

## THIOCYANATION ET SELENOCYANATION DES OLEFINES PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE

G. CAUQUIS\* et G. PIERRE

Laboratoire d'Electrochimie Organique et Analytique† du Département de Recherche Fondamentale, Centre d'Etudes Nucléaires, B.P. 85, 38041 Grenoble-Cedex et Université Scientifique et Médicale de Grenoble, France

(Received in France 9 May 1977; Received in the UK for publication 24 October 1977)

**Résumé**—Le thiocyanogène (SCN)<sub>2</sub> et le sélénocyanogène (SeCN)<sub>2</sub> préparés par oxydation anodique des pseudohalogénures correspondants dans l'acétonitrile, sont utilisés pour l'étude de la thiocyanation et de la sélénocyanation des oléfines. Grâce au milieu aprotique constitué par l'acétonitrile, le caractère de bidentate que possède l'ion SCN<sup>-</sup> est mis en évidence et permet d'obtenir deux des isomères attendus avec des rendements comparables. L'un d'eux est le composé dithiocyané vrai tandis que l'autre est le composé  $\alpha$ -thiocyané  $\beta$ -isothiocyané. Le mécanisme de cette addition est discuté et diverses observations en faveur d'un mécanisme ionique sont présentées.

**Abstract**—Thiocyanogen (SCN)<sub>2</sub> and selenocyanogen (SeCN)<sub>2</sub>, electrochemically generated by anodic oxidation of the corresponding pseudohalides, were used to study the thiocyanation and selenocyanation of unsaturated hydrocarbons in acetonitrile. In the aprotic medium, the ambident character of the SCN<sup>-</sup> ion was revealed, two isomeric products were formed in similar yields, the dithiocyanato product, and the  $\alpha$ -thiocyanato  $\beta$ -isothiocyanato compound. The mechanism of the addition reaction is discussed and various results are given which support an ionic mechanism.

Nous avons montré antérieurement que l'oxydation anodique des ions thiocyanate et sélénocyanate dans l'acétonitrile permettait d'obtenir des solutions relativement stables des pseudohalogènes (SCN)<sub>2</sub><sup>1</sup> et (SeCN)<sub>2</sub>.<sup>2</sup> Nous avons également constaté que ces solutions pouvaient être utilisées pour préparer les dérivés de substitution, par les groupes -SCN et -SeCN, de certains substrats aromatiques. Ces dérivés peuvent être obtenus avec des rendements élevés et une pureté satisfaisante en oxydant l'anion pseudohalogénure en présence des substrats à condition d'opérer à un potentiel anodique contrôlé de telle façon que ni ces substrats ni leurs produits de substitution ne soient oxydés.<sup>3</sup>

Ces résultats nous ont incités à étudier dans les mêmes conditions l'addition du (SCN)<sub>2</sub> et du (SeCN)<sub>2</sub> sur les oléfines.‡ L'intérêt d'une telle entreprise était triple; l'addition de (SeCN)<sub>2</sub> semble n'avoir jamais été étudiée, et quant au mécanisme de l'addition de (SCN)<sub>2</sub>, il n'a fait l'objet, jusqu'à ce jour, que de quelques discussions.<sup>4,9,16</sup> Enfin, si l'on admettait un mécanisme ionique, le caractère de bidentate que possèdent les ions SCN<sup>-</sup> et SeCN<sup>-</sup> et le caractère fortement nucléophile que détient l'azote dans ces ions<sup>4</sup> pouvaient faire espérer l'obtention à côté des dérivés thiocyanés et sélénocyanés, de dérivés (mono ou di-)isothiocyanés ou isosélénocyanés contenant les groupes -N=C=S et -N=C=Se. Quelques expériences préliminaires avaient également montré que la facile oxydation des ions SCN<sup>-</sup> et SeCN<sup>-</sup> permettait de réaliser celle-ci en présence des oléfines retenues.

Bien que SCN<sup>-</sup> et SeCN<sup>-</sup> puissent être oxydés dans d'autres solvants que l'acétonitrile, nous avons conservé le milieu constitué par celui-ci chargé de perchlorate de tétraéthylammonium 10<sup>-1</sup>M. Les alcools et l'acide

acétique utilisés par certains auteurs dans leurs essais de thiocyanation électrochimique<sup>5,6</sup> présentaient *a priori* l'inconvénient d'être protiques, ce qui explique peut être les faibles rendements qui sont alors observés, en particulier en dérivés isothiocyanés. Le seul inconvénient de l'acétonitrile est la lenteur avec laquelle s'y effectue l'addition. Pour cette raison, nous nous sommes limités à des oléfines portant des groupes donneurs d'électrons qui facilitent la réaction comme l'ont montré des travaux consacrés à la thiocyanation en milieu benzénique.<sup>7</sup>

**Thiocyanation électrochimique.** L'addition du dimère (SCN)<sub>2</sub> sur les doubles liaisons est connue puisqu'elle constitue une méthode de détermination du degré d'insaturation des huiles et des graisses, mais la génération électrochimique du thiocyanogène n'a été envisagée que très récemment.<sup>8,9</sup>

Une étude détaillée de cette addition suppose que l'on sache séparer et distinguer les dérivés thiocyanés vrais et les dérivés isothiocyanés. La chromatographie s'est révélée être une bonne méthode de séparation de ces isomères. Quant à leur identification, il a déjà été établi<sup>11,12</sup> que tandis que la vibration  $\nu_{as}$  (C-N) apparaît comme une bande fine peu intense entre 2100 et 2170 cm<sup>-1</sup> dans le spectre infrarouge des dérivés thiocyanés vrais, cette même vibration fournit une bande large et intense<sup>11,13</sup> située vers 2050 cm<sup>-1</sup> dans le cas des composés isothiocyanés. La bande de vibration  $\nu_s$  (C-N) est située à des fréquences plus distinctes pour les deux composés ( $\nu_{-SCN} = 700-750$  cm<sup>-1</sup> et  $\nu_{-NCS} = 950-1100$  cm<sup>-1</sup>)<sup>11</sup> mais sa faible intensité rend son utilisation délicate.

Cette caractérisation par l'infrarouge ne permet pas de préciser les positions respectives des groupes -SCN et -NCS.

La RMN a permis de résoudre ce problème. En effet (Tableau 1), les dérivés dithiocyanés vrais, dûment caractérisés par l'infrarouge, d'oléfines symétriques telles que le *cis*- et le *trans*-butène permettent de connaître le

\*Équipe de Recherche Associée au C.N.R.S. No. 675.

‡Les résultats décrits ici ont été présentés au 27<sup>ème</sup> Congrès de la Société Internationale d'Electrochimie (Zürich, 6-11 Septembre 1976).



Tableau 2. Rendements et proportions en pour cent des dérivés dithiocyanés. Solvant  $\text{CH}_3\text{CN}$ , électrolyte  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$   $\text{N}/10$ ,  $\theta = 5^\circ$ , anode à 0.7 V vs  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$   $10^{-2}$  M. (a) Electrolyte  $\text{LiClO}_4$   $10^{-1}$  M, (b) En présence d'eau M, (c) Synthèse chimique

Composé	Rendement global	-C-C-		-C-C-	
		SCN	SCN	SCN	SCN
<i>t</i> -Butène-2	25	85	15		
<i>c</i> -Butène-2	40	70	30		
Éthoxyéthylène	75	0	100		
<i>n</i> -Butoxyéthylène	80	0	100		
Tétraméthyléthylène	80	70	30		
a	55	78	22		
b	80	40	23		37
c	30	73	27		
Triméthyl-2,4,6 styrène	80	65	35		
a	55	80	20		
b	80	65	28		7
c	63	63	37		

Tableau 3. Comparaison des spectres RMN des produits de thiocyanation et de sélénocyanation d'alkoxyéthylènes.  $\delta$  ppm, solvant  $\text{CDCl}_3$ , référence interne TMS

Éthoxyéthylène	-CH <sub>2</sub> -XCN	-O-CH-XCN	-CH <sub>2</sub> -O-	-CH <sub>3</sub>
	Thiocyanation	3.25 doublet	5.16 triplet	3.8 complexe
Sélénocyanation	3.25 doublet	4.75 triplet	3.55 complexe	1.22 triplet

<i>n</i> -Butoxyéthylène	-CH <sub>2</sub> -XCN	-O-CH-XCN	-CH <sub>2</sub> -O-	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-CH <sub>3</sub>
	Thiocyanation	3.23 doublet	5.1 triplet	3.8 complexe	1.55 complexe
Sélénocyanation	3.3 doublet	4.72 triplet	3.58 complexe	1.5 complexe	0.92 triplet

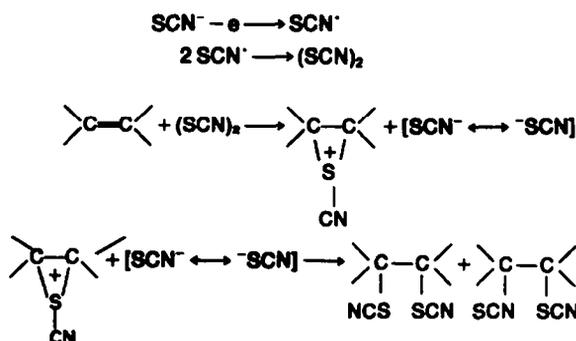
#### DISCUSSION DU MÉCANISME D'ADDITION DES PSEUDOHALOGÈNES SUR LES OLÉFINES

Parmi les diverses réactions de pseudohalogénéation électrochimique des doubles liaisons, seule la thiocyanation a fait l'objet de quelques études mécanistiques. Deux hypothèses de mécanisme ont été discutées.

Pour certains auteurs, la réaction est radicalaire,<sup>5,13,16</sup> le radical  $\text{SCN}^\cdot$  provenant soit de l'oxydation de l'anion  $\text{SCN}^-$ , soit de la dissociation du pseudohalogène  $(\text{SCN})_2$ . Ce mécanisme a été récemment avancé à propos de réactions effectuées dans le benzène et l'acétonitrile, milieux dans lesquels les cinétiques sont particulièrement

lentes mais accélérées par la lumière. Pour d'autres auteurs,<sup>8,9</sup> le mécanisme serait de type ionique et ferait intervenir un ion cyanosulfonium analogue aux ions halogénium dont la formation est admise dans l'addition des halogènes sur les oléfines.<sup>17</sup>

En fait, la littérature est assez confuse sur la question et les divers auteurs ayant utilisé des solvants différents, il conviendrait de faire une étude systématique de l'influence du milieu. Pour notre part, nous nous proposons simplement de montrer que les résultats obtenus dans le présent travail s'expliquent bien en admettant le mécanisme ionique.



L'ensemble de ces résultats a été acquis dans des opérations menées à l'obscurité afin d'éviter toute activation photochimique qui pourrait favoriser un mécanisme radicalaire. Il est d'autre part évident que le réactif initial est le dimère  $(\text{SCN})_2$ . Nous avons en effet montré antérieurement<sup>1</sup> que, dans les conditions utilisées, c'est ce dimère qui est obtenu et cela à un potentiel auquel les oléfines considérées ne sont pas oxydées. De plus, les réactions d'addition sont généralement lentes et leur durée est incompatible avec l'existence au sein de la solution des radicaux  $\text{SCN}^\cdot$  qui sont bien les produits primaires de l'oxydation des ions  $\text{SCN}^-$  mais qui sont très instables.<sup>1</sup> Une solution du pseudohalogène obtenue par voie chimique<sup>9</sup> et non par voie électrochimique et à laquelle on ajoute l'oléfine fournit d'ailleurs les mêmes composés. On note seulement (Tableau 2) des rendements plus faibles. Ce résultat s'explique sans doute par le fait que l'oxydation anodique des ions  $\text{SCN}^-$  en présence des oléfines permet la consommation immédiate du dimère par celles-ci. La solution reste donc toujours diluée en ce dimère, ce qui évite sa dégradation, ainsi que nous l'avons précédemment observé.<sup>1</sup>

Le Tableau 2 montre que l'on obtient des proportions comparables des deux isomères attendus alors que selon la littérature, l'obtention de dérivé  $\alpha$ -thiocyané  $\beta$ -isothiocyané est soit absente, soit limitée à de très faibles pourcentages. Cette différence avec les résultats antérieurs est sans doute à attribuer à un effet de solvant. En effet, ces travaux antérieurs ont été généralement menés dans des solvants protiques (méthanol, éthanol, acide acétique).<sup>5,6,9</sup> Le proton du solvant, ou le solvant lui-même par l'intermédiaire d'une liaison hydrogène, peut alors se fixer sur l'azote qui est l'atome le plus nucléophile de l'ion  $\text{SCN}^-$  formé lors de l'attaque électrophile de l'oléfine par le dimère. Il peut alors interdire l'attaque de l'ion cyanosulfonium par l'atome d'azote de l'anion  $\text{SCN}^-$ , empêchant ainsi la formation de l'isomère isothiocyané. Si cette interprétation est exacte, l'introduction dans l'acétonitrile d'une espèce autre que le proton, mais elle aussi capable de s'associer avec l'atome d'azote de  $\text{SCN}^-$ , doit modifier les pourcentages des deux isomères. C'est bien ce que l'on observe. En effet, si l'électrolyte indifférent est le perchlorate de lithium  $10^{-1}$  M, une association entre les ions  $\text{SCN}^-$  et  $\text{Li}^+$  peut être mise en évidence<sup>18</sup> et l'on a diverses raisons de penser qu'elle s'effectue par l'atome d'azote.<sup>19</sup> Dans ces conditions (Tableau 1), la thiocyanation électrochimique du tétraméthyléthylène et du triméthyl-2,4,6 styrène se fait avec un rendement diminué et la proportion d'isomère dithiocyané augmente.

Si au lieu de diminuer le caractère nucléophile de l'espèce capable d'attaquer l'ion cyanosulfonium, on ajoute au contraire un nucléophile plus fort que  $\text{SCN}^-$ , on doit simultanément observer une augmentation du rendement global d'addition et l'apparition d'un nouveau composé dont la formation est en compétition avec celles des dérivés dithiocyané et  $\alpha$ -thiocyané  $\beta$ -isothiocyané. Le choix de ce nucléophile est délicat: il ne doit pas être oxydable au potentiel nécessaire à la formation du  $(\text{SCN})_2$  ni trop basique puisque ce dernier serait alors instable.<sup>20</sup> L'eau à la concentration 1 M convient car à cette concentration, elle réagit avec  $(\text{SCN})_2$  plus lentement que les deux oléfines choisies pour effectuer cette comparaison. On constate (Tableau 2) que le rendement global est bien augmenté et que l'on isole un composé  $\alpha$ -thiocyané  $\beta$ -hydroxylé.

On notera enfin à l'appui de l'hypothèse du mécanisme

ionique, la très grande influence du groupe fixé en  $\alpha$  de la double liaison de l'oléfine; le rendement global et la proportion d'isomère  $\alpha$ -thiocyané  $\beta$ -isothiocyané augmentent avec le pouvoir donneur d'électron de ce substituant. Ce pouvoir donneur influe également sur la cinétique de l'addition. Alors qu'il faut environ 3 min à 20° pour que la moitié du thiocyanogène disparaisse lorsque l'on fait le mélange  $(\text{SCN})_2$   $10^{-3}$  M plus tétraméthyléthylène  $2 \times 10^{-3}$  M, ce même temps est d'environ 17 min dans le cas du triméthyl-2,4,6 styrène.

Il est vraisemblable que l'addition du sélénoyanogène se fait aussi par un mécanisme ionique bien que la faible réactivité de ce dimère vis-à-vis des oléfines et l'instabilité des composés sélénoyanés formés n'aient pas permis de le démontrer sans ambiguïté.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

La cellule d'électrolyse est une cellule Tacussel à double enveloppe type RMO4 dont la contenance est de 40 cm<sup>3</sup> environ. Le montage est classique à trois électrodes: l'électrode de travail de grande surface est une plaque de platine de 100 × 25 mm, l'électrode de référence est le système  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$   $10^{-2}$  M fonctionnant dans l'acétonitrile.

On introduit dans la cellule 40 cm<sup>3</sup> de solvant contenant l'électrolyte support  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  N/10, l'oléfine environ  $10^{-2}$  mole et une quantité double d'ion pseudohalogénaire. La concentration en eau dans le mélange est alors proche de  $10^{-2}$  M. Le potentiel imposé avec un potentiostat Tacussel ASA 100.1A est de 0.3 V lors des sélénoyanations et 0.7 V lors des thiocyanations, ce qui correspond au palier de la vague de diffusion des ions  $\text{SeCN}^-$  et  $\text{SCN}^-$ .<sup>1,2</sup> Dans ces conditions les densités de courant d'électrolyse sont voisines de 10 mA/cm<sup>2</sup> au début de l'expérience. La température de la solution est maintenue à une valeur voisine de 5° en assurant la circulation d'un liquide froid à l'intérieur de la double enveloppe de la cellule. Les composés caractérisés par leur formule moléculaire ont donné des résultats de microanalyse à  $\pm 0.3\%$  de la théorie pour tous les éléments.

#### Extraction des isomères thiocyanés

Après oxydation totale des ions thiocyanates introduits, la solution est encore maintenue à 0° environ pendant 1-12 h suivant la cinétique de la réaction d'addition. Après évaporation de l'acétonitrile à froid et sous pression réduite, on reprend le dépôt avec 100 cm<sup>3</sup> d'éther éthylique. La solution étherée est concentrée pour atteindre une valeur de 10 cm<sup>3</sup> environ puis chromatographiée sur une colonne de gel de silice (Merck 60, granulométrie 0.063-0.200 mm; hauteur de la colonne 20 cm, diamètre 20 mm, pour une quantité de produit de l'ordre de 1 g). Il faut opérer rapidement car ces produits sont peu stables sur la colonne.

*Isomères des cis et trans-butène-2, du triméthyl-2,3 butène-2, des éthoxy et n-butoxy éthyène.* L'oléfine est éliminée lors de l'évaporation de l'acétonitrile. Le premier éluant est l'éther de pétrole qui permet de recueillir l'isomère  $\alpha$ -thiocyané  $\beta$ -isothiocyané. On obtient l'isomère dithiocyané vrai, lorsqu'il se forme, avec le second éluant constitué du mélange 70% éther de pétrole, 30% éther éthylique.

*Cas du triméthyl-2,4,6 styrène.* Avec l'éther de pétrole utilisé comme premier éluant on extrait l'oléfine en excès. Avec le mélange 90% éther de pétrole et 10% éther éthylique on obtient l'isomère  $\alpha$ -thiocyané  $\beta$ -isothiocyané. Enfin, on recueille le composé dithiocyané vrai avec l'éluant constitué de 70% d'éther de pétrole et 30% d'éther éthylique.

Lorsqu'il y a formation de thiocyno-alcool, on utilise le même solvant que pour les dérivés dithiocyanés vrais.

#### Extraction des dérivés sélénoyanés

Les dérivés sélénoyanés, instables sur les colonnes de chromatographie utilisées (silice ou alumine), sont purifiés par dissolutions successives dans l'éther éthylique et évaporation du solvant sous pression réduite.

Dans tous les cas nous avons vérifié que les manipulations

ayant pour but la purification des produits n'étaient pas à l'origine de leur isomérisation. Pour cela, après obtention d'un produit pur, nous lui avons fait redécrire tout le cycle de manipulations nécessaires à sa purification et nous avons pu remarquer qu'il n'avait subi aucune transformation.

#### Caractéristiques physiques et spectroscopiques des produits obtenus

**Dérivés dithiocyanés du cis-butène-2.** (a) *Dithiocyano-2,3 butane*. Liquide jaune clair; analyse centésimale:  $C_4H_8N_2S_2$ ; IR ( $cm^{-1}$ ): 2165 (fine); RMN ( $CDCl_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 1.63 (d, J = 7 Hz, 6H), 3.7 (m, 2H). (b) *Isothiocyano-2 thiocyano-3 butane*. Liquide jaune clair; analyse centésimale:  $C_4H_8N_2S_2$ ; IR ( $cm^{-1}$ ): 2165 (fine), 2130, 2000 (large); RMN ( $CDCl_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm):  $CH_2-C-SCN$  1.58 (d, J = 7 Hz),  $CH_2-C-NCS$  1.52 (d, J = 6.6 Hz),  $-CH-SCN$  3.4 (m),  $-CH-NCS$  3.9 (m).

**Dérivés dithiocyanés du trans-butène-2.** (a) *Dithiocyano-2,3 butane*. Solide incolore; F = 38°; analyse centésimale:  $C_4H_8N_2S_2$ ; IR ( $cm^{-1}$ ): 2165 (fine); RMN ( $CDCl_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 1.69 (d, J = 6.6 Hz, 6H), 3.5 (q, 2H). (b) *Isothiocyano-2 thiocyano-3 butane*. Liquide jaune clair; analyse centésimale:  $C_4H_8N_2S_2$ ; IR ( $cm^{-1}$ ): 2160 (fine), 2120, 2080 (large); RMN ( $CDCl_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm):  $CH_2-C-SCN$  1.56 (d, J = 6.8 Hz),  $CH_2-C-NCS$  1.50 (d, J = 6.6 Hz),  $-CH-SCN$  3.45 (m),  $-CH-NCS$  4.12 (M).

**Diméthyl-2,3 dithiocyano-2,3 butane**. Solide incolore; F = 61°; analyse centésimale:  $C_8H_{12}N_2S_2$ ; IR ( $cm^{-1}$ ): 2160 (fine); RMN ( $CDCl_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 1.73 (s).

**Diméthyl-2,3 isothiocyano-2 thiocyano-3 butane**. Liquide jaune clair; analyse centésimale:  $C_8H_{12}N_2S_2$ ; IR ( $cm^{-1}$ ): 2170 (fine), 2090 (large); RMN ( $CDCl_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 1.63 (s, 6H), 1.58 (s, 6H).

**(Triméthyl-2,4,6) phényl-1 dithiocyano-1,2 éthane**. Solide jaune clair; F = 77°; analyse centésimale:  $C_{13}H_{14}N_2S_2$ ; IR ( $cm^{-1}$ ): 2165 (fine); RMN ( $CDCl_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2.25 (s, 3H), 2.42 (s, 6H), 3.78 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 5.33 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 6.91 (s, 2H).

**(Triméthyl-2,4,6) phényl-1 isothiocyano-1 thiocyano-2 éthane**. Solide incolore; F = 103°; analyse centésimale:  $C_{13}H_{14}N_2S_2$ ; IR ( $cm^{-1}$ ): 2150 (fine), 2100 (large); RMN ( $CDCl_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2.26 (s, 3H), 2.42 (s, 6H), 3.33 (d, J = 7 Hz, 2H), 5.62 (t, J = 7 Hz, 1H), 6.92 (s, 2H).

**Ethoxy-1 isothiocyano-1 thiocyano-2 éthane**. Liquide jaune clair; analyse centésimale:  $C_6H_8N_2OS_2$ ; IR ( $cm^{-1}$ ): 2160 (fine), 2100-2000 (large); RMN (voir Tableau 3).

**n-Butoxy-1 isothiocyano-1 thiocyano-2 éthane**. Liquide jaune clair; analyse centésimale:  $C_8H_{12}OS_2$ ; IR ( $cm^{-1}$ ): 2165 (fine), 2040 (large); RMN (voir Tableau 3).

**Ethoxy-1 disélénothiocyano-1,2 éthane**. Liquide jaune instable; IR

( $cm^{-1}$ ): 2160 (fine); RMN (voir Tableau 3).

**n-Butoxy-1 disélénothiocyano-1,2 éthane**. Liquide jaune instable; IR ( $cm^{-1}$ ): 2160 (fine); RMN (voir Tableau 3).

**Diméthyl-2,3 hydroxy-1 thiocyano-2 butane**. Solide blanc; décomposition vers 100°; analyse centésimale:  $C_7H_{13}NOS$ ; IR ( $cm^{-1}$ ): 2160 (fine); RMN ( $CDCl_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 1.38 (s, 6H), 1.61 (s, 6H).

**(Triméthyl-2,4,6) phényl-1 hydroxy-1 thiocyano-2 éthane**. Liquide incolore. IR ( $cm^{-1}$ ): 2160 (fine); RMN ( $CDCl_3$ , TMS)  $\delta$  (ppm): 2.25 (s, 3H), 2.43 (s, 6H), 3.27 (m, 2H), 5.35 (t, J = 8 Hz, 1H), 6.85 (s, 2H).

#### REFERENCES

- G. Cauquis et G. Pierre, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris C*, **266**, 883 (1968).
- G. Cauquis et G. Pierre, *Ibid.* **269**, 740 (1969).
- G. Cauquis et G. Pierre, *Ibid.* **272**, 609 (1971).
- E. L. Wagner, *J. Chem. Phys.* **43**, 2728 (1965).
- G. Smith, *Brevet U.S.* 3.472.747 (4 Oct. 1969).
- J. F. McGhie, W. A. Ross, F. J. Juliotti et B. E. Grimwood, *J. Chem. Soc.* 4638 (1962).
- A. Liermain, *Ann. Chimie Paris* **9**, 507 (1954).
- L. S. Silbert, J. R. Russel et J. S. Showell, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **50**, 415 (1973).
- W. J. de Klein, *Electrochim. Acta* **18**, 413 (1973).
- H. P. Kaufmann et H. Grosse-Oestringhaus, *Fette u. Seifen* **49**, 194 (1942).
- J. S. Tayer et R. West, dans *Advances in Organometallic Chemistry* (Éditée par F. G. A. Stone et R. West), Vol. 5, pp. 169. Academic Press, New York (1967).
- E. Lieber, C. N. R. Rao et J. Ramachandran, *Spectrochim. Acta* **13**, 296 (1959).
- R. A. Cummins et P. Dunn, *Austr. J. Chem.* **17**, 411 (1964).
- L. Birckenbach et K. Kellermann, *Ber.* **58**, 786 (1925).
- R. G. R. Bacon, R. G. Guy, R. S. Irwin et T. A. Robinson, *Proc. Chem. Soc.*, 304 (1959).
- R. G. Guy et J. J. Thomson, *Chem. Ind.* **14**, 99 (1970).
- P. B. D. De La Mare et R. Bolton, dans *Electrophilic Addition to unsaturated systems* (Éditée par C. Eaborn), Monographie 4, pp. 113. Elsevier, New York (1966).
- J. Songstad et L. J. Stangeland, *Acta Chem. Scand.* **24**, 804 (1970).
- C. Menard, B. Wojtkowiak et M. Chabanel, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris C* **278**, 553 (1974).
- G. Cauquis et G. Pierre, résultats non publiés.