

## REACTION D'AMINOMERCURATION—XV

### AMINOMERCURATION D'OLEFINES PAR LES AMINES AROMATIQUES EN MILIEU AQUEUX

M. B. GASC, J. PERIE et A. LATTES\*

Laboratoire des Composés Azotés Polyfonctionnels, E.R.A. au CNRS No. 264, Université Paul Sabatier, 31077 Toulouse Cedex, France

(Received in France 2 August 1977; Received in the UK for publication 22 December 1977)

**Résumé**—Par aminomercuration en milieu aqueux, il a été possible d'aminer directement différentes oléfines par les amines aromatiques. La réaction est générale et régiospécifique avec les oléfines terminales. Cette particularité des amines aromatiques est liée à une mercuration préalable du cycle dont l'effet est de détruire le complexe amine-sel mercurique formé lors du mélange des réactifs et qui inhibe la réaction.

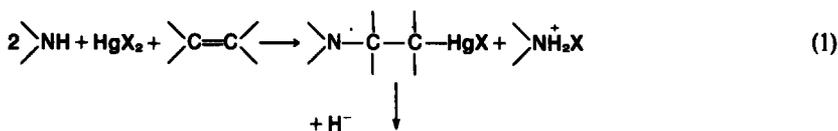
**Abstract**—Aminomercuration of double bond by aromatic amines is easily performed by using an aqueous solvent. No oxymercuration occurs. The reaction is general, regiospecific with terminal olefins. This specific feature of aromatic amines is due to a preliminary ring mercuration whose effect is to destroy the preformed amine/mercuric salt complex preventing the reaction.

La réaction d'aminomercuration, méthode directe d'amination des doubles liaisons, régiospécifique et stéréospécifique et dont le schéma général est rappelé ci-dessous, n'a été jusqu'à présent que peu applicable au cas des amines aromatiques,<sup>1</sup> ceci en raison de l'existence de la réaction compétitive de complexation du sel mercurique par l'amine (éqn 2).

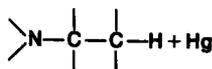
initial C (éqn 2) formé avec le sel mercurique soit détruit puisque sa formation inhibe la réaction.

Pour cela deux approches ont été envisagées:

(a) Transformer ce complexe C en un nouveau complexe du mercure dans lequel le métal aurait une réactivité électrophile suffisante vis à vis de la double liaison;



+ H<sup>-</sup>



Dans le cas particulier des amines aromatiques, la faible solubilité de ces complexes et leur stabilité relativement élevée<sup>2</sup> limitaient l'intérêt de la réaction, son rendement restant relativement faible, malgré des temps de réaction assez longs, plusieurs jours à la température ambiante.

Cependant en raison de l'intérêt toujours actuel de ce type de réaction, en particulier en relation avec la valorisation des produits du pétrole, nous avons reconsidéré ce problème, une mise au point bibliographique récente<sup>3</sup> ayant révélé l'absence de méthode générale d'amination des alcènes.

En effet, parmi les méthodes décrites dans la littérature mettant à profit l'activation des doubles liaisons par les sels métalliques autres que ceux du mercure, les plus générales d'entre elles utilisant respectivement le palladium<sup>4</sup> et le platine<sup>5</sup> ne s'appliquent pas aux amines aromatiques. Le succès de l'aminomercuration des oléfines par les amines aromatiques susceptible de combler cette lacune nécessitait donc que le complexe

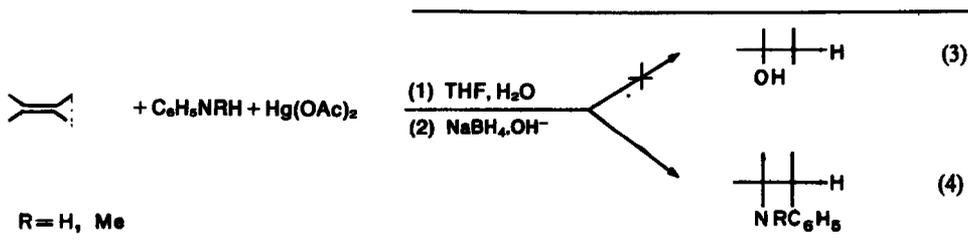
(b) Libérer les réactifs amine et sel mercurique en détruisant ce premier complexe C.

La première approche qui suppose l'existence autour de l'atome de mercure de plus de quatre ligands, situation tout à fait compatible avec les possibilités de coordinances élevées connues pour ce métal,<sup>6</sup> a d'abord été envisagée. Par addition au milieu réactionnel de ligands dont la constante d'association au mercure est comparable à celle de l'azote<sup>7</sup> successivement: I<sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> et S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, on constate que le complexe amine-sel mercurique initial est effectivement transformé en une autre entité plus soluble, mais aucune réaction d'amination de la double liaison ne se produit, l'alcène ne se liant pas au mercure dans le nouveau complexe formé.

Par contre l'addition sur le même complexe C soit d'un acide en quantité catalytique, soit d'eau—solvant qui avait été antérieurement exclu pour éviter la réaction compétitive d'oxymercuration (réaction 3)—a permis d'atteindre l'objectif fixé: dans ces nouvelles conditions, il est possible d'additionner par aminomercuration une

amine aromatique sur une double liaison et cela avec un rendement très satisfaisant.

1. *Aminomercuration dans l'eau: aspect préparatif.* Si l'on ajoute au complexe aniline/acétate mercurique mis en suspension dans le tétrahydrofurane sec, l'oléfine puis l'eau (en excès d'un facteur 15 en moles par rapport à l'amine), le complexe est rapidement dissous et la réaction de mercuration s'effectue en un temps relativement court (1 à 2 h). Le réduction "in situ" de l'organomercurique par le borohydrure de sodium en milieu basique conduit à l'amine correspondante:



Les résultats obtenus pour diverses oléfines sont portés sur le Tableau 1. Ils montrent que ces réactions présentent vis à vis de la structure de l'oléfine un caractère aussi général que l'oxymercuration.<sup>8</sup>

Plusieurs remarques sont à ajouter: (a) effectuée dans ces conditions, la réaction d'amination est unique sauf dans le cas du norbornène 10, où il se forme en plus du produit d'amination 22, le produit d'acétoxymercuration (cf. Partie Expérimentale). (b) Par contre, lorsque le mode d'introduction des réactifs est inversé, c'est-à-dire, quand, l'eau étant présente dans le milieu, l'oléfine est introduite avant l'amine, le produit d'oxymercuration se forme également. (c) Cette réaction est régiospécifique, l'aniline se fixant sur le carbone le plus substitué. Cette orientation a été en outre confirmée par l'étude de certains mercuriques qui ont été isolés (cas du styrène).

Notons cependant que l'amination du pentène 5 peut s'effectuer dans les deux sens en donnant un mélange d'isomères, ce qui est dans ce cas explicable par la faible différence de pouvoir donneur d'électrons entre groupes méthyle et éthyle.

Sur le plan préparatif signalons que la différence entre rendement par rapport au mercure résultant de la réduction et rendement en produit isolé, tient à la technique de purification des produits (distillation) que nous n'avons pas cherché à optimiser.

2. *Mécanisme de l'aminomercuration dans l'eau et arguments expérimentaux.* Ayant développé sur des exemples diversifiés d'alcènes, cette réaction d'amination dans ses aspects synthétiques, nous avons ensuite cherché à connaître le rôle joué par l'eau ajoutée au milieu réactionnel. Cet effet peut se situer à plusieurs niveaux:

—il peut être lié au pouvoir ionisant et dissociant de l'eau qui favorise la libération des réactifs amine et sel mercurique;

—il peut être également lié à un effet coordinatif lequel pourrait se traduire par une modification du caractère de mollesse du métal rendant possible des échanges de ligands au cours de la réaction. En effet, une réaction de substitution par le ligand oléfine sur un aquo complexe du mercure du type de celles précédemment décrite<sup>9</sup> est envisageable. Par ailleurs des exemples d'aminations d'alcènes réalisées en l'absence d'eau mais avec participation de groupement hydroxy voisin permettent aussi de considérer cette possibilité, puisqu'on observe dans

ces conditions sur ce dernier type de molécule une aminomercuration rapide.<sup>10</sup>

Pour préciser ce rôle nous avons reproduit le même type de réaction avec une autre amine, la pipéridine. Par addition d'eau le complexe pipéridine-acétate mercurique se dissout en quelques minutes comme le fait celui de l'aniline mais par contre dans un délai équivalent—1 h—aucun produit d'amination de l'alcène, ni d'ailleurs d'oxymercuration, n'est observé. Dans ce dernier cas le mercure est maintenu dans un complexe où il n'a aucune réactivité électrophile.

Le complexe de l'aniline a donc une réactivité spécifique due soit à la structure du nouveau complexe formé après addition d'eau, soit à la présence du cycle aromatique.

Pour déterminer la nature de l'intermédiaire de ce nouveau type de mercuration, nous avons procédé par deux voies:

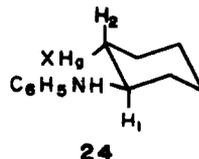
—étude de la stéréochimie de ces mercurations, à partir de laquelle le mécanisme d'attaque par le nucléophile sur l'oléfine complexée par le métal peut être approché: en effet l'attaque d'un nucléophile libre entraîne généralement une addition *trans* tandis que celle d'un nucléophile préalablement complexé sur le métal se traduit par une *cis* addition. Ce principe a été largement développé dans l'étude des réactions entre ligands complexés sur un métal en particulier dans le cas du palladium.<sup>11</sup>

—étude en spectroscopie ultraviolette des intermédiaires.

(a) *Stéréochimie de l'aminomercuration dans l'eau du cyclohexène et du norbornène*

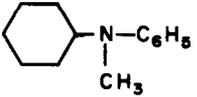
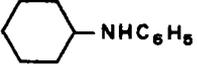
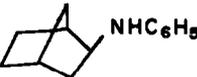
Les deux modèles choisis pour cette détermination sont le cyclohexène, dont la stéréochimie de mercuration dans les conditions classiques est bien établie (*trans* addition, réf. 12), et le norbornène, exemple représentatif de substrat donnant une stéréochimie *cis* en addition électrophile.<sup>13</sup> Par ailleurs ce second substrat présentait un intérêt particulier puisque son aminomercuration n'avait pu être réalisée auparavant.

*Cas du cyclohexène.* La RMN du proton, à 100 MHz, montre sans ambiguïté que l'aminomercurique 24 du



cyclohexène est unique et qu'il a la structure ci-contre, qui correspond à l'attaque *trans* de l'amine sur l'intermédiaire mercuré. Ce résultat est établi à partir de la mesure de la constante de couplage  $J(H_1-H_2)$  égale à 11.6 Hz. Cette valeur est déduite de l'observation suivant laquelle une des deux constantes de couplages de 11.6 Hz

Tableau 1. Aminomercuration dans l'eau par les amines aromatiques

Oléfines	Produits		Rdt. % en produits isolés	Rdt. % en Hg
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ n = 4 1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4-\underset{\text{NHC}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	11	74%	81%
n = 5 2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5-\underset{\text{NHC}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	12	47%	70%
n = 7 3	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7-\underset{\text{NHC}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	13	28%	65%
n = 9 4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9-\underset{\text{NHC}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	14	41%	71%
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{5}}{\text{CH}}=\underset{\text{5}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ (cis + trans)	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{NHC}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	15	33%	36%
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-\underset{\text{NHC}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	16	67%	71%
$\text{C}_6\text{H}_5-\underset{\text{6}}{\text{CH}}=\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5-\underset{\text{NHC}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	17	51%	72%
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{7}}{\text{C}}=\text{CH}_2$   CH <sub>3</sub>	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{NHC}_6\text{H}_5}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$	18	44%	91%
$\text{C}_6\text{H}_5-\underset{\text{8}}{\text{C}}=\text{CH}_2$   CH <sub>3</sub>	$\text{C}_6\text{H}_5-\underset{\text{NHC}_6\text{H}_5}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$	19	26%	68%
		20	34%	62%
9		21	37%	77%
		22	32%	77%
10				

observée dans le signal correspondant à H<sub>2</sub> (il se présente sous forme de huit raies) disparaît lorsque le proton H<sub>1</sub> est irradié.

La prédominance de cette conformation est par ailleurs en accord avec les prévisions résultant de l'examen des coefficients d'Elieil pour les deux substituants -NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -HgX, respectivement 1.3 et -0.3 kcal.<sup>14,15</sup>

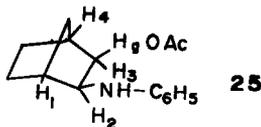
L'étude des pics satellites du proton H<sub>1</sub> qui montre que le couplage (<sup>199</sup>Hg-H<sub>1</sub>) vicinal est égal à 101 Hz, permet de confirmer la structure. Elle est effectivement

en accord avec les valeurs théoriquement prévisibles à partir d'une courbe de type Karplus établie par Galle et Hassner<sup>16</sup> pour les couplages (<sup>199</sup>Hg-H).

Donc, lorsque la réaction d'aminomercuration est effectuée en présence d'eau, le cours stéréochimique n'est pas modifié. Il est identique à celui déjà observé en milieu anhydre<sup>12</sup> ainsi qu'à celui des réactions d'oxymercuration correspondantes.<sup>17</sup>

Cas du bicyclo[2.2.1]heptène. L'étude en RMN du produit d'aminomercuration de cet alcène montre que la structure est de type *cis exo*. La position *exo* du groupe

amino est en effet déduite de la multiplicité du signal correspondant au proton H<sub>2</sub> qui apparaît sous forme de doublet dû à l'unique couplage avec le proton H<sub>3</sub>. Si le



proton H<sub>2</sub> était en position *exo* son signal serait plus complexe du fait du couplage avec le proton H<sub>1</sub>.<sup>18</sup>

D'autre part, la valeur de la constante de couplage J(H<sub>2</sub>-H<sub>3</sub>) égale à 6.5 Hz—qui ne peut correspondre qu'à un couplage *endo-endo*<sup>19</sup> permet de déduire la position *exo* du mercure. Ces valeurs sont d'ailleurs compatibles avec celles observées sur l'oxymercure correspondant.<sup>17</sup> Cependant, il faut noter que dans le cas de l'aminomercurique, la valeur de la constante de couplage entre les protons H<sub>3</sub> et H<sub>4</sub>—généralement nulle pour de tels systèmes<sup>18</sup>—qui traduit la distorsion du cycle, est légèrement plus importante que pour l'oxymercure analogue.

De même, le couplage vicinal <sup>3</sup>J<sub>H<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> égal à 130.5 Hz, bien que compatible avec la structure indiquée,<sup>16</sup> est sensiblement supérieur à celui déterminé par Kreevoy[20] sur le produit d'oxymercuration correspondant pour lequel ce couplage est de 93 Hz.</sub>

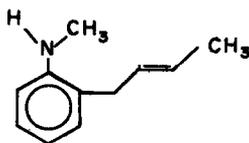
Ces deux constatations peuvent être interprétées en faisant intervenir une distorsion de la molécule par interaction entre l'hétéroatome et le métal plus importante dans le cas de l'azote dont on connaît la plus grande affinité pour le mercure que l'oxygène.<sup>21</sup>

Ainsi la détermination de la stéréochimie de ces aminations en plus de l'intérêt qu'elle présente en elle-même permet d'écarter un mécanisme faisant intervenir une réaction entre ligands préalablement coordonnés autour du mercure, puisqu'aucune modification du point de vue stéréochimique n'est observée par rapport aux précédentes réactions d'aminomercuration.<sup>12,22</sup>

Le rôle déterminant de l'eau dans la réaction par acétate mercurique aniline est donc à relier à la présence du cycle aromatique.

#### (b) Etude par spectroscopie ultraviolette des complexes amines aromatiques sels mercuriques

Après avoir déterminé par technique potentiométrique la stoechiométrie du complexe aniline-acétate mercurique, qui est de deux molécules d'amine pour une du sel mercurique, nous avons cherché à mettre en évidence par spectroscopie ultraviolette d'éventuels intermédiaires des réactions faites en milieux aqueux par rapport à celles faites en milieu anhydre. Pour cela nous avons choisi le substrat représenté ci-contre comportant à la fois le motif aniline susceptible de donner sous l'action de l'acétate mercurique un complexe analogue à celui décrit précédemment, et par ailleurs une double liaison convenablement placée, pouvant nous indiquer l'évolution du complexe intermédiaire vers le produit de mercuration de la double liaison. Dans un premier temps, nous avons cherché à mettre en évidence, par cette technique, la formation de complexes amine/Hg(OAc)<sub>2</sub> en milieu anhydre et aqueux.



*Spectres ultraviolet des complexes amines aromatiques/Hg(OAc)<sub>2</sub>*. Les spectres ultraviolet obtenus dans le méthanol anhydre, et en milieu hydroalcoolique, donnent les résultats suivants:

—en milieu anhydre (MeOH sec) le spectre initial de l'amine aromatique est modifié par addition d'acétate mercurique: apparition d'une bande à 280 nm.

—en milieu aqueux (MeOH contenant 0.03% d'eau, quantité correspondant sensiblement à une concentration de l'ordre de grandeur de celle du sel mercurique), la même addition de sel mercurique à l'amine fait apparaître deux bandes:

—l'une à 280 nm identique à la précédente mais dont l'absorbance croît plus vite,

—une seconde à 360 nm.

Des observations en tous points identiques faites avec un composé saturé similaire la *N*-méthyl orthotoluidine, permettent d'établir qu'il s'agit bien d'une réaction de la partie amine aromatique et non de la double liaison.

De plus l'addition ultérieure d'acide perchlorique (en quantité stoechiométrique par rapport à l'amine) permet d'attribuer ces deux bandes.

—La bande à 280 nm (qui disparaît par addition d'acide) correspond à la complexation du sel mercurique sur l'azote.

—La bande à 360 nm formée plus rapidement en milieu acide que neutre aqueux (et non en milieu anhydre en raison de l'absence d'électrophile <sup>+</sup>HgOAc indispensable à cette mercuration<sup>23</sup>) correspond à une réaction du sel mercurique sur le cycle aromatique, puisqu'observée dans des conditions analogues sur des anilines ne comportant pas de double liaison.

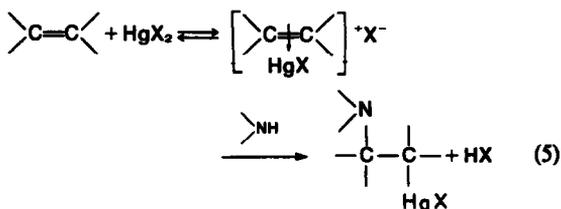
Cette attribution est par ailleurs confirmée par l'examen de spectres d'amines aromatiques *para* substituées enregistrés après addition d'acétate mercurique

Ainsi le comportement particulier des amines aromatiques dans l'amination des oléfines en milieu aqueux est lié à une mercuration préalable du cycle aromatique en position *para*.

#### (c) Mécanisme général de ce type de mercuration

L'ensemble des observations présentées permettent d'établir un mécanisme pour ce type particulier de mercuration.

(1) Rappelons tout d'abord le schéma général de cette réaction.<sup>24</sup>



dont l'étape lente demeure encore objet de discussion.<sup>25</sup>

Les résultats ci-dessus apportent un argument complémentaire: en effet les conditions expérimentales utilisées pour ces mercurations dans l'eau, correspondent à une réaction de compétition entre les deux nucléophiles présents dans le milieu; l'absence de produit d'oxymercuration ne peut être expliquée qu'en envisageant comme étape lente l'attaque du nucléophile sur l'intermédiaire formé lors d'un prééquilibre rapide, l'amine plus nucléophile que l'eau réagissant plus vite.

(2) Un mécanisme mettant en jeu un intermédiaire à partir duquel s'effectuerait une réaction par transfert de

ligand doit être éliminé, car il lui correspondrait une modification au moins partielle, du cours stéréochimique par rapport au processus classique *trans*,<sup>22</sup> ce qui n'est pas le cas.

(3) L'aminomercuration d'une double liaison quelconque par l'aniline n'est possible qu'en milieu aqueux, c'est-à-dire dans les conditions où elle est précédée d'une mercuration du cycle aromatique. Une telle mercuration par substitution électrophile<sup>23</sup> a pour résultat d'introduire en *para* de l'atome d'azote un atome de mercure dont le caractère électroattracteur a été établi (la constante  $\sigma^+$  qui lui correspond est de 0.11<sup>26</sup> c'est-à-dire comparable à celle d'un atome de chlore). L'effet de cette substitution doit être de diminuer la basicité de l'atome d'azote, et donc la stabilité du complexe C (éqn 2).

Si cette interprétation est correcte, l'aminomercuration d'alcènes par des amines aromatiques substituées en *para* par un groupement attracteur doit pouvoir être réalisée dans les conditions classiques, c'est-à-dire en milieu aqueux.

C'est bien ce qui est vérifié avec par exemple la parachloroaniline dont la réactivité dans la réaction d'amination du styrène est comparable, à celle obtenue avec l'aniline en milieu aqueux.

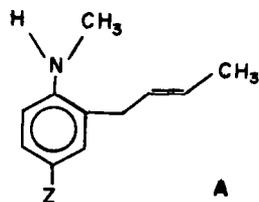
Ceci est indiqué par les valeurs ci-dessous qui correspondent aux pourcentages d'aminomercuration du styrène par les anilines parasubstituées pour des temps de réactions identiques (15 mn).

Conditions	MeO	H	Cl
milieu anhydre	0	5 à 10%	60%
milieu aqueux	10 à 15%	55%	70%

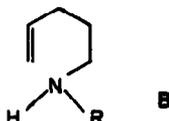
#### CONCLUSION

A la lumière de ces derniers résultats, on peut donc donner une interprétation plus large de la réaction d'aminomercuration: la facilité de cette réaction dépend d'un compromis à réaliser entre nucléophilie de l'atome d'azote et faible stabilité du complexe amine-sel mercurique.

Pour les réactions intramoléculeaires dans lesquelles le processus d'amination de la double liaison est facilité, la réactivité est bien fonction de la nucléophilie de l'atome d'azote. C'est ce qui a été observé pour les trois substrats A, pour lesquels les temps de demi-réaction d'amination sont respectivement de 15 min, 1 h et 4 h à la température ambiante.<sup>27</sup> Il en est de même des systèmes du type B étudiés dans notre laboratoire, dans lesquels le pourcentage de cyclisation est d'autant plus élevé que l'azote est plus nucléophile.<sup>28</sup>



Z = CH<sub>3</sub>O, CH<sub>3</sub>, H



Par contre pour les réactions intermoléculeaires, la stabilité du complexe préalablement formé entre sel mercurique et amine joue un rôle déterminant.

Dans les réactions avec les amines fortement basiques telles que celles initialement développées<sup>14</sup> des temps de réaction de plusieurs jours sont nécessaires pour qu'un rendement satisfaisant en produit soit obtenu et ceci particulièrement avec les amines aromatiques qui donnent des complexes très stables avec les sels mercuriques.

Par la technique indiquée ici—mercuration en milieu aqueux—la mercuration préalable du cycle aromatique, en diminuant très fortement la stabilité de ces complexes, rend la réaction d'amination très rapide.

Cette réaction est donc à rajouter à l'ensemble des méthodes d'amination des alcènes disponibles, son intérêt étant de couvrir un domaine qui ne l'était pas jusque là, celui des amines aromatiques.

Sa spécificité réside dans le fait que contrairement à ce qui est observé avec les complexes des autres métaux utilisés—palladium<sup>4</sup> platine<sup>5</sup> et dans certains cas nickel<sup>29</sup>—l'absence de liaison retour dans le complexe mercure-oléfine<sup>30</sup> permet l'attaque des atomes de carbone, même par des amines faiblement nucléophiles.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion sont mesurés sur un banc chauffant Koffler.

Les spectres IR sont enregistrés sur un spectrographe Beckman IR 20A.

Les spectres de RMN sont effectués sur un appareil Varian A 60 ou HA 100 (solvant CDCl<sub>3</sub> sauf exceptions signalées: TMS, référence zéro). Les déplacements chimiques  $\delta$  sont évalués en ppm, les constantes de couplage en Hertz. Les spectres de masse sont réalisés sur spectromètre Riber type QSM quadrupolaire, avec une énergie d'ionisation de 50 eV. Les spectres UV analytiques ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Beckman Acta MIV.

#### (A) Aminomercuration dans l'eau

Les oléfines utilisées sont commerciales.

A une suspension de  $5 \times 10^{-2}$  moles de Hg(OAc)<sub>2</sub> (15.92 g) dans 100 ml de THF sont ajoutées  $15 \times 10^{-2}$  moles (13.94 g) d'aniline fraîchement distillée. Un complexe blanc épais se forme instantanément et précipite.  $5 \times 10^{-2}$  moles d'oléfine en solution dans 30 ml de THF sont introduites, sous agitation, goutte à goutte. Quelques minutes après, l'aspect n'ayant pas changé, 40 ml d'eau distillée sont ajoutés. Le complexe est dissous en cinq minutes environ.<sup>a</sup> L'agitation est ensuite poursuivie pendant une heure.<sup>b</sup>

La solution est alors neutralisée par 90 ml de NaOH 1 N, puis réduite à froid (bain de glace) par un excès de NaBH<sub>4</sub> ( $5 \times 10^{-2}$  moles) dissous dans 26 ml de NaOH 1 N. La quantité de mercure métallique recueillie et les temps de réduction varient suivant l'oléfine.

La phase aqueuse relarguée avec NaCl est décantée puis séparée de la phase organique qui est séchée sur MgSO<sub>4</sub> anhydre. L'évaporation du solvant entraîne parfois la formation d'un léger dépôt métallique. La phase organique concentrée est distillée sous pression réduite. Après colonne CPV, les produits sont purifiés par CPV préparative (colonne SE 30% 45/60 chrom. W. 20  $\times$  318 généralement; 15 et 16 sont séparés sur Carbowax 20 M).

Dans les tableaux ci-après sont regroupés les principales caractéristiques des produits obtenus.

#### Caractérisations des produits

N-Phényl amino-2 heptane 11: RMN: 0.87, 3 H méthyle; 1.13, 3 H Méthyle; 1.2 à 1.5, 8 H CH<sub>2</sub> aliphatiques; 3.27, 1 H, NH; 3.4, 1 H, CH en  $\alpha$  de l'azote; 6.5 à 7.3, 5 H protons aromatiques. IR:  $\nu_{\text{NH}}$ : 3400 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{phényle}}$ : 1600 cm<sup>-1</sup>, 1505 cm<sup>-1</sup>. Masse: M = 191 (176, 146, 132, 120, 106).

<sup>a</sup> 20 min dans le cas de l'oléfine 10; 40 min pour 6.

<sup>b</sup> 2 h pour l'amination de 9 par C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHMe; 2 h pour 5.

## Separation des amines

Oléfine	Durée de la réduction	Rdt. %Hg	Produits	Rdt. %	Eb.
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH=CH <sub>2</sub> 1	15 h	81%	11 <sup>a</sup>	74%	100-102° sous 3 à 4 mm Hg
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH <sub>2</sub> 2	16 h	70%	12 <sup>a</sup>	47%	104-105 sous 2 mm Hg
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH=CH <sub>2</sub> 3	40 h	65%	13 <sup>a</sup>	28%	102-104° sous 2 mm Hg
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH=CH <sub>2</sub> 4		71%	14 <sup>a</sup>	41%	151° sous 2 mm Hg
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>3</sub> 5 ( <i>cis + trans</i> )	39 h	71%	15 + 16 <sup>a</sup>	36%	pas de pallier de distillation 56° à 67° sous 3 à 4 mm de Hg
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH=CH <sub>2</sub> 6	3 h	72%	17	51%	100° sous 0.025 mm Hg
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub> 7   CH <sub>3</sub>	17 h	90%	18	44%	77.5 à 78° sous 3 à 4 mm Hg
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C=CH <sub>2</sub> 8   CH <sub>3</sub>	26 h	67%	19	26%	110.5-111° sous 0.025 mm Hg
cyclohexène 9	48 h	62%	20	34%	122-122.5° sous 3 à 4 mm Hg
cyclohexène 9	15 h	77%	21	37%	112-113° sous 2 à 3 mm Hg
norbornène 10	17 h	77%	22 <sup>a</sup>	32%	101-105° sous 2 à 3 mm Hg

<sup>a</sup>Plus produits non identifiés.

*N*-Phényl amino-2 octane 12: RMN: 0.9, 3 H, méthyle; 1.2, 3 H, méthyle; 1.2, 3 H, méthyle; 1.25 à 1.5, 10 H, CH<sub>2</sub> aliphatiques; 3.4, 1 H, NH; 3.4, 1 H, CH en α de l'azote; 6.5 à 7.3, 5 H, protons aromatiques. IR: ν<sub>NH</sub> peu intense 3400 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>phényle</sub>: 1600 cm<sup>-1</sup>, 1505 cm<sup>-1</sup>. Masse: M = 205 (190, 120).

*N*-Phényl amino-2 décane 13: RMN: 0.9, 3 H, méthyle; 1.14, 3 H, méthyle; 3.24, 1 H, NH; 3.4, 2 H, CH en α de l'azote; 6.5 à 7.3, 5 H, protons aromatiques. IR: ν<sub>NH</sub>: 3400 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>phényle</sub>: 1600 cm<sup>-1</sup>, 1505 cm<sup>-1</sup>. Masse: M = 233 (205, 146, 120, 115).

*N*-phényl amino-2 dodécane 14: RMN: 0.9, 3 H, Méthyle; 1.10, 3 H, méthyle; 1.3, 18 H, CH<sub>2</sub> aliphatiques; 3.2, 1 H, NH; 3.4, 1 H, CH en α de l'azote; 6.4 à 7.3, 5 H, protons aromatiques. IR: ν<sub>NH</sub> = 3400 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>phényle</sub> 1600 et 1505 cm<sup>-1</sup>. Masse: M = 161 (246, 147, 132, 120, 106).

*N*-Phényl amino-3 pentane 15: RMN: 0.9 6 H, 2 méthyles; 1.50, 4 H, CH<sub>2</sub>; 3.2 (quintuplet après D<sub>2</sub>O) 1 H, CH en α de l'axote 3.2, 1 H, NH; 6.5 à 7.3, 5 H, protons atomatiques. IR: ν<sub>NH</sub> 3400 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>phényle</sub> 1600 et 1505 cm<sup>-1</sup>. Masse: M: 163 (134, 118, 106, 93).

*N*-Phényl amino-2 pentane 16: RMN: 0.9, 3 H, méthyle; 1.2, 3 H, méthyle lié en C en α de l'axote; 1.5, 4 H, CH<sub>2</sub>; 3.3, 1 H, NH; 3.5, 1 H, CH en α de l'azote; 6.5 à 7.3, 5 H, protons aromatiques. IR: ν<sub>NH</sub> 3400 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>phényle</sub> 1650, 1510 cm<sup>-1</sup>. Masse: M = 163 (148, 131, 120, 117, 101).

Phényl-1 *N*-phénylamino-1 éthane 17: RMN: 1.3, 3 H, méthyle; 3.6, 1 H, NH; 4.3, 1 H, CH en α de l'azote; 6.3 à 7.3, 10 H, protons aromatiques. IR: ν<sub>NH</sub>: 3410 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>phényles</sub> 1600 à 1505 cm<sup>-1</sup>. Masse: M = 197.

Méthyl-2 *N*-phénylamino-2 butane 18: RMN: 0.9, 3 H, méthyle en α de CH<sub>2</sub>; 1.27, 6 H 2 méthyles; 1.27, 2 H, CH<sub>2</sub>; 3.23, 1 H, NH; 6.5-7.3, 5 H, protons aromatiques. IR: ν<sub>NH</sub>: 3400 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>phényle</sub> 1600 et 1500 cm<sup>-1</sup>. Masse: M = 163 (148, 134, 118).

Phényl-2 *N*-phénylamino-2 propane 19: RMN: 1.57, 6 H, méthyles; 3.7 1 H, NH; 6.2-7.6, 10 H, protons aromatiques. IR: ν<sub>NH</sub>: 3410 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>phényles</sub>: 1600 et 1505 cm<sup>-1</sup>. Masse: M = 211 (196, 180, 152, 134, 119).

*N*-Phényl - *N*-méthylcyclohexylamine 20: RMN: 0.8 à 2.1, 10 H, CH<sub>2</sub> du cycle; 2.73, 3 H, méthyle; 3.5, 1 H, CH en α de

l'azote; 6.5 à 7.4, 5 H, protons aromatiques. IR: ν<sub>phényle</sub>: 1600 et 1510 cm<sup>-1</sup>. Masse: M = 189 (160, 146, 132).

*N*-Phényl cyclohexylamine 21: RMN: 0.8 à 2.2, 10 H, CH<sub>2</sub> du cycle; 3.1, 1 H, CH en α de l'azote; 6.4 à 7.3, 5 H, protons aromatiques. IR: ν<sub>NH</sub>: 3400 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>phényle</sub> 1610 et 1510 cm<sup>-1</sup>. Masse: M = 175 (146, 132, 118, 106, 93, 77).

*N*-Phényl amino *exo*-2 bicyclo[2.2.1]heptane 22: RMN: 1 à 2, CH<sub>2</sub> du cycle; 2.27, 2 H, CH; 3.27, 1 H, CH en α de l'azote. J<sub>H<sub>2</sub>H<sub>2</sub></sub> = 8 Hz, J<sub>H<sub>2</sub>H<sub>2</sub></sub> = 4 Hz. Multiplicité et valeurs de J en accord avec position *exo* de l'azote<sup>18,19</sup> 3.27, 1 H, NH; 6.4 à 7.3, 5 H protons aromatiques. IR: ν<sub>NH</sub> 3400 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>phényle</sub> 1600 et 1500 cm<sup>-1</sup>. Masse: M = 187 (158, 146, 132, 119, 106, 93, 77).

## Synthèse des mercuriques

Synthèse du chloromercuri-2 phényl-1 *N*-phényl amino-1 éthane 23. Le mode opératoire est identique à celui décrit pour la synthèse des amines. Mais 5 min après la dissolution par l'eau du complexe, un test à la soude 1 N étant négatif, l'agitation est arrêtée. Après évaporation partielle du solvant, la phase organique, qui est alors séparée de la phase aqueuse, est extraite par deux fois 20 ml de chloroforme.

L'échange de l'anion OAc<sup>-</sup> par l'ion Cl<sup>-</sup> s'effectue de la manière suivante: la phase organique extraite précédemment est refroidie, dans un ballon, à 0°. Une solution à 10% de KCl (3.73 g dans 40 ml d'eau est alors introduite goutte à goutte. 30 min après la fin de l'introduction, l'agitation est arrêtée.

Le précipité obtenu est lavé à l'eau puis séché dans un dessiccateur sur H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pendant 48 h. Après recristallisation dans le mélange chloroforme-éther de pétrole, 15.78 g de 23 (73%) sont obtenus; F: 140-141°.

Caractérisation de 23. RMN de proton à 100 MHz 2.32 partie AB du système ABX apparait après étalement sous forme de 8 raies, intensité 2 H, CH<sub>2</sub> en α du mercure; 4.18, 1 H, NH; 4.77, partie X du système ABX, H en α de l'azote; Massif des H aromatiques centré à 6.92 ppm. Satellites du <sup>199</sup>Hg: Satellites partie X: J<sup>3</sup>: 251.2 Hz: Satellites partie AB: J<sup>2</sup>: 189.6 Hz. IR: pastille KBr; ν<sub>NH</sub>: 3400 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>phényles</sub>: 1600 et 1500 cm<sup>-1</sup>.

**Synthèse du chloromercuri-2N-phényl amino-1 cyclohexane 24**

Le réaction s'effectue comme dans le cas précédent. Seuls les temps de réactions sont différents: la réaction d'aminomercuration, dure une heure, l'échange d'anion est fait en 1 h 30 min.

Après l'échange d'anion, la phase organique, lavée à l'eau est concentrée. Sur le résidu pateux obtenu—mélange de 24, d'aniline et de Hg(OAc)<sub>2</sub>—est effectuée une cristallisation dans le système chloroforme éther de pétrole. Deux recristallisations successives sont nécessaires pour purifier 24; (1.55 g, Rdt. 78%, F: 146°).

Caractérisation de 24: RMN de proton à 100 MHz; 0.7 à 2.5, 9 H, CH<sub>2</sub> du cycle et CH en α du mercure; 3.2 à 3.8, 2 H, CH en α du mercure et NH; 6.5 à 7.4, 5 H, H aromatiques; satellites <sup>199</sup>Hg: décrits dans le texte. IR pastille KBr: ν<sub>NH</sub>: 3340 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>phényle</sub> 1600 cm<sup>-1</sup>, 1500 cm<sup>-1</sup>.

**Synthèse du chloromercuri exo-3N-phénylamino exo-2 bicyclo[2.2.1]heptane 27**

Même mode opératoire que pour 24. Cependant la dissolution du précipité par l'eau se fait plus lentement (20 min au lieu de 5 min). Après dissolution, le temps de réaction est de une heure; l'échange d'anion s'effectue sur 25 en 1 h 30 min.

Ensuite, la phase organique est concentrée. Le résidu visqueux obtenu (21 g) est précipité dans le système de solvant: éther de pétrole chloroforme. 27 est séparé de l'acétoxymercure 26 par cristallisation fractionnée (CHCl<sub>3</sub>/éther de pétrole). 1.1 g (rdt. 52%) de 27 recristalisés sont obtenus (F = 142°). RMN proton 100 MHz décrite dans le texte. IR pastille KBr: ν<sub>NH</sub> 3340 cm<sup>-1</sup>, ν phényle 1600 et 1500 cm<sup>-1</sup>.

**Mise en évidence de la formation de 26 lors de la synthèse de 25**

A une solution de 0.0095 moles de Hg(OAc)<sub>2</sub> (0.302 g) dans 0.4 ml d'acétone d6, sont ajoutées 0.003 moles d'aniline fraîchement distillée (0.792 g) en solution dans 0.2 ml d'acétone d6. Après formation d'un précipité blanc, 0.001 mole de norbornène 10 (0.096 g) dissous dans 0.2 ml d'acétone d6 sont ajoutés. L'introduction de 0.3 ml de D<sub>2</sub>O provoque rapidement la dissolution du précipité (1 min environ).

Le spectre RMN enregistré à 100 MHz, 55 min après la dissolution présente: 0.7 à 2.8 massif complexe; CH<sub>2</sub> et CH du cycle, 3.27 H en α de l'azote (par comparaison avec 27); 4.58 doublet de même intensité que celui à 3.27 ppm; H en α de OAc (attribué par comparaison avec le produit pur 26 synthétisé par une autre voie); 5.96 massif: protons éthyléniques (ceci permet d'évaluer l'avancement de la réaction à 50% environ); 6.4 à 7.2: protons aromatiques.

L'attribution des doublets correspondants aux H en α du mercure et de l'azote a été confirmée par l'étude RMN à 100 MHz du même échantillon par irradiation.

**Synthèse de l'acétoxymercure exo-3 acétoxy exo-2 norbornane 26**

Réalisée suivant la méthode d'Ichikawa.<sup>31</sup>

A une suspension de 5 × 10<sup>-2</sup> moles de Hg(OAc)<sub>2</sub> (15.9 g) dans 30 ml d'acide acétique glacial, 5 × 10<sup>-2</sup> moles de 9 (4.71 g) en solution dans 10 ml d'acide acétique glacial sont ajoutés en 15 min. Hg(OAc)<sub>2</sub> se dissout rapidement. Après 15 min d'agitation, le test à la NaOH 10% est négatif.

Le solvant est évaporé, l'huile obtenue (36.41 g) est dissoute dans 100 ml de chloroforme, lavée à l'eau et séchée sur chlorure de calcium. Après évaporation du chloroforme, l'huile cristallise rapidement. Le précipité est séché dans un dessiccateur sous vide.

La recristallisation des 20.41 g (Rdt. 99%) de produit brut ainsi obtenu, dans le mélange chloroforme-éther de pétrole, donne 18 g (Rdt. 87%) de 26. F° = 97°.

Caractérisation de 26. RMN (solvant acétone d6, référence TMS), 90 MHz: 2.35, 1 H, H en α du mercure; 4.68, 1 H, H en α de l'acétate: J(H<sub>2</sub>-H<sub>3</sub>) = 6.75 Hz. Satellites de <sup>199</sup>Hg: J<sup>3</sup>(Hg-H<sub>2</sub>) = 88 Hz, IR pastille de KBr: ν<sub>C=O</sub>: 1750 cm<sup>-1</sup>

Remarque. Le produit référence résultant de la réaction d'oxymercuration de 6, a été synthétisé suivant la méthode de Brown.<sup>37</sup> RMN: conforme, IR: ν<sub>OH</sub>: 3360 à 3400 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>phényle</sub>: 1500 cm<sup>-1</sup>.

**Essais d'amination en présence de ligands plus complexant Γ<sup>-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>**

Ils ont été effectués suivant un processus identique en présence d'acétate mercurique, de benzylamine et d'oléfine 6. Mais les sels ont été ajoutés en solution aqueuse à la place de l'eau seule ou des autres ligands. Une solution limpide n'a été obtenue que dans le cas où KI est utilisé en excès.

Après réduction et séparation de la phase organique, l'analyse CPV montre qu'il n'y a eu ni amino, ni oxymercuration.

**Analyse potentiométrique**

ph Mètre utilisé: Métrohm E 396;

Electrode de travail: électrode de verre;

Electrode référence: électrode au calomel saturé.

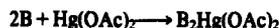
La quantité minimale d'eau, 2 ml, pour les volumes utilisés a été déterminée en utilisant un rapport Hg(OAc)<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> égal à 3.

Les dosages sont effectués de la manière suivante:

Dans un bécher sont introduits 10 ml d'une solution 10<sup>-1</sup> N d'aniline distillée dans le THF sec, 2 ml d'eau permutée, y (0.2 × 10<sup>-3</sup> à 5 × 10<sup>-3</sup>) moles d'acétate mercurique. Un précipité se forme qui est dosé par une solution 0.1 N de HClO<sub>4</sub> dans THF sec. Celle-ci est préparée par dilution par le THF d'une solution aqueuse 0.6 N de HClO<sub>4</sub>.

Dans tous les cas les points d'inflexion observés semblent coïncider avec la dissolution de précipité.

Ces résultats correspondent à la séquence suivante:



où B représente une mole d'aniline; ils sont en accord avec ceux de Mascellani<sup>33</sup> obtenus lors des dosages de bases faible en milieu organique effectués en présence de sel mercurique.

**Amination de 6 en présence de quantité catalytique d'acide.** Effectuée suivant les mêmes conditions que la réaction d'aminomercuration dans l'eau déjà décrite. Mais à la place de celle-ci est ajouté 0.1 ml d'une solution d'acide perchlorique à 70% (HClO<sub>4</sub>/Hg(OAc)<sub>2</sub> = 1.4 × 10<sup>-2</sup>). La dissolution du précipité est totale en 35 min.

Après une heure de réaction l'analyse CPV (colonne SE 30) de la phase organique séparée selon la méthode déjà décrite montre la présence de 17 (Rdt.: 79%).

**Etude par spectroscopie UV des complexes amines aromatiques/sels mercuriques**

Origine des produits. L'acétate mercurique qui est un produit Merck a été utilisé sans autre purification.

L'orthoallylaniline 28 préparée suivant la méthode décrite par Riviere<sup>34</sup> a été purifiée par CPV préparative sur colonne Carbowax 20% température du four 180°, débit de gaz vecteur: 10 ml en 16 s.

L'orthotoluidine commerciale (Fluka) a été employée après distillation sous pression réduite.

Le méthanol anhydre a été obtenu suivant une méthode décrite.<sup>35</sup>

Le méthanol contenant de l'eau a été obtenu en rajoutant à celui-ci une quantité connue d'eau distillée. Nous avons également utilisé du méthanol de qualité spectro.

Les dosages de l'eau sur les différents solvants ont été effectués suivant la méthode Karl Fisher.

**Spectres UV des réactifs:** Hg(OAc)<sub>2</sub>; et orthoallylamine. Solvant MeOH Spectro contenant 0.03% d'eau Hg(OAc)<sub>2</sub>: λ<sub>max</sub>: 244 nm ε<sub>max</sub>: 233. Orthoallylaniline: λ<sub>max</sub> nm = 294,245, 214 (ε 2635, 9380, 8485).

**Spectres UV des complexes.** Ils ont été enregistrés pour des solutions 10<sup>-4</sup> M en amine, 3 à 6 × 10<sup>-3</sup> M en acétate mercurique.

**Etude par RMN de l'amination par différentes amines parasubstituées.** Ces enregistrements sont effectués à 100 MHz. Les solutions sont préparées de la façon suivante: à 10<sup>-3</sup> mole d'acétate mercurique en suspension dans 0.4 ml d'acétone deutériée, ou ajoute 3 × 10<sup>-3</sup> mole d'amine dissoute dans 0.3 ml d'acétone. Le complexe se forme immédiatement. On rajoute

ensuite  $10^{-3}$  mole de styrène, puis 0.3 ml d'eau lourde. Le complexe est dissous après une minute d'agitation. Le premier spectre est enregistré immédiatement après le mélange; l'avancement de la réaction est déterminé dans chaque cas par l'intégration des signaux du C-H géminé à l'azote, du signal correspondant au  $\text{CH}_2$  géminé au mercure, et du signal des protons éthyléniques de l'alcène restant.

Ces enregistrements ont été également effectués dans les mêmes conditions mais en l'absence d'eau, pour les mêmes amines.

## BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1a</sup>A. Lattes et J. J. Perie, *C.R. Acad. Sci.* **262**, 1591 (1966); <sup>b</sup>V. Gomez-Aranda, J. Barluenga-Mur, C. Asensio et M. Yus, *Tetrahedron Letters* 3621 (1972); <sup>c</sup>M. Barrelle et M. Apparu, *Tetrahedron Letters* 2611 (1976).
- <sup>2</sup>T. H. Wirth et N. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 4314 (1964).
- <sup>3</sup>M. B. Gasc, Thèse Ingénieur Docteur, Toulouse (1977).
- <sup>4a</sup>B. Akermark, J. E. Backvall et L. S. Hegedus, *J. Organometal. Chem.* **72**, 127 (1974); <sup>b</sup>P. M. Henry, *Adv. Organometal. Chem.* **13**, 363 (1975).
- <sup>5</sup>Y. Belluco, *The Organometallic and Coordination Chemistry of Platinum*. Academic Press, New York (1974).
- <sup>6a</sup>D. Grdenic, *Quarterly Rev.* **2**, 303 (1965); <sup>b</sup>L. S. Power et J. A. King, *J. Chem. Soc. Dalton, Inorg. Chem.* **2**, 93 (1976).
- <sup>7</sup>G. Schwarzenbach et M. Schellenberg, *Helv. Chim. Acta* **48**, 28 (1965).
- <sup>8</sup>H. C. Brown, et F. Geoghegan, *J. Org. Chem.* **37**, 1937 (1972).
- <sup>9</sup>P. Brandt et O. Plum, *Acta. Chim. Scand.* **7**, 97 (1953).
- <sup>10</sup>H. Hodjat Kachani, J. J. Perie et A. Lattes, *Chem. Letters* 409 (1976).
- <sup>11</sup>P. M. Maitlis, *The Organic Chemistry of Palladium*, Vol. 2, Catalytic Reactions. Academic Press, New York (1971).
- <sup>12</sup>H. K. Hall, J. P. Schaeffer et R. J. Spangford, *J. Org. Chem.* **37**, 3069 (1972).
- <sup>13</sup>T. G. Traylor, *Accounts Chem. Res.* **2**, 152 (1962).
- <sup>14</sup>H. Booth, *Progress in NMR Spectroscopy*, Vol. 5. Pergamon Press, Oxford (1969).
- <sup>15</sup>F. A. Anet et J. Krane, *Tetrahedron Letters* **37**, 3255 (1974).
- <sup>16</sup>J. E. Galle et A. Hassner, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3930 (1972).
- <sup>17</sup>M. Anderson et P. M. Henry, *Chem. and Ind.* 2053 (1961).
- <sup>18</sup>T. J. Flautt et W. Erman, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3212 (1963).
- <sup>19</sup>F. A. Anet, *Can. J. Chem.* **39**, 789 (1961).
- <sup>20</sup>M. M. Kreevoy et J. F. Schaeffer, *J. Organometal. Chem.* **6**, 589 (1968).
- <sup>21</sup>K. Toman et G. G. Hess, *J. Organometal. Chem.* **49**, 133 (1973).
- <sup>22</sup>J. Roussel, J. J. Perie, J. P. Lavalet A. Lattes, *Tetrahedron* **28**, 760 (1972).
- <sup>23</sup>R. M. Schramm, W. Klapporth et F. H. Westheimer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 843 (1950).
- <sup>24</sup>W. Kitching, *Organometal. Chem. Rev.* **3**, 35 (1968).
- <sup>25</sup>G. H. Schmidt et D. G. Garratt, *Electrophilic Additions to Carbon Double Bonds in Alkenes*, Vol. 2, S. Patai, Interscience, New York (1977).
- <sup>26</sup>Ch. Perrin et F. H. Westheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2773 (1963).
- <sup>27</sup>H. Hodjat, Thèse Toulouse (1976).
- <sup>28</sup>J. P. Laval, A. Lattes, J. J. Perie et J. Roussel, *Tetrahedron* **28**, 675 (1972).
- <sup>29</sup>R. Baker, A. H. Cook et T. N. Smith, *Tetrahedron Letters* **7**, 503 (1973).
- <sup>30</sup>R. D. Bach et H. F. Heinneke, *J. Am. Chem. Soc.* 5589 (1970).
- <sup>31</sup>K. Ichikawa et Y. Tukushima, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 3401 (1959).
- <sup>32</sup>H. C. Brown et P. J. Geoghegan, *J. Org. Chem.* **35**, 1844 (1970).
- <sup>33</sup>G. Mascellan et C. Casalini, *Anal. Chem.* **47**, 2468 (1975).
- <sup>34</sup>K. Krowicki, N. Paillous, M. Riviere et A. Lattes, *J. Heterocyclic Chem.* **13**, 555 (1976).
- <sup>35</sup>D. D. Perrin et W. L. Amarego, *Purification of Laboratory Chemicals*. Pergamon Press, Oxford (1966).