

Journal of Organometallic Chemistry, 212 (1981) 11–22
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

MISE EN EVIDENCE DE REACTIONS D'ECHANGE HALOGENE—LITHIUM LORS DE LA DESACTIVATION D'UN OLIGO-ISOPRENYLLITHIUM PAR LES HALOGENURES D'ALKYLE

SILVIO ROBERTO TEIXEIRA BARREIRA, JACQUES CHAINEAUX, ROBERT MECHIN
et CHARLES TANIÉLIAN

*Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, Institut de Chimie, Université Louis Pasteur,
1, rue Blaise Pascal, 67008 Strasbourg-Cedex (France)*

(Reçu le 19 janvier 1979, modifié le 25 novembre 1980)

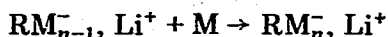
Summary

The termination of anionic oligomerization by alkyl halides leads to the attachment on the active chain end not only of the alkyl group of the halide but also of the alkyl group of the organolithium initiator. The distribution of the terminated oligomers depends on the alkyl groups, solvent, halogen, and monomer to initiator ratio. Different lithium—halogen interconversion reactions leading to these products are described.

Résumé

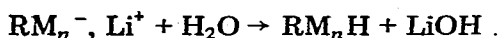
Lors de la désactivation d'un oligoisoprenyllithium par un halogénure d'alkyle, on constate la fixation à l'extrémité active de la chaîne, non seulement du radical alkyle provenant de l'agent de terminaison, mais aussi du radical alkyle provenant de l'amorceur. La répartition des oligomères obtenus dépend de la nature de l'halogène, des groupements alkyles, du solvant et du rapport [monomère]/[amorceur]. Différentes réactions d'échange halogène—lithium conduisant à ces produits ont été envisagées.

L'oligomérisation des diènes conjuguées amorcée par les organo-lithiens a fait l'objet de nombreux travaux. Ces travaux ont essentiellement porté sur la réaction d'oligomérisation elle-même [1–3]:

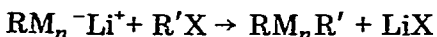


(M: diène conjugué)

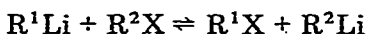
ainsi que sur la désactivation par l'eau ou le méthanol de l'oligomère vivant formé [4-6].



D'autres agents de terminaison ont été utilisés, dans le but de fixer une grande variété de groupements fonctionnels à l'extrémité de la chaîne d'un oligomère ou d'un polymère [5,7,8]. Nous nous sommes intéressés pour notre part à la réaction de terminaison par les halogénures d'alkyle qui permet de fixer un groupement alkyle à l'extrémité de la chaîne:



Cependant les organo-lithiens, en présence d'halogénures d'alkyle sont susceptibles de donner lieu à des réactions d'échange halogène-lithium [9],



et l'on pouvait se demander dans quelle mesure une telle réaction était susceptible de se produire lors de la terminaison, soit entre l'amorceur restant et l'agent de terminaison, soit surtout entre l'oligodienyllithien et l'agent de terminaison.

La polymérisation et l'oligomérisation anionique de l'isoprène ayant soulevé un grand intérêt dû au pourcentage élevé d'addition en 4,1 obtenu dans les solvants non polaires nous avons choisi ce monomère pour étudier la désactivation de l'oligomère vivant par les halogénures d'alkyle.

Nous nous sommes intéressés uniquement aux oligomères vivant monofonctionnels, qui sont obtenus par action d'une molécule d'un composé alkylolithien sur une molécule de monomère, le butyllithium tertiaire et le butyllithium secondaire donnant les meilleurs rendements en oligomères [1].

Résultats

(A) Mise en évidence de la formation de deux types de produits lors de la désactivation d'un isoprenyllithium par un halogénure d'alcyle

En étudiant l'oligomérisation anionique de l'isoprène amorcée par le butyllithium tertiaire dans l'hexane et en utilisant l'iodure de méthyle comme agent de terminaison, nous avons observé la formation de deux types de produits pour chaque degré de polymérisation: les uns de formule générale $t\text{-BuM}_n\text{CH}_3$ correspondant à la fixation du radical méthyle de l'agent de terminaison sur l'extrémité active de l'oligomère vivant (M = unité isoprénique); ces produits correspondent à la terminaison normale attendue, les autres de formule générale $t\text{-BuM}_n\text{-}t\text{-Bu}$ correspondant à la fixation du radical t -butyle de l'amorceur sur le site actif de la chaîne.

Ce résultat fondamental est illustré par le chromatogramme analytique du mélange d'oligomères obtenus (Fig. 1): chaque massif de pics relatif aux différents types d'addition de l'oligomère désactivé RM_nCH_3 correspondants à un même degré de polymérisation et de masse moléculaire donnée M est suivi d'un massif de pics correspondant tous à la masse $M + 42$ (différence entre la masse du t -butyle de celle du méthyle).

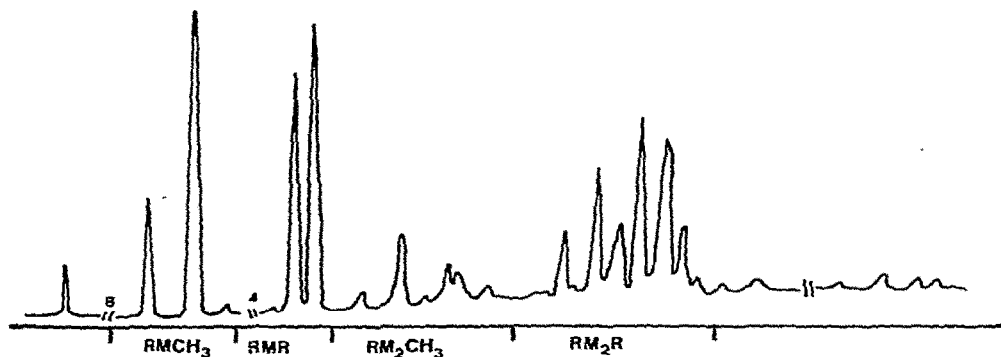
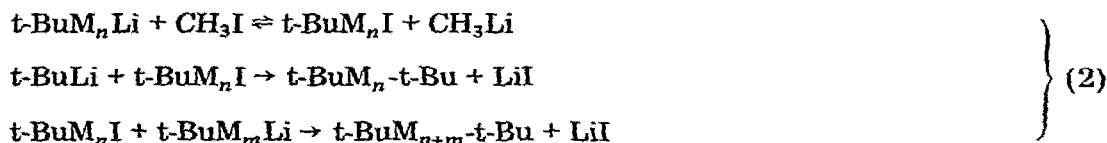


Fig. 1. Chromatogramme des produits obtenus lors de la désactivation par l'iodure de méthyle d'un oligoisoprenyllithium amorcé par le butyllithium tertiaire dans le benzène ($R = t\text{-Bu}$ et $R' = \text{CH}_3$). [Monomère]/[Amorceur] = 1/2.

Nous avons constaté qu'en utilisant le bromure de *t*-butyle en tant qu'agent de terminaison, on n'obtient qu'un seul type de produits de formule $t\text{-BuM}_n\text{-}t\text{-Bu}$.

Nous avons émis l'hypothèse que les produits du type $t\text{-BuM}_n\text{-}t\text{-Bu}$ pouvaient se former lors de réactions d'échange halogène—lithium entre les différentes espèces en présence au moment de la terminaison selon les processus possibles suivants:



Extension à d'autres amorceurs et à d'autres agents de terminaison (Fig. 2). Nous avons amorcé l'oligomérisation de l'isoprène par différents amorceurs RLi ($R = t\text{-Bu}$ et $s\text{-Bu}$) et nous avons utilisé d'autres halogénures d'alkyle $\text{R}'\text{X}$ comme agent de terminaison ($R' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ et $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$). Dans tous les cas nous avons constaté qu'il était possible d'obtenir deux types de produits: les produits de formule $\text{RM}_n\text{R}'$ que nous appellerons produits "normaux" et les produits RM_nR que nous appellerons produits "d'échange". Nous avons étudié l'influence de différents paramètres sur la distribution des produits obtenus: amorceur, agent de terminaison, solvant, rapport [monomère]/[amorceur] (M/A).

(B) Oligomérisation de l'isoprène dans le benzène

(1) Influence du rapport M/A

(a) *Désactivation par l'iodure de méthyle.* Nous avons rassemblé dans le Tableau 1, les pourcentages de chaque type de produits RM_nCH_3 et RM_nR obtenus lors de la désactivation d'un oligoisoprenyllithium par l'iodure de

TABLEAU 1

INFLUENCE DU RAPPORT M/A SUR LA DESACTIVATION D'UN OLIGO-ISOPRENYLLITHIUM

Agent de terminaison: CH₃I, Amorceur: t-BuLi, Solvant: Benzène

Rapport M/A	Agent de terminaison	1ère addition		2ème addition		3ème addition		4ème addition		Produit d'échange (%)
		RMCH ₃	RMR	RM ₂ CH ₃	RM ₂ R	RM ₃ CH ₃	RM ₃ R	RM ₄ CH ₃	RM ₄ R	
1/2	CH ₃ I	33	23	7	32	1.5	3	—	—	58
1	CH ₃ I	52	—	31	11	3	3	—	—	14
2	CH ₃ I	17	1	27	8	25	9	13	—	19
3	CH ₃ I	14	1	32	5	27	5	15	—	11
1	CH ₃ OH	RMH	—	RM ₂ H	—	RM ₃ H	—	RM ₄ H	—	—
—	—	—	47.6	—	37.2	—	12.7	—	2.5	—

TABLEAU 2

INFLUENCE DU RAPPORT M/A SUR LA DESACTIVATION D'UN OLIGO-ISOPRENYLLITHIUM

Agent de terminaison: EtBr, Initiateur: t-BuLi, Solvant: Benzène

Rapport M/A	Agent de terminaison	1ère addition		2ème addition		3ème addition		4ème addition		Produit d'échange (%)
		RM ₂ H ₅	RMR	RM ₂ C ₂ H ₅	RM ₂ R	RM ₃ C ₂ H ₅	RM ₃ R	RM ₄ C ₂ H ₅	RM ₄ R	
1/2	EtBr	75	6	13	6	1	—	—	—	11
1	EtBr	45	2	43	6	4	—	—	—	8
2	EtBr	13	—	44	—	43.5	—	—	—	—
1	MeOH	1ère Add.	—	2ème Add.	—	3ème Add.	—	4ème Add.	—	—
—	—	—	47.6	—	37.2	—	12.7	—	2.5	—

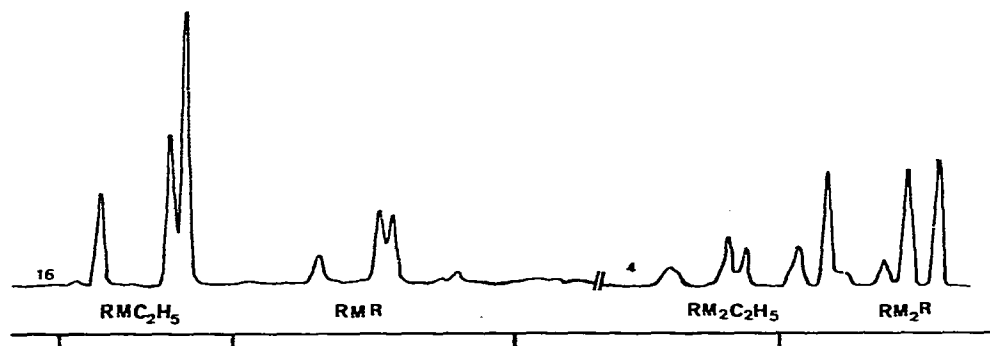


Fig. 2. Chromatogramme des produits obtenus lors de la désactivation par l'iodure d'éthyle d'un oligoisoprenyllithium amorcé par le butyllithium secondaire dans le benzène ($R = s\text{-Bu}$ et $R' = \text{C}_2\text{H}_5$) $[\text{Monomère}]/[\text{Amorceur}] = 1/4$.

méthyle; de plus nous avons indiqué à titre de comparaison le pourcentage de produit obtenu lorsqu'on désactive par le méthanol.

On constate deux faits importants: le rendement en produits d'échange est notable pour des rapports M/A faibles et très faible pour des rapports M/A plus élevés; et le massif de pics correspondant à la deuxième addition est le plus riche en produits d'échange.

(b) *Désactivation par le bromure d'éthyle.* Le Tableau 2 indique la composition du mélange d'oligomères obtenus lors de la désactivation par le bromure d'éthyle; nous constatons là encore que la deuxième addition est la plus riche en produits d'échange pour des rapports M/A faibles et que la formation de ces produits d'échange est favorisée par la présence d'un excès d'amorceur n'ayant pas réagi avec l'isoprène.

(2) Influence de l'agent de terminaison $R'X$

(a) *Influence du radical R' .* En comparant les résultats obtenus dans le cas de la désactivation d'un isoprenyllithium par l'iodure de méthyle et l'iodure d'éthyle, on constate que l'utilisation de ce dernier favorise la formation de produit d'échange, le rendement global de RM_nR étant le double de celui obtenu dans le cas de l'iodure de méthyle (Tableau 3).

(b) *Influence de l'halogène.* Le Tableau 4 montre qu'en passant du bromure d'éthyle à l'iodure d'éthyle le rendement en produit d'échange est augmenté, surtout au niveau de la deuxième addition.

Ce dernier résultat va dans le sens des caractères généraux connus pour les réactions d'échange halogène—lithium pour lesquelles les vitesses décroissent dans l'ordre: $v(\text{I}) > v(\text{Br}) > v(\text{Cl})$ [13].

(3) Influence de l'amorceur

L'utilisation du butyllithium secondaire comme amorceur nous a conduit à une distribution en produits normaux et en produits d'échanges comparable à celle obtenue avec le butyllithium tertiaire. Nous avons reporté dans le Tableau 5 la composition des mélanges obtenus en utilisant de faibles rapports M/A et en désactivant par l'iodure d'éthyle.

On constate que le rendement en produits d'échange n'est important, pour les

TABLEAU 3

INFLUENCE DU RADICAL ALCOYL R' DE L'AGENT DE TERMINAISON

Amorceur: t-BuLi, M/A = 1, Solvant: Benzène

Agent de terminaison	1ère addition		2ème addition		3ème addition		4ème addition		Produit d'échange (%)
	RMR'	RMR	RM ₂ R'	RM ₂ R	RM ₃ R'	RM ₃ R	RM ₄ R'	RM ₄ R	
MeI	52	—	31	11	3	3	—	—	14
EtI	52	3	12	28	5	—	—	—	31
MeOH	47.6		37.2		12.7		2.4		—

produits de première addition, qu'en présence d'un excès d'amorceur.

De plus la comparaison des degrés de polymérisation obtenus lors de la désactivation par le méthanol d'une part et par l'iodure d'éthyle d'autre part pour un rapport M/A = 1/4 permet de mettre en évidence une augmentation du pourcentage global des produits de 2ème addition (produits normaux + produits d'échange); cette augmentation se fait au détriment de la 1ère addition.

(c) Oligomérisation de l'Isoprène dans l'hexane et le cyclohexane

Le rapport vitesse d'amorçage/vitesse de propagation variant avec le solvant, on peut s'attendre à une distribution différente des degrés de polymérisation de l'oligomère vivant: c'est ce que l'on observe effectivement (Tableau 6). On constate une influence du solvant sur le rapport produits d'échange/produits normaux, qui se traduit par une diminution du rendement global en produits d'échange lorsqu'on passe du benzène à l'hexane, puis au cyclohexane (Tableau 6).

Le Tableau 7 regroupe les résultats relatifs à la désactivation d'un oligoisoprenyllithium dans le cyclohexane pour différents rapports M/A. Nous constatons que pour des rapports M/A faibles les réactions d'échange se produisent dans le cyclohexane avec des rendements du même ordre de grandeur pour les deux premières additions lorsque M/A = 1/4, et plus élevés pour la première addition lorsque M/A = 1/2 ou 3/4. Pour un rapport M/A plus élevé, on n'obtient que de faibles quantités de produit d'échange.

Nous avons vérifié que les effets des différents paramètres sur la répartition des produits d'échange se manifestaient dans le même sens que dans le benzène: l'iodure d'éthyle conduit à un pourcentage de produit d'échange plus élevé que l'iodure de méthyle, tandis que le bromure d'éthyle ne conduit qu'à un faible pourcentage de produit d'échange pour des rapports M/A identiques.

Discussion et conclusions

Dans ce travail nous avons étudié les réactions d'un oligoisoprenyllithium RMLi de faible degré de polymérisation avec un halogénure d'alkyle R'X, dans les conditions d'une oligomérisation anionique conduisant à la présence d'un excès d'amorceur organolithien RLi. Dans tous les cas nous avons mis en évidence la formation de produits de terminaison normaux RM_nR' ainsi que de

TABLEAU 4
 INFLUENCE DE L'HALOGENE DE L'AGENT DE TERMINAISON

Amorceur: *t*-BuLi, M/A = 1, Solvant: Benzène

Agent de terminaison	1ère addition		2ème addition		3ème addition		4ème addition		Produit d'échange (%)
	RM ₂ C ₂ H ₅	RMR	RM ₂ C ₂ H ₅	RM ₂ R	RM ₃ C ₂ H ₅	RM ₃ R	RM ₄ C ₂ H ₅	RM ₄ R	
EtBr	46	2	43	6	4	—	—	—	8
EtI	52	3	12	28	5	—	—	—	81
MeOH	47.6		37.2		12.7		2.4		

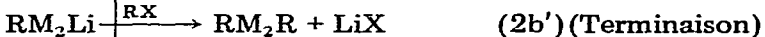
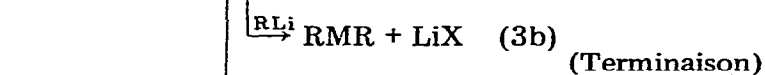
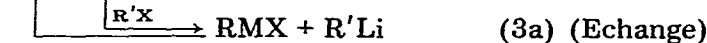
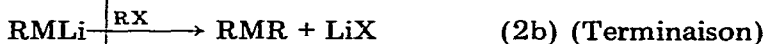
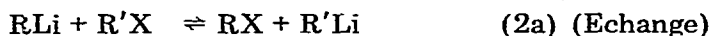
TABLEAU 5
DESACTIVATION D'UN OLIGOISOPRENYLLITHIEN AMORCE PAR LE BUTYLLITHIUM
SECONDAIRE

Solvant: benzène

Agent de terminaison	Rapport M/A	1ère addition		2ème addition		3ème addition		Produit d'échange (%)
		RM ₂ C ₂ H ₅	RMR	RM ₂ C ₂ H ₅	RM ₂ R	RM ₃ C ₂ H ₅	RM ₃ R	
EtI	1/4	52	25	6	17	—	—	42
EtI	1/2	55	18.5	6	20	—	—	38.5
EtI	3/4	52	5	10	28	4	—	33
MeOH	1/4							
		93		7		—		—

produits d'échange RM_nR dont la distribution dépend des paramètres de la réaction.

Les différentes réactions susceptibles de se produire lors de l'addition de l'agent de terminaison permettent d'envisager la provenance des produits RM_nR' et RM_nR (Schéma 1). Les produits RMR' et RM₂R' proviennent respec-



SCHEMA 1

tivement de RMLi et de RM₂Li par une réaction de terminaison normale (1).

Le produit RMR peut provenir de RMLi: par la réaction 2a suivie de 2b et par la réaction 3a suivie de 3b. Ces deux processus nécessitent la présence d'un excès d'amorceur au moment de la terminaison.

Le produit RM₂R peut provenir de RMLi par la réaction 3a suivie de 3c. Ce

TABLEAU 6
INFLUENCE DU SOLVANT SUR LA FORMATION DES PRODUITS D'ÉCHANGE

Amorceur RLi	Rapport M/A	Agent de terminaison	Solvant	Produits		1ère addition		2ème addition		3ème addition	
				Echange	normal	RMCH ₃	RMR	RM ₂ CH ₃	RM ₂ R	RM ₃ CH ₃	RM ₃ R
t-BuLi	1/2	MeI	Benzène	59	41.5	33	23	7	32	1.5	4
t-BuLi	1/2	MeI	Hexane	42	58	37	3	17.5	33	3	6
t-BuLi	1/2	MeI	Cyclohexane	37.5	61.5	42.5	22.5	19	15	—	—

TABLEAU 7
DESACTIVATION D'UN OLIGOISOPRENYLLITHIEN DANS LE CYCLOHEXANE

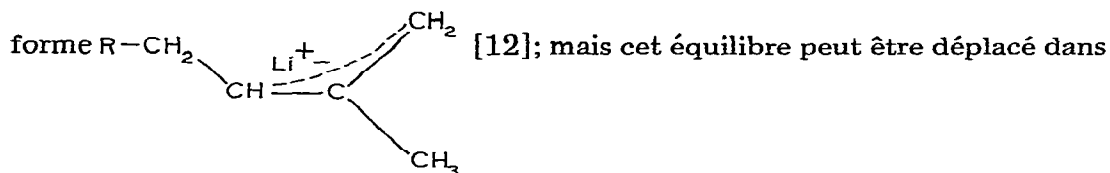
Amorceur: t-BuLi

Rapport M/A	Agent de terminaison	1ère addition		2ème addition		3ème addition		4ème addition		Produit d'échange (%)
		RMCH ₃	RMR	RM ₂ CH ₃	RM ₂ R	RM ₃ CH ₃	RM ₃ R	RM ₄ CH ₃	RM ₄ R	
1/4	CH ₃ I	28	22	18	23	4	5	—	—	50
1/2	CH ₃ I	43	22	20	15	—	—	—	—	37
3/4	CH ₃ I	38	24	15	15	5	3	—	—	42
—	—	RM ₂ H ₅	RMR	RM ₂ C ₂ H ₅	RM ₂ R	RM ₃ C ₂ H ₅	RM ₃ R	RM ₄ C ₂ H ₅	RM ₄ R	—
3	C ₂ H ₅ I	16	1	34	2	26	3	18	—	6
4	C ₂ H ₅ I	10	2	30	1	31	2	24	—	5

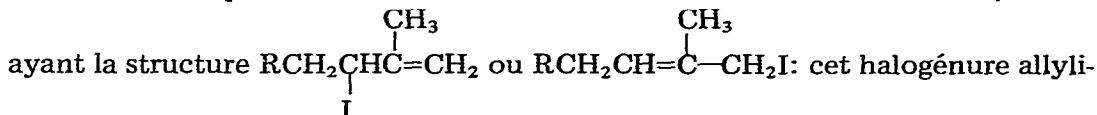
processus ne nécessite pas la présence d'un excès d'amorceur; il ne conserve pas la distribution des masses moléculaires de l'oligomère vivant et enrichit la seconde addition au détriment de la première. Aussi le produit RM_2R peut provenir de RM_2Li par la réaction 2b' ou de RM_2Li par la réaction 3a' suivie de 3b'.

Ces deux derniers processus nécessitent la présence d'un excès d'amorceur. Ne connaissant pas les constantes de vitesses de ces différentes réactions on ne peut obtenir quantitativement la distribution des produits mais nos résultats appellent les remarques suivantes:

La réaction d'échange entre un alkyl lithien et un halogénure d'alkyle (2a) est un équilibre où les concentrations des différents constituants sont voisines pour $R = C_4H_9$, $R' = Et$ ou Me [10], cette réaction se produit donc lors de la désactivation en présence d'un excès d'amorceur, l'équilibre étant déplacé dans le sens de la formation de l'organolithien le plus polarisé [11]. Cette réaction ne nous paraît pas suffisante pour expliquer l'ensemble de nos résultats dans la mesure où nous observons en général un pourcentage de produits d'échange plus élevé dans la seconde addition que dans la première, et dans certains cas un enrichissement global de la deuxième addition au détriment de la première; ce phénomène ne peut être expliqué que par l'intervention du processus (3a) suivi de 3c ou du processus 3a' suivie de 3b'; la réaction 3a, échange entre l'espèce oligomérique vivante et l'agent de terminaison est certes favorable à la formation de $RMLi$, qui est une espèce π -allylique délocalisée de la

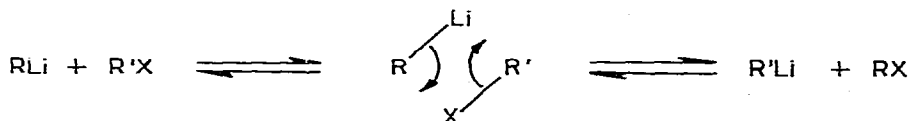


la mesure où le produit RMX est consommé dans une réaction 3b ou 3c; RMX



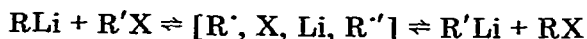
que peut être très réactif dans une réaction de terminaison 3b ou 3c conduisant au produit d'échange.

En résumé, la distribution des produits obtenus dépend de la réactivité de $R'X$ vis-à-vis de RLi ou RM_nLi dans deux types de réactions: la réaction de terminaison qui fait intervenir la polarisation de la liaison $C^{\delta+}-X^{\delta-}$, et les réactions d'échange dont le mécanisme doit être envisagé ici; Gilman [13] et plus récemment Winkler et Winkler [14] envisagent un mécanisme ionique à quatre centres impliquant simultanément l'attaque nucléophile du carbanion sur le brome et l'attaque électrophile du lithium sur le carboné:



Cependant Ward, Lawler et Copper [15] de même que Russel et Lamson [16]

interprètent les réactions d'échange sur la base d'un mécanisme radicalaire:



Nous avons montré que différents halogénures d'alkyle conduisaient à des rendements en produits d'échange différents, mais il est difficile de relier les effets individuels de R' et de X sur chacune des réactions envisagées à l'importance des réactions d'échange par rapport à la réaction de terminaison. Cependant il convient de remarquer que Halpern a montré que les vitesses d'abstraction d'un atome d'halogène d'un halogénure d'alkyle dans différents processus radicalaires croissaient dans l'ordre: $v(\text{RBr}) < v(\text{RI})$, et $v(\text{CH}_3\text{I}) < v(\text{C}_2\text{H}_5\text{I})$ [17]; nous avons constaté le même ordre pour la probabilité de formation des produits d'échange.

L'extension de cette étude à d'autres dienyllithiens ainsi que la détermination de la microstructure des produits obtenus sont en cours. D'autre part, ayant montré la possibilité de réactions d'échange entre un oligodienyllithien et un halogénure d'alkyle, il serait intéressant d'étudier l'importance de réactions analogues lors de la réaction de polymères vivants avec un dihalogénure, situation rencontrée par exemple dans le cas du couplage des molécules d'un copolymère vivant en vue de l'obtention d'un copolymère triséquencé*.

Partie expérimentale

Préparation d'un oligomère désactivé

L'isoprène Fluka purum est séché sur hydrure de calcium, dégazé sous vide, prépolymérisé sur butyllithium normal, distillé et conservé sur rampe à vide.

Le butyllithium (tertiaire et secondaire) Alpha Inorganics est dosé par la méthode de Gilman et Haubein [18]. La quantité désirée est prélevée en boîte à gants, puis le solvant est éliminé sous vide.

Les solvants (hexane, cyclohexane, benzène Merck p.a.) sont dégazés sous vide, conservés sur rampe à vide dans un manchon contenant du n-butyllithium d'où ils sont distillés directement dans le réacteur.

Les oligomères sont préparés dans un réacteur scellé sous vide; les différents réactifs sont ajoutés au milieu réactionnel par l'intermédiaire de joints fragiles. Pour un rapport monomère/amorceur égal à l'unité, 5×10^{-2} mol d'isoprène sont distillés lentement dans 250 ml de solvant contenant 5×10^{-2} mol de butyllithium à 10°C. On laisse se dérouler l'oligomérisation pendant 18 h à température ambiante puis on ajoute l'agent de terminaison que l'on laisse en contact 6 h avec le milieu réactionnel; l'appareil est alors mis à la pression atmosphérique, l'excès d'organolithien est hydrolysé et la phase organique est soumise directement à l'analyse.

Analyse du milieu réactionnel

(1) Le mélange est soumis à la chromatographie en phase gazeuse analytique (appareil Hewlett-Packard 5700). Phase stationnaire: Methylsilicone SE 30 10%

* Remarque suggérée par l'un des examinateurs.

sur Chromosorb WAW DNCS 80/100 mesh; Colonne: 4 m, ϕ 1/8; température de colonne: 70–250°C (8°C/min); température de l'injecteur: 250°C; température du détecteur : 250°C; Gaz vecteur : hélium (30 ml/min).

(2) La masse des différents types d'oligomères obtenus est déterminée par couplage spectrographie de masse/chromatographie en phase vapeur sur appareil Thomson.

Bibliographie

- 1 F. Schue et S. Bywater, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970) 271.
- 2 F.E. Naylor, H.L. Hsieh et I.C. Randall, *Macromolecules*, 3 (1970) 486.
- 3 W.H. Glaze, J.E. Hanicak, M.L. Moore et J. Chaudhuri, *J. Organometal. Chem.*, 44 (1972) 39.
- 4 B. Kaempf, A. Deluzarche, R. Mechin, F. Schue, J. Sledz et C. Tanielian, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 1149.
- 5 W.H. Glaze, J.E. Hanicak, D.J. Berry et D.P. Duncan, *J. Organometal. Chem.*, 44 (1972) 49.
- 6 J. Sledz, F. Schue, B. Kaempf et S. Libs, *Eur. Polym. J.*, 10 (1974) 1207.
- 7 J. Brossas, C.P. Pinazzi et F. Clouet, *J. Polym. Sci.*, 11 (1973) 1517.
- 8 J. Brossas, J.M. Catala, G. Clouet et Z. Gallot, *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, 278 (1974) 1031.
- 9 H. Gilman, F.W. Moore et O. Baine, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63 (1941) 2479.
- 10 H. Gilman et R.G. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63 (1941) 1441.
- 11 D.E. Applequist et D.F. O'brien, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 743.
- 12 J. Sledz, B. Kaempf et F. Schue, *Makromol. Chem.*, 176 (1975) 459.
- 13 R.G. Jones et H. Gilman dans *Organic Reactions*, Vol. VI, John Wiley and Sons, N.Y., 1951, p. 339.
- 14 H.J.S. Winkler et H. Winkler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 964.
- 15 H.R. Ward, R.G. Lawler et R.A. Cooper, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 746.
- 16 G.A. Russel et D.W. Lamson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 3968.
- 17 F.B. Chock et J. Halpern, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 582.
- 18 H. Gilman et A.H. Haubein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66 (1944) 1515.