence. Dans l'essai no. 3 les rendements sont calculés après pesée de l'ester de *p*-bromophénacyle (une alcalimétrie sur l'acide brut a donné un rendement de 84%).

à penser que son mécanisme doit être relativement simple. Le faible potentiel d'ionisation du métal ne permet pas d'écarter cependant une première étape d'addition. L'anion-radical résultant, très instable à cette température, doit se décomposer immédiatement en libérant de l'hydrogène et le carbanion benzyle stabilisé par résonance.



Dans le cas du mésitylène, nous pensons qu'une attaque du DME par l'organo-métallique peut expliquer la valeur plus faible du rendement en acide.

Pour l'instant nous n'avons pas pu étendre la méthode à d'autres substrats. Les essais effectués sur la méthyl-2 pyridine ont été négatifs: le métal est peu attaqué même à 35°C. Avec le méthyl-1 naphthalène, le complexe d'addition se fait facilement: le métal est entièrement consommé sans dégagement gazeux, mais le milieu reste vert-foncé même à 35°C.

Dans le premier cas, la première étape du mécanisme n'a pas lieu; la difficulté d'obtention de l'anion-radical de la pyridine ou des alcoylpyridines est connue [14], alors que les hydrogènes du groupe méthyle de l' α -picoline sont assez facilement substituables par les bases fortes: au moyen d'un organo-magnésien par exemple [15] ou par le n-butyl-césium dans le THF à 20°C [16]

Dans le deuxième cas, l'étape d'addition est facilitée par le pouvoir accepteur du naphthalène, mais l'anion-radical formé est stable et n'évolue pas vers le carbanion dans ces conditions.

(2) Métallation compétitive des alcoylbenzènes

La métallation des alcoylbenzènes par les bases fortes, aryl- ou alcoyl-sodium ou -potassium, a fait l'objet de nombreux travaux [17]. Si en milieu hydrocarboné les résultats font apparaître des discordances d'interprétation, en milieu homogène les méthodes cinétiques d'évaluation des "acidités" par échange isotopique constituent un ensemble cohérent [18]. L'aspect métallation compétitive entre deux substrats a également été abordé aussi bien en milieu hydrocarboné [19], qu'en présence d'un agent complexant [20].

Ces travaux conduisent en général à proposer un classement des substrats par ordre "d'acidité".

A titre de comparaison, il nous a paru intéressant d'étudier la métallation compétitive des alcoylbenzènes par le césium dans le THF.

La méthode que nous proposons est différente de celles décrites jusqu'à présent: nous étudions la métallation et non pas l'échange isotopique, l'agent de métallation initial est le métal élémentaire et non pas un organométallique.

Dans cette série d'essais nous avons fait réagir 1.43×10^{-2} mole de césium dispersé sous 10 cm³ d'heptane avec un mélange en volumes égaux, 5 cm³ de chaque soit environ 4×10^{-2} mole, de deux alcoylbenzènes. Le THF est introduit rapidement ensuite à température ambiante. La métallation est poursuivie pendant 4 heures à 30°C, puis le contenu du réacteur est carbonaté à -70°C par CO₂ solide. Le mélange brut des acides peut parfois être dosé directement par RMN, sinon il est estérifié par le méthanol et le mélange des esters est analysé soit par CPV, soit par infrarouge. Pour chaque couple étudié (Z_1H/Z_2H), les résultats obtenus exprimés en % des deux produits de métallation Z_1R et Z_2R dans le mélange analysé, sont reportés dans le Tableau 2.

TABLEAU 2

METALLATION COMPETITIVE PAR LE CESIUM DES ALCOYL BENZENES DANS LE THF

Couple Z(1)H/Z(2)H	R (méthode de dosage)	% Z(1)R/% Z(2)R	No. essai
<i>m</i> -Xylène/ <i>p</i> -xylène ^b	COOCH ₃ (IR)	93/7	9
<i>m</i> -Xylène/ <i>p</i> -xylène	COOCH ₃ (IR)	89/11	10
Ethylbenzène/ <i>p</i> -xylène ^a	COOH (RMN)	85/15	11
Ethylbenzène/ <i>p</i> -xylène	COOCH ₃ (CPV)	82/18	12
Cumène/ <i>m</i> -xylène	COOH (RMN)	8/92	13
Cumène/ <i>p</i> -xylène	COOH (RMN)	10/90	14
Cumène/éthylbenzène ^b	COOH (RMN)	13/87	15
Cumène/éthylbenzène	COOH (RMN)	9/91	16
Ethylbenzène/ <i>m</i> -xylène ^b	COOCH ₃ (CPV)	30/70	17
Ethylbenzène/ <i>m</i> -xylène	COOCH ₃ (CPV)	30/70	18
Ethylbenzène/ <i>o</i> -xylène	COOCH ₃ (CPV)	14/86	19
Ethylbenzène/mésitylène	COOCH ₃ (CPV)	35/65	20
<i>m</i> -Xylène/mésitylène	COOCH ₃ (CPV)	51.5/48.5	21
<i>o</i> -Xylène/mésitylène	COOCH ₃ (CPV)	76/24	22
<i>o</i> -Xylène/ <i>m</i> -xylène	COOCH ₃ (IR)	72/28	23
Toluène/ <i>o</i> -xylène	COOH (RMN)	35/65	24
Toluène/ <i>o</i> -xylène	COOCH ₃ (CPV)	30/70	24
Toluène/ <i>m</i> -xylène	COOH (RMN)	93/7	25
Toluène/ <i>m</i> -xylène	COOCH ₃ (CPV)	92/8	25
Toluène/mésitylène	COOH (RMN)	60/40	26
Toluène/mésitylène	COOCH ₃ (CPV)	57/43	26

^a Les essais no. 11 et 12 ne diffèrent que par la méthode d'analyse du mélange réactionnel: RMN sur les acides ou CPV sur les esters. Les 2 méthodes sont aussi utilisées dans les essais no. 24, 25 et 26: elles sont concordantes. ^b Dans quelques essais, nous avons voulu apprécier l'importance de la quantité et de la nature du solvant actif. Les essais no. 9 et 10 puis no. 15 et 16 ne diffèrent que par les quantités de THF utilisées soit respectivement: 40 et 80 cm³, 40 et 120 cm³. Ce facteur a une assez faible influence (4%) difficile à généraliser. L'essai no. 18 diffère de l'essai no. 17 par adjonction, après métallation pendant 4 h à 30°C en présence de 40 cm³ de THF, d'un mélange constitué par 20 cm³ de THF et 20 cm³ de tétraglyme à -65°C, le contact étant maintenu pendant 1 h à cette température avant carbonatation: ce traitement ne modifie pas les proportions finales (lorsque le tétraglyme est utilisé à 30°C, il y a décoloration du milieu réactionnel et aucun acide n'est recueilli après carbonatation).

Discussion

En supposant que la carbonatation à -70°C par CO₂ solide et l'estérification éventuelle du mélange des acides modifient peu les proportions respectives des carbanions correspondants, nous pouvons proposer le classement suivant des alcoylbenzènes dans leur réaction avec le césium métallique en présence de THF: *o*-xylène > toluène > *m*-xylène ≈ mésitylène > éthylbenzène > *p*-xylène > cumène.

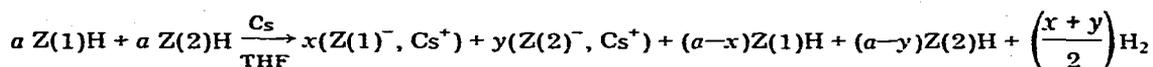
Dans ce classement, les positions inattendues de l'*o*-xylène et du *p*-xylène peuvent étonner compte tenu de ce qui est généralement observé lors de la métallation par un organo-sodium ou -potassium.

Par exemple, la méthode de Gau [20] (métallation par le cuményl-sodium en présence de *N,N,N',N'*-tétraméthyl diamino-1,2 cyclohexane) conduit au classement suivant: *m*-xylène > *p*-xylène > éthylbenzène > cumène, conforme aux effets électroniques des substituants et à leur encombrement.

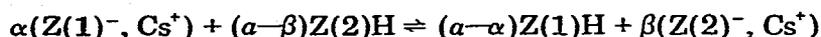
De même l'ordre des "acidités" résultant de la comparaison des vitesses

relatives d'échange isotopique catalysé: soit par le système amidure de potassium/ammoniac liquide utilisé par Shatenshtein et coll. [18a], soit par le système cyclohexylamidure de lithium/cyclohexylamine, utilisé par Streitwieser et coll. [21], est le suivant: toluène > *o*-xylène \approx *m*-xylène > *p*-xylène > éthylbenzène > cumène.

Pourtant ce classement ne semble pas indépendant de la nature du catalyseur d'échange puisqu'en employant le système *t*-butanolate de potassium/diméthylsulfoxyde, Hofmann et coll. [22] obtiennent l'ordre suivant: *o*-xylène > toluène > *m*-xylène > éthylbenzène \approx mésitylène > *p*-xylène > cumène, tout à fait comparable à celui que nous avons établi, sauf pour le mésitylène. Si les explications (encombrement important pour l'*o*-xylène et délocalisation de la charge pour le *p*-xylène) avancées par ces auteurs pour justifier l'ordre *o*-xylène > toluène et éthylbenzène > *p*-xylène, peuvent s'appliquer aux dérivés césiques, il convient de remarquer de plus, que la méthode proposée avec le césium fait intervenir deux phénomènes: la formation des carbanions par action directe du métal dans le THF d'après le bilan:



et le réajustement des proportions des carbanions suivant une réaction d'échange, certainement équilibrée:



Nous avons vérifié sur le couple éthylbenzène/*p*-xylène que l'équilibre des espèces métallées était atteint dans nos conditions, en préparant d'abord l'un ou l'autre des carbanions et en ajoutant ensuite l'hydrocarbure antagoniste. Les éléments de la comparaison sont rassemblés sur le Tableau 3.

Il semble donc que le mélange réactionnel soumis à la carbonatation corresponde au mélange thermodynamique et que les résultats obtenus reflètent les "acidités relatives" des alcoylbenzènes dans le milieu.

Aux concentrations auxquelles nous travaillons (≈ 0.25 mol l⁻¹), les dérivés organo-césium existent vraisemblablement sous forme de paires d'ions en contact rassemblées en agrégats. Il est possible que cette structure suffise à

TABLEAU 3

METALLATION DU COUPLE ETHYLBENZENE/*p*-XYLENE: SOIT DIRECTEMENT SUR LE MÉLANGE, SOIT EN PREPARANT L'UN OU L'AUTRE DES CARBANIONS ET EN AJOUTANT ENSUITE L'HYDROCARBURE ANTAGONISTE

Procédé	Ethylbenzène métallé (%)/ <i>p</i> -xylène métallé (%)	
Métallation du mélange	85/15	(RMN acides)
	82/18	(CPV esters)
Carbanion du <i>p</i> -xylène, puis éthylbenzène	81/19	(RMN acides)
	83/17	(CPV esters)
Carbanion de l'éthylbenzène, puis <i>p</i> -xylène	82/18	(CPV esters)

expliquer les différences observées avec d'autres résultats faisant intervenir des cations plus solvatés. D'ailleurs certains de nos mélanges ne restent pas toujours parfaitement homogènes pendant toute la durée de la réaction: pour ces systèmes, le facteur solubilité doit être déterminant.

Conclusion

Nous proposons une méthode très simple d'accès aux dérivés du type benzyl-césium, par action directe du métal, sur l'alcoylbenzène en présence de THF à température ambiante. La réaction est rapide et complète dans des conditions où l'hydrocarbure seul n'est pas attaqué par le métal. Les organo-césium obtenus peuvent être carbonatés ou condensés sur un dérivé halogéné et nous pensons pouvoir étendre leur champ d'applications aux autres réactions classiques des organo-alcalins du même type. Nous disposons ainsi d'une élégante méthode de fonctionnalisation des benzènes méthylés et de leurs homologues.

La même technique appliquée à des couples d'alcoylbenzènes a permis de proposer un classement de ces hydrocarbures qui semble refléter leur "acidité thermodynamique" dans ce milieu.

Partie expérimentale

Le césium métallique des ampoules commerciales est pipeté à 30°C sous boîte à gants et transvasé dans le réacteur sous heptane anhydre.

La réaction a lieu ensuite dans un appareillage classique sous argon. Le THF anhydre est distillé avant emploi sur le complexe benzophénone/sodium. Les alcoylbenzènes commerciaux sont bidistillés et conservés sur fils de sodium. Les spectres de RMN sont tracés sur spectromètre Varian 60 A. Les spectres infrarouge sont enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 127. Les chromatographies en phase vapeur (CPV) sont réalisées sur un chromatographe Varian Aerograph 700 Prep.

(1) Métallation des alcoylbenzènes

Les acides résultant de la carbonatation des organo-césium sont classiques; ils ont été purifiés et identifiés suivant les méthodes reportées dans la littérature. Nous décrivons à titre d'exemple deux métallations.

Métallation de l'éthylbenzène et carbonatation: 10 cm³ d'éthylbenzène sont ajoutés à 20°C à 1.43 × 10⁻² mole de césium dispersé sous 10 cm³ d'heptane, aucune réaction n'est observée au bout de 15 min 40 cm³ de THF sont versés d'un coup à cette température, la réaction est immédiate: coloration rouge-foncé, dégagement gazeux, effet thermique. Au bout de 1 heure à température ambiante, le volume d'hydrogène est constant: 170 cm³ à 20°C (99% de la théorie). Après carbonatation à -70°C par CO₂ solide et traitement habituel, on recueille 2.25 g de liquide (pur en CPV) qui est neutralisé par 1.2 × 10⁻² mole de soude (Rdt. par alcalimétrie: 84%). L'action du bromure de *p*-bromophénacyle dans l'éthanol bouillant conduit à 3.57 g d'ester fondant à 62°C (Rdt. brut: 72%). Recristallisé dans l'hexane, il pèse 3.27 g (Rdt. net: 66%) et fond à 63°C. Analyse C₁₇H₁₅O₃Br.

Métallation du toluène et condensation sur le bromo-1 butane: 1.71 × 10⁻²

mole de césium, 10 cm³ d'heptane, 10 cm³ de toluène et 40 cm³ de THF réagissent pendant 1 heure à 20°C. Le volume d'hydrogène dégagé est 200 cm³ (97% de la théorie). Le milieu (rouge-foncé) est porté à 0°C et une solution de 1.71 × 10⁻² mole de bromo-1 butane dans 15 cm³ de THF est ajoutée goutte à goutte à 0°C, puis l'agitation est poursuivie pendant 5 heures à 20°C. Après hydrolyse, la phase aqueuse contient 1.62 × 10⁻² mole de Br⁻ (94% par rapport au métal) et la phase organique dosée en CPV (Col. SE 30, T 160°C) en comparaison d'une solution de référence, contient 1.51 × 10⁻² mole de n-pentylbenzène (Rdt.: 88%).

(2) Métallation compétitive des alcoylbenzènes

La méthode expérimentale est analogue pour chacun des couples Z(1)H/Z(2)H; nous décrivons le processus général sur l'exemple du couple éthylbenzène/*p*-xylène: un mélange de 5 cm³ (≈4 × 10⁻² mole) d'éthylbenzène et 5 cm³ (≈4 × 10⁻² mole) de *p*-xylène est ajouté à une dispersion de 1.43 × 10⁻² mole de césium sous 10 cm³ d'heptane à 20°C. 40 cm³ de THF sont ajoutés et le mélange agité pendant 4 heures à 30°C. Après carbonatation et traitement habituel, on recueille 1.71 g (Rdt. brut: 80%) d'une huile jaune. Le spectre de RMN du mélange donne les proportions suivantes: 85% d'acide phényl-2 propanoïque et 15% d'acide (méthyl-4 phényl)-acétique à ±1% près.

Dans un essai analogue, le mélange des acides est porté pendant 8 heures au reflux dans 50 cm³ de méthanol absolu et 2 cm³ de H₂SO₄ concentré. Le mélange brut des esters est analysé par CPV (Col. Carbowax, T 195°C) en comparaison de solutions de référence: il renferme 82% de phényl-2 propanoate de méthyle et 18% de (méthyl-4 phényl)-acétate de méthyle à ±1% près environ.

Pour le couple *m*-xylène/*p*-xylène, le dosage des esters est fait en infrarouge par comparaison à des solutions de référence étalonnées, sur les bandes à 763 et 690 cm⁻¹ (pour l'ester *mé*ta) et à 803 cm⁻¹ (pour l'ester *para*).

Pour le couple *o*-xylène/*m*-xylène, on utilise les bandes à 763 et 690 cm⁻¹ (pour l'ester *mé*ta), 745 et 728 cm⁻¹ (pour l'ester *ortho*).

Remerciements

Nous exprimons notre respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur H. Normant, Membre de l'Académie des Sciences, Professeur à l'Université de Paris VI, qui a dirigé ce travail, pour ses encouragements et ses précieux conseils.

Nous remercions également le Rapporteur de cet article pour ses critiques constructives et ses suggestions concernant en particulier l'interprétation des résultats.

Bibliographie

- 1 M. Hanriot et O. Saint-Pierre, Bull. Soc. Chim. Fr., (1889) 774; A. Werner et A. Grob, Chem. Ber., 37 (1904) 2887; M. Gomberg et L.H. Cone, Chem. Ber., 39 (1906) 2957.
- 2 G.W. Wattle, Chem. Rev., 46 (1950) 317; H. Smith, Organic Reactions in Liquid Ammonia, Vol. 1, Academic Press, New-York/Londres, 1963; W.L. Jolly, Metal-Ammonia Solutions, Dowden, Hutchinson Ross, Inc., Stroudsburg, Pa., 1972.
- 3 H. Normant, T. Cuvigny, J. Normant et B. Angelo, Bull. Soc. Chim. Fr., (1965) 3441.
- 4 H. Gilman et R.D. Gorsich, J. Org. Chem., 23 (1958) 550; G.W.H. Sherf et R.K. Brown, Can. J. Chem., 38 (1960) 697 et 2450.

- 5 H.O. House et V. Kramar, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 4146.
- 6 J.L. Down, J. Lewis, B. Moore et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1959) 3767; F. Cafasso et B.R. Sundheim, *J. Chem. Phys.*, 31 (1959) 809; S.H. Glarum et J.H. Marshall, *J. Chem. Phys.*, 52 (1970) 5555.
- 7 J.J. Eisch et W.C. Kaska, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 3745; E.G. Janzen et J.L. Gerlock, *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) 354; D. Casson et B.J. Tabner, *J. Chem. Soc., B*, (1969) 887; E.S. Petrov, M.I. Terekhova et A.I. Shatenshtein, *Russ. Chem. Rev.*, 42 (1973) 713.
- 8 T.R. Tuttle et S.L. Weissman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 5342; E.A. Yakovleva, E.S. Petrov, S.P. Solodovnikov, V.V. Voevodskii et A.I. Shatenshtein, *Proc. Acad. Sci. USSR*, 133 (1960) 689; D.R. Weyenberg et L.H. Toporcer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 2843.
- 9 B. Kaempf, S. Raynal, A. Collet, F. Schue, S. Boileau et J.M. Lehn, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 13 (1974) 611.
- 10 J. De Postis, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 222 (1946) 398 et 224 (1947) 579.
- 11 N. Collignon, Thèse, Université de Rouen, (1974), A.O.n° 10549.
- 12 N. Collignon et H. Normant, *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, 271 (1970) 1185.
- 13 N. Collignon, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1975) sous presse.
- 14 J. Chaudhuri, S. Kume, J. Jagur-Grodzinski et M. Szwarc, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 6421.
- 15 T. Cuvigny et H. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 2000.
- 16 N. Collignon et P. Pastour, *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, 269 (1969) 857.
- 17 D. Bryce-Smith, *J. Chem. Soc.*, (1963) 5983; R.A. Benkeser, A.E. Trevillyan et J. Hooz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4971; C.D. Broaddus, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 4174.
- 18 (a) A.I. Shatenshtein, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 1 (1963) 161; (b) A. Streitwieser et J.H. Hammons, *Prog. Phys. Org. Chem.*, 3 (1965) 41.
- 19 H. Hart et R.E. Crocker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 418.
- 20 G. Gau, *Chim. Ind.*, 104 (1971) 2215.
- 21 A. Streitwieser et D.E. Van Sickle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 249; A. Streitwieser et H.F. Koch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 404.
- 22 J.E. Hofmann, R.J. Muller et A. Schriesheim, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3000 et 3002.