

MÉCANISMES DE RUPTURE DE LA LIAISON CARBONE-ÉTAIN PAR LES HALOGÈNES*

I. SUBSTITUTION ÉLECTROPHILE SUR CARBONE SATURÉ

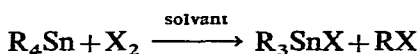
S. BOUÉ**, M. GIELEN ET J. NASIELSKI***

Faculté des Sciences, Service de Chimie Organique, Université Libre de Bruxelles (Belgique)

(Reçu le 6 Février 1967)

INTRODUCTION

L'étude cinétique de la réaction d'halogénodémétallation des tétraalkylétains :



nous a permis⁴ de proposer une explication à certaines anomalies apparentes relevées dans la littérature¹⁻³, en montrant que la séquence de réactivités des groupes alkyles fixés à l'étain est affectée par la nature du solvant :

Solvants polaires

CH₃OH, DMF, CH₃COOH, DMSO

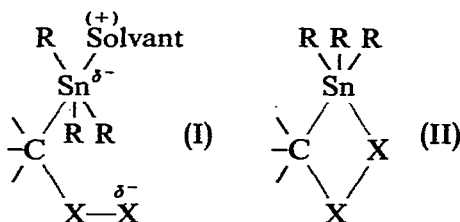
Me > Et > n-Pr > iso-Pr

Solvants peu polaires

C₆H₅Cl, CCl₄, cyclo-C₆H₁₂

Me < Et > n-Pr < iso-Pr

Nous inspirant des travaux de Hughes⁵ et de Kreevoy⁶ d'une part et de Dessy⁷ et de Reutov⁸ d'autre part, nous avons émis l'hypothèse selon laquelle l'existence de deux séquences de réactivité serait due à un changement de mécanisme lorsque l'on passe d'un solvant très polaire à un solvant peu polaire. Dans les solvants polaires, l'assistance de la réaction par solvation nucléophile conduirait à un état de transition "ouvert" (I), tandis que, dans les solvants peu polaires, l'on observerait l'assistance nucléophile interne par cyclisation (II).



Jungers, Sajus et Martino¹⁰ ont d'autre part étudié, d'une manière très ap-

* Pour plus de clarté, nous avons réparti les résultats de cette étude en trois publications distinctes, mais étroitement liées; il est donc conseillé de ne pas dissocier cet ensemble. Ce premier article peut être considéré comme la 7e partie de "Substitution électrophile aliphatique". Pour la 6e partie, voir réf. 3.

** Aspirant du Fonds National de la Recherche Scientifique (F.N.R.S.).

*** Associé du Fonds National de la Recherche Scientifique (F.N.R.S.).

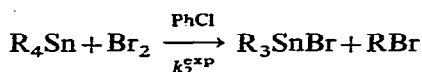
profondie, l'iododémétallation du tétrabutylétain dans un grand nombre de milieux réactionnels peu polaires. Ils ont ainsi pu mettre en évidence l'importance prépondérante de la polarisabilité du solvant sur la réactivité de ce dérivé organostannique vis-à-vis de l'iode.

Dans le but de vérifier ces différentes hypothèses et de préciser le lien structure-réactivité, nous avons abordé l'étude des réactions d'halogénéodémétallation de composés du type R_4Sn et R_3SnR' dans le chlorobenzène, le méthanol et l'acide acétique.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

A. Mesures effectuées dans le chlorobenzène

1. *Détermination de l'équation de vitesse.* Nous avons étudié, par spectrophotométrie^{4c}, la réaction :



et, calculant les constantes cinétiques par la formule du second ordre (1) :

$$k_2^{exp} = \frac{2.303 \varepsilon}{(D'_o - D_o) \cdot t} \log \frac{D_o \cdot (D'_o - D)}{D'_o \cdot (D_o - D)} \quad \begin{array}{l} D_o = [Br_2]_o \cdot \varepsilon \\ D = [Br_2]_t \cdot \varepsilon \\ D'_o = [R_4Sn]_o \cdot \varepsilon \end{array} \quad (1)$$

nous avons été amenés à décrire la réaction par l'expression suivante :

$$v = k_2^{exp} \cdot [R_4Sn]^1 \cdot [X_2]^1 \quad (2)$$

Or certaines anomalies¹⁸ nous ont conduits à considérer l'équation (2) comme incomplète. Nous avons donc repris cette étude et avons effectué une étude graphique très soignée des mesures cinétiques par la méthode des tangentes²⁰. Ceci a permis de définir la vitesse par une expression plus satisfaisante (2 bis), dans laquelle le terme

$$v = \underbrace{k_2^{exp} \cdot [R_4Sn] \cdot [X_2]}_{v_2} + \underbrace{k_3^{exp} \cdot [R_4Sn] \cdot [X_2]^2}_{v_3} \quad (2 \text{ bis})$$

d'ordre global 3, quoique souvent petit devant celui d'ordre 2 (voir Tableau 1), présente une importance de principe considérable.

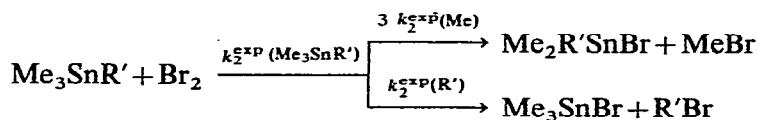
TABLEAU 1.

BROMODÉMÉTALLATION DANS LE CHLOROBENZÈNE À 20°

R_4Sn	k_2^{exp} ($l \cdot mole^{-1} \cdot s^{-1}$)	k_3^{exp} ($l^2 \cdot mole^{-2} \cdot s^{-1}$)	k_3^{exp}/k_2^{exp} ($l \cdot mole^{-1}$)	v_3/v_2 [X_2] = $10^{-3} M$
Me_4Sn	0.112	10	90	0.09
Me_3Sn -iso-Pr	0.19	<5	<25	~0.02
Et_4Sn	1.40	100	70	0.07
iso-Pr ₄ Sn ^a	~0.4	~400	~1000	~1

^a L'équation (2 bis), quoique utile à nos raisonnements, n'est en réalité pas correcte et ne constitue qu'une approximation d'autant moins exacte que k_3^{exp}/k_2^{exp} est plus grand ; pour iso-Pr₄Sn, l'équation n'est plus applicable et les valeurs citées dans le Tableau 1 ne peuvent être considérées qu'à titre d'ordre de grandeur¹⁸.

2. *Détermination des constantes de vitesse.* Nous avons déterminé spectrophotométriquement les constantes de vitesse globale de bromodémétallation des composés $\text{Me}_3\text{SnR}'^*$ dans PhCl à 20° (avec $\text{R}' = \text{Me, Et, n-Pr, iso-Pr, n-Bu}$ et tert-Bu). Comme la réactivité des groupes Me et R' s'est avérée ne pas être très différente, la valeur globale k_2^{exp} mesurée par cinétique doit être considérée comme une somme de constantes :



$$k_2^{\text{exp}}(\text{Me}_3\text{SnR}') = 3 k_2^{\text{exp}}(\text{Me}) + k_2^{\text{exp}}(\text{R}')$$

Pour connaître la réactivité propre de chaque groupe alkyle, il a donc été nécessaire de déterminer, par chromatographie en phase gazeuse, le rapport des concentrations en MeBr et $\text{R}'\text{Br}$ formés par la réaction, lequel est assimilable au rapport $3 k_2^{\text{exp}}(\text{Me})/k_2^{\text{exp}}(\text{R}')$. Ces résultats sont rassemblés dans les Tableaux 3, 4 et 5 ; on passe facilement des rapports de surface des pics aux rapports de concentrations au moyen des facteurs de surface molaires déterminés par un étalonnage préalable (Tableau 2).

TABLEAU 2

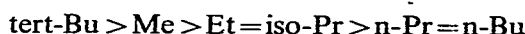
RAPPORT DES SURFACES MOLAIRES OBTENUES EN CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE-GAZ PAR DÉTECTEUR À CATHAROMÈTRE

Chaque valeur représente la moyenne de cinq mesures

Bromures d'alkyle		Iodures d'alkyle	
Me/Et = 0.82	Me/iso-Pr = 0.71	Me/Et = 0.84	Me/iso-Pr = 0.79
Me/n-Pr = 0.71	Me/n-Bu = 0.62	Me/n-Pr = 0.78	Me/n-Bu = 0.70

L'analyse chromatographique des produits de bromodémétallation a également été effectuée pour les alkyltriéthylétains (voir Tableau 6) et ces résultats montrent, par comparaison avec ceux obtenus pour les alkyltriméthylétains, que la séquence de réactivités n'est pas affectée par la nature du groupe R_3Sn partant.

On peut donc admettre que, pour la réaction de bromodémétallation dans le chlorobenzène, l'ordre de réactivité des groupes alkyles fixés à l'étain est le suivant :



3. *Influence des produits de la réaction sur la réactivité.* Eaborn⁹ ayant observé la formation de complexes du type $\text{R}_3\text{SiX} \cdot \text{X}_2$, nous pouvions craindre des perturbations cinétiques par les composés analogues de l'étain ($\text{R}_3\text{SnBr} \cdot \text{Br}_2$)**.

Nous avons donc mesuré l'influence de Me_3SnBr sur le cours de la réaction et les résultats repris dans les Tableaux 7 et 8 montrent que le bromure de triméthyl-

* Nous avons vérifié que, pour les composés $\text{Me}_3\text{SnR}'$ et $\text{Et}_3\text{SnR}'$, le terme d'ordre trois de l'équation de vitesse est négligeable et ne perturbe pas les valeurs de k_2^{exp} calculées par les formules du premier ou du second ordre.

** L'équilibre $\text{Me}_4\text{Sn} + \text{Et}_3\text{SnCl} \rightleftharpoons \text{Et}_3\text{SnMe} + \text{Me}_3\text{SnCl}$, mis en évidence par Tagliavini¹⁵, est trop lentement atteint pour que des échanges aient pu perturber nos mesures.

étain détermine un accroissement simultané de réactivité et de sélectivité; cependant, cet effet n'est sensible que pour des concentrations en halogénure très supérieures à celles qui apparaissent au cours de nos mesures et nos résultats ne sont donc pas altérés par les produits de réaction.

TABLEAU 3

BROMODÉMÉTALLATION DES ALKYLTRIMÉTHYLÉTAINS DANS LE CHLOROBENZÈNE À 20°

La concentration initiale en brome correspond à une densité optique comprise entre 2 et 1 sous 4 cm d'épaisseur ($\epsilon = 232$ à 410 nm). Puisque $[\text{Me}_3\text{SnR}]_0 \gg [\text{Br}_2]_0$, l'ordre de la réaction par rapport à l'organo-étain est dégénéré et nous avons calculé k_2^{exp} par la formule du premier ordre $k_2^{\text{exp}} = 0.6933/([\text{R}_4\text{Sn}] \cdot \bar{t}_4)$.

Composés étudiés	$[\text{R}_3\text{SnR}'] \cdot 10^2$ (mole · l ⁻¹)	\bar{t}_4 (sec)	k_2^{exp} (l · mole ⁻¹ · s ⁻¹)
Me ₄ Sn	8.34	76	0.109
	4.14	150	0.112
	2.78	220	0.113
Me ₃ SnEt	4.18	89	0.187
	4.00	95	0.183
	4.55	81	0.188
Me ₃ Sn-n-Pr	4.19	90	0.184
	4.40	84	0.188
	3.98	91	0.192
	6.70	56	0.187
Me ₃ Sn-iso-Pr	4.42	84	0.188
	4.23	89	0.185
	4.00	91	0.191
Me ₃ Sn-n-Bu	4.02	86	0.196
	3.90	93	0.192
	3.85	93	0.194
	3.70	98	0.192
Me ₃ Sn-tert-Bu	4.63	~75	~0.2

TABLEAU 4

RAPPORT DES SURFACES $S(\text{MeBr})/S(\text{R}'\text{Br})$
POUR LA BROMODÉMÉTALLATION DES DÉRIVÉS
Me₃SnR' DANS LE CHLOROBENZÈNE À 20°

R'	$S(\text{MeBr})/S(\text{R}'\text{Br})$
Et	6.40
n-Pr	15.0
iso-Pr	6.00
n-Bu	12.7
tert-Bu	~2

TABLEAU 5

CONSTANTES DE VITESSE POUR LA BROMODÉMÉTALLATION
DES COMPOSÉS Me₃SnR' DANS LE CHLOROBENZÈNE À 20°

R'	$k_2^{\text{exp}}(\text{R}') \cdot 10^2$ (l · mole ⁻¹ · s ⁻¹)	$k_2^{\text{exp}}(\text{Me}) \cdot 10^2$ (l · mole ⁻¹ · s ⁻¹)
Me	2.85	2.85
Et	2.08	5.50
n-Pr	0.90	6.00
iso-Pr	2.06	5.62
n-Bu	0.90	6.17
tert-Bu	~5.5	~4

TABLEAU 6

RAPPORTS DE RÉACTIVITÉS MESURÉS POUR LA BROMODÉMÉTALLATION DES DÉRIVÉS $\text{Et}_3\text{SnR}'$ DANS LE CHLORO-BENZÈNE À 20°

R'	$S(\text{EtBr})/S(R'\text{Br})$	$k_2^{\text{exp}}(\text{Et})/k_2^{\text{exp}}(R')$
Me	1.69	0.46
Et	1.00	1.00
n-Pr	6.80	2.62
iso-Pr	4.06	1.56
n-Bu	7.70	3.39

TABLEAU 7

INFLUENCE DES HALOGÉNURES DE TRIALKYLÉTAINS SUR LA SÉLECTIVITÉ DE BROMODÉMÉTALLATION DES TÉTRAALKYLÉTAINS ASYMÉTRIQUES DANS LE CHLOROENZÈNE À 20°

Composition du mélange réactionnel (en g dans 100 ml de PhCl)		$S(R\text{Br})/S(R'\text{Br})$	$k_2^{\text{exp}}(R)/k_2^{\text{exp}}(R')$
$R_3\text{SnR}'$	$R_3\text{SnX}$		
iso-PrSnEt ₃	4	3.77	1.45
iso-PrSnEt ₃	4	4.8	1.85
n-PrSnEt ₃	4	7.0	2.7
n-PrSnEt ₃	4	8.8	3.4
iso-PrSnMe ₃	3	5.5	2.6
iso-PrSnMe ₃	3	8.1	3.8
n-PrSnMe ₃	3	13.0	6.1
n-PrSnMe ₃	3	15.1	7.1
EtSnMe ₃	3	6.3	2.96
EtSnMe ₃	3	7,5	3.5

TABLEAU 8

INFLUENCE DU BROMURE DE TRIMÉTHYLÉTAIN SUR LA RÉACTION DE BROMODÉMÉTALLATION DE TÉTRAALKYLÉTAINS DANS LE CHLOROENZÈNE À 20°

Composés étudiés	$[R_4\text{Sn}] \cdot 10^2$ (mole · l ⁻¹)	$[Me_3\text{SnBr}] \cdot 10^2$ (mole · l ⁻¹)	k_2^{exp} (l · mole ⁻¹ · s ⁻¹)	k_3^{exp} (l ² · mole ⁻² · s ⁻¹)
Me ₄ Sn	3.18	0.00	0.112	~10
	3.18	1.82	0.138	<5
	3.18	3.64	0.149	0
	3.18	7.28	0.175	0
iso-Pr ₄ Sn	0.20	0.00	0.35	600
	0.20	4.29	0.58	316
	0.20	8.58	0.87	158

B. Mesures effectuées dans l'acide acétique et dans le méthanol

La similitude des résultats obtenus pour l'iododémétallation dans le méthanol et pour les iodo- et bromodémétallations dans l'acide acétique met l'accent sur l'analogie de l'influence de ces deux solvants sur la réaction d'halogénodémétallation des tétraalkylétains. Nous avons effectué dans ces solvants les mêmes mesures

cinétiques et chromatographiques que dans le chlorobenzène et les valeurs sont rassemblées dans les Tableaux 9 à 16.

1. *Mesures cinétiques des constantes globales de réactivité.* Voir Tabl. 9–13.
2. *Déterminations chromatographiques des rapports de réactivité.* Voir Tabl. 14.
3. *Constantes cinétiques.* Voir Tableaux 15 et 16.

Nous n'avons pas effectué de mesures cinétiques pour la bromodémétallation dans l'acide acétique; les résultats chromatographiques permettent toutefois de définir les réactivités relatives rassemblées dans le Tableau 17.

L'ensemble de ces données montre donc que, dans les deux solvants étudiés,

TABLEAU 9

IODODÉMÉTALLATION DES ALKYLTRIMÉTHYLÉTAIENS DANS LE MÉTHANOL À 20°

La force ionique μ est ajustée par addition de NaClO_4 ; la concentration initiale en I_3^- correspond à une densité optique comprise entre 1 et 2 sous 1 cm d'épaisseur ($\epsilon = 24,900$ à 357.5 nm). Les constantes de vitesse sont calculées par les relations suivantes $k_2^{\text{exp}} = 0.6933 K \cdot [\text{I}^-] / ([\text{R}'\text{SnMe}_3] \cdot \bar{\nu}_3)$; $K = [\text{I}_3^-] / ([\text{I}_2^-] \cdot [\text{I}^-])$.

Composés étudiés	$[\text{R}_3\text{SnR}'] \cdot 10^2$ (mole \cdot l $^{-1}$)	$[\text{I}^-] \cdot 10^2$ (mole \cdot l $^{-1}$)	$\mu \cdot 10^2$ (mole \cdot l $^{-1}$)	k_2^{exp} (l \cdot mole $^{-1} \cdot$ s $^{-1}$)
Me_4Sn	8.09	2.50	2.50	7.2
	8.09	1.25	2.50	7.0
	7.53	1.25	2.50	7.0
	7.85	2.50	2.50	7.2
EtSnMe_3	4.10	2.50	2.50	7.2
	4.10	0.625	2.50	7.3
	4.10	1.25	2.50	7.3
	7.10	2.50	2.50	7.3
	13.20	2.50	2.50	7.2
	9.55	1.25	4.95	7.6
	10.60	1.25	9.00	8.0
$n\text{-PrSnMe}_3$	2.91	0.625	2.50	6.0
	8.43	2.50	2.50	5.8
	5.61	1.25	2.50	6.0
	5.61	0.625	2.50	5.9
	13.90	1.00	1.00	5.5
	10.30	1.00	9.00	6.2
$n\text{-BuSnMe}_3$	8.52	0.625	2.50	6.0
	8.52	0.625	2.50	5.9
	8.52	1.25	2.50	6.0
	17.50	1.00	9.00	6.4
	6.83	1.00	4.00	6.2
$iso\text{-PrSnMe}_3$	7.91	2.50	2.50	4.7
	8.53	0.625	2.50	4.7
	8.53	1.25	2.50	4.6
	5.70	1.25	1.25	4.45
	3.70	0.625	0.625	4.3
$tert\text{-BuSnMe}_3$	13.70	1.00	9.00	5.1
	0.11	1.25	2.50	~0.01

la séquence de réactivités des groupes alkyles est, à groupe partant constant :



TABLEAU 10

IODODÉMÉTALLATION DES ALKYLTRIÉTHYLÉTAÏNS DANS LE MÉTHANOL À 20° ($\mu = 2.5 \cdot 10^{-2}$ mole/l)

La concentration initiale en I_3^- correspond à une densité optique comprise entre 1 et 2 sous 1 cm d'épaisseur ($\epsilon = 24,900$ à 357.5 nm). Les constantes k_2^{exp} sont calculées en mesurant graphiquement la vitesse v de la réaction et en étudiant la fonction $v = f[\text{I}_3^-]$; on trouve $v = \text{tg } \alpha \cdot [\text{I}_3^-]$ avec $\text{tg } \alpha = k_2^{\text{exp}}[\text{Sn}]/(\text{K}[\text{I}^-])$ et on tire facilement k_2^{exp} .

Composés étudiés	$[\text{R}_3\text{SnR}'] \cdot 10^2$ (mole · l ⁻¹)	$[\text{I}^-] \cdot 10^2$ (mole · l ⁻¹)	$\text{tg } \alpha \cdot 10^4$ (sec ⁻¹)	k_2^{exp} (l · mole ⁻¹ · s ⁻¹)
MeSnEt ₃	14.7	2.50	12.70	4.52
	16.3	2.50	13.70	4.48
	16.3	2.50	$\bar{t}_{\frac{1}{2}} = 474$ s	4.48 ^a
Et ₄ Sn	15.4	1.00	$\bar{t}_{\frac{1}{2}} = 946$ s	0.95 ^a
	17.5	1.00	7.90	0.90
n-PrSnEt ₃	19.4	1.00	7.85	0.81
	19.1	1.00	7.70	0.80
iso-PrSnEt ₃	19.7	1.00	7.50	0.76
	20.2	1.00	8.00	0.79
	20.2	1.00	$\bar{t}_{\frac{1}{2}} = 902$ s	0.76 ^a
n-BuSnEt ₃	17.7	1.00	6.85	0.79
	18.5	1.00	$\bar{t}_{\frac{1}{2}} = 935$ s	0.80 ^a
	17.3	1.00	$\bar{t}_{\frac{1}{2}} = 1000$ s	0.80 ^a
	19.2	1.00	$\bar{t}_{\frac{1}{2}} = 903$ s	0.80 ^a

^a Valeurs calculées par la formule $k_2^{\text{exp}} = 0.6933/([\text{Sn}]\bar{t}_{\frac{1}{2}})$. ^b Valeur renseignée dans réf. 4b.

TABLEAU 11

IODODÉMÉTALLATION DES ALKYLTRIMÉTHYLÉTAÏNS DANS L'ACIDE ACÉTIQUE À 20° ($\mu = 2.5 \cdot 10^{-2}$ mole/l)

La concentration initiale en iode correspond à une densité optique comprise entre 1 et 2 sous une épaisseur de 4 cm ($\epsilon = 800$ à 470 nm). Les valeurs de k_2^{exp} sont calculées par la formule $k_2^{\text{exp}} = 0.6933/([\text{Sn}]\bar{t}_{\frac{1}{2}})$.

Composés étudiés	$[\text{R}_3\text{SnR}'] \cdot 10^2$ (mole · l ⁻¹)	$\bar{t}_{\frac{1}{2}}$ (s)	k_2^{exp} (l · mole ⁻¹ · s ⁻¹)
Me ₄ Sn	4.63	62	0.241
	3.84	73	0.247
	3.21	88.3	0.244
EtSnMe ₃	3.47	74	0.270
	4.85	52.2	0.274
	3.17	80.5	0.272
n-PrSnMe ₃	2.81	126.4	0.195
	3.12	114.5	0.194
	2.71	137	0.189
n-BuSnMe ₃	3.06	118	0.192
	3.32	108	0.193
iso-PrSnMe ₃	4.00	100	0.173
	3.34	118	0.176
	4.00	99	0.175
tert-BuSnMe ₃	4.60	750	0.02

TABLEAU 12

IODODÉMÉTALLATION DES ALKYLTRIÉTHYLÉTAINS DANS L'ACIDE ACÉTIQUE À 20°

La concentration initiale en iode correspond à une densité optique comprise entre 1 et 2 sous 1 cm d'épaisseur ($\epsilon = 800$ à 470 nm). Les constantes k_2^{exp} sont calculées en mesurant graphiquement la vitesse v de la réaction et en étudiant la fonction $v = \text{tg } \alpha \cdot [I_2]$.

Composés étudiés	$[R_3SnR'] \cdot 10^2$ (mole · l ⁻¹)	$\text{tg } \alpha \cdot 10^3$ (sec ⁻¹)	k_2^{exp} (l · mole ⁻¹ · s ⁻¹)
MeSnEt ₃	2.56	5.8	0.226
	2.46	5.6	0.228
	2.56	5.7	0.222
Et ₃ Sn	3.04	2.4	0.679
	3.58	2.90	0.081
n-PrSnEt ₃	2.63	1.35	0.051
	6.80	3.42	0.050
	6.80	$\bar{t}_{\frac{1}{2}} = 210$ s	0.048 ^a
iso-PrSnEt ₃	6.80	$\bar{t}_{\frac{1}{2}} = 201$ s	0.050 ^a
	7.26	2.58	0.035
	7.26	$\bar{t}_{\frac{1}{2}} = 273$ s	0.035 ^a
	10.15	$\bar{t}_{\frac{1}{2}} = 196$ s	0.035 ^a
n-BuSnEt ₃	10.15	$\bar{t}_{\frac{1}{2}} = 190$ s	0.036 ^a
	7.55	3.57	0.047
	7.55	$\bar{t}_{\frac{1}{2}} = 200$ s	0.046 ^a
	7.55	$\bar{t}_{\frac{1}{2}} = 205$ s	0.047 ^a
	7.55	3.55	0.046

^a Valeurs calculées par la formule du premier ordre.

TABLEAU 13

BROMODÉMÉTALLATION DES ALKYLTRIMÉTHYLÉTAINS À 20° DANS L'ACIDE ACÉTIQUE

$[Br^-] = \mu = [LiBr] = 10^{-1}$ ($\epsilon = 770$ à 355 nm). Les constantes cinétiques sont calculées par la relation: $v/[Sn]_t = k_{exp}[Br_3^-]_0$, v étant mesuré graphiquement par la méthode des tangentes.

Composés étudiés	$[R_3SnR'] \cdot 10^3$ (mole · l ⁻¹)	$[Br_3^-]_0^a$	k_{exp} (l · mole ⁻¹ · s ⁻¹)
Me ₃ Sn	9.05	2.03	1.42
	7.81	1.30	1.43
EtSnMe ₃	8.69	1.39	1.72
	5.78	2.53	1.72
n-PrSnMe ₃	7.05	1.86	1.30
	8.06	2.00	1.25
	8.06	1.92	1.27
iso-PrSnMe ₃	5.78	1.60	1.16
	6.29	1.59	1.17
n-BuSnMe ₃	6.93	1.95	1.33
	8.02	1.70	1.30

^a Exprimée en densité optique sous 1 cm d'épaisseur.

TABLEAU 14

RAPPORT DES SURFACES $S(RX)/S(R'X)$ MESURÉ PAR CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE-GAZ POUR L'HALOGÉNO-DÉMÉTALLATION DES DÉRIVÉS R_3SnR' À 20°

Série Me_3SnR'		Série Et_3SnR'	
R'	$S(MeX)/S(R'X)$	R'	$S(EtX)/S(R'X)$
<i>Iododémétallation dans CH_3OH</i>			
Et	23	Me	0.303
n-Pr	82	n-Pr	10.6
iso-Pr	~300	iso-Pr	~150
n-Bu	31	n-Bu	10.3
tert-Bu	>1000		
<i>Iododémétallation dans CH_3COOH</i>			
Et	23	Me	0.37
n-Pr	90	n-Pr	8.6
iso-Pr	~300	iso-Pr	~250
n-Bu	42	n-Bu	10.8
tert-Bu	>1000		
<i>Bromodémétallation dans CH_3COOH</i>			
Et	8.4	Me	1.69
n-Pr	22.0	n-Pr	6.80
iso-Pr	~200	iso-Pr	4.06
n-Bu	11.3	n-Bu	7.70
tert-Bu	>1000		

TABLEAU 15

CONSTANTES DE VITESSE POUR L'HALOGÉNO-DÉMÉTALLATION DES COMPOSÉS Me_3SnR' À 20°

R'	$k_2^{exp}(R')$ ($l \cdot mole^{-1} \cdot s^{-1}$)	$k_2^{exp}(Me)$ ($l \cdot mole^{-1} \cdot s^{-1}$)
<i>Iododémétallation dans CH_3OH; $\mu = 0.025$</i>		
Me	1.77	1.77
Et	0.256	2.34
n-Pr	0.056	1.95
iso-Pr	~0.01	1.51
n-Bu	0.132	1.95
tert-Bu	~0.00	≤0.01
<i>Iododémétallation dans CH_3COOH</i>		
Me	0.061	0.061
Et	0.0095	0.0872
n-Pr	0.00166	0.0635
iso-Pr	0.00046	0.058
n-Bu	0.00317	0.0635
tert-Bu	~0.00005	~0.005
<i>Bromodémétallation dans CH_3COOH; $\mu = 0.1^{22}$</i>		
Me	2.92	2.92
Et	1.21	4.33
n-Pr	0.36	3.46
iso-Pr	0.03	3.20
n-Bu	0.55	3.40

TABLEAU 16

CONSTANTES DE VITESSE D'IODODÉMÉTALLATION DES COMPOSÉS $\text{Et}_3\text{SnR}'$ DANS LE MÉTHANOL ($\mu = 0.025$) À 20°

R'	$k_2^{\text{exp}}(R')$ ($l \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$k_2^{\text{exp}}(\text{Et})$ ($l \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
Me	3.58	0.31
Et	0.22	0.22
n-Pr	0.065	0.245
n-Bu	0.060	0.247
iso-Pr	0.004	0.255

TABLEAU 17

CONSTANTES DE VITESSE RELATIVES POUR LA BROMODÉMÉTALLATION DES COMPOSÉS $\text{Et}_3\text{SnR}'$ DANS L'ACIDE ACÉTIQUE À 20°

R'	$k_2^{\text{exp}}(\text{Et})/k_2^{\text{exp}}(R')$
Me	0.27
Et	1.00
n-Pr	3.27
iso-Pr	43.3
n-Bu	3.0

De plus, on constate que la vitesse est très bien représentée par l'équation suivante:

$$v = k_2^{\text{exp}} \cdot [\text{Sn}] \cdot [\text{X}_2] \quad (3)$$

et même iso- Pr_4Sn , pour lequel le terme d'ordre 3 est le plus important dans le chlorobenzène, obéit à l'équation (3) lorsque le solvant est le méthanol ou l'acide acétique.

L'effet de force ionique a été étudié dans le méthanol et a été trouvé positif (Tableau 18).

TABLEAU 18

INFLUENCE DE μ SUR LA VITESSE D'IODODÉMÉTALLATION DANS LE MÉTHANOL À 20°

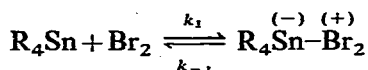
$\text{Me}_3\text{SnR}'$	Sensibilité de la réaction à la force ionique μ
Me_4Sn^a	$v = v_0 \cdot \mu^{0.07}$
Me_3SnEt	$v = v_0 \cdot \mu^{0.06}$
$\text{Me}_3\text{Sn-n-Pr}$	$v = v_0 \cdot \mu^{0.05}$
$\text{Me}_3\text{Sn-n-Bu}$	$v = v_0 \cdot \mu^{0.05}$
$\text{Me}_3\text{Sn-iso-Pr}$	$v = v_0 \cdot \mu^{0.05}$

^a Valeur calculée d'après réf. 4b.

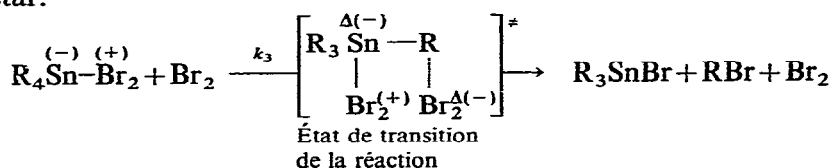
DISCUSSION DES RÉSULTATS

Le terme d'ordre 3 présent dans l'équation de vitesse obtenue dans le chlorobenzène suggère un mécanisme trimoléculaire ou mieux: deux processus bimoléculaires successifs. En effet, les travaux de Jungers¹⁰ concernant l'halogénéodémétallation du tétrabutylétain permettent, pour les faibles concentrations en brome que nous utilisons, de considérer comme peu vraisemblable l'attaque par le dimère Br_2 pour expliquer l'ordre 2 par rapport à l'halogène. D'ailleurs, des arguments expérimentaux¹⁸ appuient l'idée de deux réactions bimoléculaires successives. Nous devons donc imaginer une interaction entre $\text{R}_3\text{SnR}'$ et Br_2 qui conduise à un complexe intermédiaire dont la durée de vie soit suffisante pour permettre la réaction avec une autre molécule de brome. L'état d'hybridation sp_3d du carbone étant fort peu stable et très labile, il est vraisemblable que le premier stade de la réaction consiste

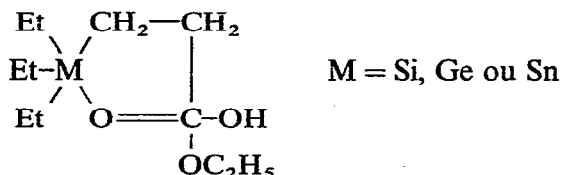
en l'attaque nucléophile par une molécule d'halogène au niveau des orbitales 5d vides de l'étain :



et l'on pourrait interpréter cela comme une catalyse nucléophile au niveau de l'atome d'étain, de l'attaque électrophile que subira ultérieurement l'atome de carbone lié au métal :

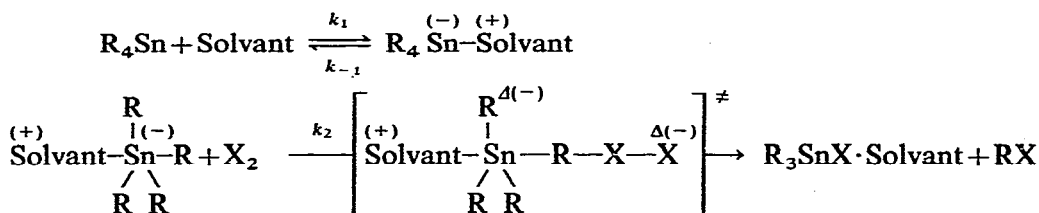


En passant du chlorobenzène, très peu nucléophile^{4c}, à l'acide acétique et au méthanol, composés certainement plus nucléophiles que les halogènes libres, on prévoit que le phénomène d'assistance incombera au solvant lui-même et ceci est en accord avec l'absence de terme d'ordre 3 dans l'équation de vitesse trouvée expérimentalement pour l'halogénodémétallation des tétraalkylétains dans le méthanol et dans l'acide acétique. Plusieurs chercheurs* ont d'ailleurs déjà montré la nécessité de faire appel, pour expliquer leurs résultats, à l'assistance de la S_E2 par solvation nucléophile sur métal; en particulier Dessy¹¹ d'une part et Abraham et Hill¹² d'autre part présentent des arguments en faveur de la solvation prédéterminante, tandis que van der Kerk et Rijkens¹³ proposent une assistance nucléophile interne lors de l'hydrolyse basique de certains esters organométalliques :



et ceci est remarquable, puisqu'il s'agirait de la pentacoordination d'un atome d'étain lié à quatre atomes de carbone saturés.

L'ensemble de ces considérations permet de suggérer que, dans les solvants nucléophiles, la séquence des étapes de la réaction est la suivante :



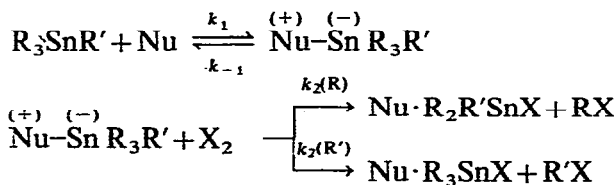
* Une revue concernant, entre autres, les conséquences cinétiques de la pentacoordination des métaux du groupe IV a été effectuée récemment^{10b}.

et l'état transitoire ainsi proposé¹⁹ est compatible avec l'effet positif de force ionique observé dans le méthanol.

Nous verrons ultérieurement¹⁸ que des phénomènes particuliers qui ont été observés permettent d'étayer les mécanismes que nous proposons ici; nous verrons aussi que la formation du complexe $R_4Sn^{(-)}-Br_2^{(+)}$ entraîne d'importantes conséquences cinétiques pour la bromodémétallation dans le chlorobenzène.

Lien structure-réactivité

Avant d'entamer cette discussion, il est utile d'attirer l'attention sur les conséquences expérimentales d'un mécanisme en deux étapes. En effet, les mesures cinétiques reflètent deux réactions successives:



avec

$$k_2^{exp}(R_3SnR') = 3 k_2^{exp}(R) + k_2^{exp}(R') \quad (4)$$

et^{18,21}

$$k_2^{exp}(R) = k_1 [Nu] \cdot k_2(R) / \{k_{-1} + [3 k_2(R) + k_2(R')] [X_2]\} \simeq k_2(R) \cdot k_1 [Nu] / k_{-1}$$

$$k_2^{exp}(R') = k_1 [Nu] \cdot k_2(R') / \{k_{-1} + [3 k_2(R) + k_2(R')] [X_2]\} \simeq k_2(R') \cdot k_1 [Nu] / k_{-1}$$

c'est-à-dire que les constantes expérimentales dépendent des deux étapes. Or, les mesures chromatographiques fournissent des rapports $k_2(R)/k_2(R')$ qui ne dépendent que de ce qui suit la complexation de R_3SnR' . Ceci n'est pas gênant pour le calcul des constantes cinétiques par la relation (4), puisqu'on a:

$$k_2^{exp}(R)/k_2^{exp}(R') = k_2(R)/k_2(R')$$

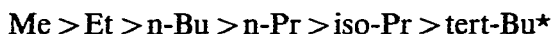
mais peut intervenir lorsqu'on recherche un lien entre structure moléculaire et réactivité en s'appuyant tantôt sur la séquence de réactivité expérimentale, obtenue en comparant des molécules différentes et qui tient compte de l'étape de complexation, tantôt sur un rapport $k_2(R, R_3SnR')/k_2(R', R_3SnR')$ *, obtenue en comparant deux groupes inclus dans la même molécule, et qui n'en dépend pas directement.

Il semble cependant qu'on puisse négliger cette distinction dans le cadre de notre discussion, puisqu'on trouve une analogie complète entre la séquence expérimentale et les séquences chromatographiques partielles:

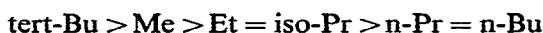
Solvants	Rapports $k_2(R)/k_2(R')$ mesurés par C.V.P.	Séquence expérimentale
Méthanol	Me_3SnR' p. ex. Me >>> tert-Bu Me >> iso-Pr Me > n-Alk	Me > Et > n-Bu > n-Pr > iso-Pr > tert-Bu
Chlorobenzène	Et_3SnR' p. ex. Et < Me Et ≈ iso-Pr Et > n-Pr, n-Bu	tert-Bu > Me > Et = iso-Pr > n-Pr = n-Bu

* $k_2^{exp}(R, R_4Sn)$ symbolise la réactivité du groupe R dans la molécule R_4Sn .

Par l'étude de l'halogénodémétallation des séries $\text{Me}_3\text{SnR}'$ et $\text{Et}_3\text{SnR}'$, nous avons donc montré que la séquence de réactivités des groupes alkyles R' est la suivante, à groupe partant constant dans les solvants du type nucléophile (CH_3OH , CH_3COOH):



tandis qu'elle est quelque peu hybride dans le chlorobenzène, solvant très peu nucléophile:



Ceci montre que l'influence des interactions stériques entre l'halogène attaquant et le groupe partant n'est pas aussi prépondérante qu'il avait été admis précédemment^{4b}; toutefois, l'intervention d'effets stériques lors de la solvatisation et/ou lors de l'approche de l'halogène est bien visible lorsque l'on considère la réactivité d'un groupe R' à groupe partant R_3Sn variable; citons, par exemple, pour l'iododémétallation dans le méthanol:

$$k_2^{\text{exp}}(\text{Me}, \text{Me}_4\text{Sn}) = 1.77 \gg k_2^{\text{exp}}(\text{Me}, \text{Me}_3\text{Sn-tert-Bu}) = 0.01$$

$$k_2^{\text{exp}}(\text{Et}, \text{Me}_3\text{SnEt}) = 0.26 > k_2^{\text{exp}}(\text{Et}, \text{Et}_4\text{Sn}) = 0.2$$

$$k_2^{\text{exp}}(\text{n-Pr}, \text{n-PrSnEt}_3) = 0.06 > k_2^{\text{exp}}(\text{n-Pr}, \text{n-Pr}_4\text{Sn}) = 0.025$$

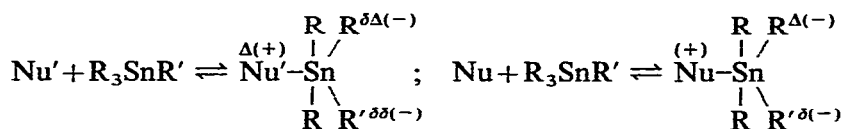
$$k_2^{\text{exp}}(\text{n-Bu}, \text{Me}_3\text{Sn-n-Bu}) = 0.132 > k_2^{\text{exp}}(\text{n-Bu}, \text{Et}_3\text{Sn-n-Bu}) = 0.05$$

$$> k_2^{\text{exp}}(\text{n-Bu}, \text{n-Bu}_4\text{Sn}) = 0.01$$

$$k_2^{\text{exp}}(\text{iso-Pr}, \text{Me}_3\text{Sn-iso-Pr}) = 0.01 > k_2^{\text{exp}}(\text{iso-Pr}, \text{iso-Pr}_4\text{Sn}) = 0.001$$

Interprétation de la séquence obtenue: solvants nucléophiles

Nous observons que la réactivité des groupes alkyles est inverse de celle que les σ^* de Taft laissent supposer pour une S_E2 . D'autre part, l'influence de la nature du solvant permet certaines déductions: nous constatons que, dans le méthanol, solvant nucléophile et polaire, la réactivité et la sélectivité sont plus grandes que dans le chlorobenzène, peu nucléophile et peu polaire. On pourrait expliquer cela en considérant qu'un nucléophile (Nu), plus puissant qu'un autre (Nu'), provoque une polarisation** plus importante des liaisons Sn-C:



L'accroissement de réactivité serait consécutif à la plus grande charge*** apparue sur R et R' et l'augmentation simultanée de sélectivité[†] proviendrait de l'augmentation

* Séquence analogue à celle obtenue pour l'halogénodémétallation des composés symétriques R_4Sn^4 .

** On trouve un précédent intéressant concernant la catalyse nucléophile par le DMSO d'une S_E2 dans le travail de Kingsbury¹⁴.

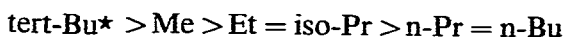
*** Ces effets, dus à la nucléophilie du solvant, seraient encore accentués par le fait que la constante diélectrique de CH_3OH , plus importante que celle de PhCl , stabilise davantage les charges apparues sur R et R'.

† Ceci attire l'attention sur le fait qu'une plus grande réactivité n'est pas toujours nécessairement liée à une moindre sélectivité et montre qu'il ne faut pas être simpliste dans l'application de cette règle.

de la différence entre les charges apparues sur les deux groupes différents. Ce raisonnement ne peut toutefois pas justifier que, la réactivité étant plus faible dans l'acide acétique (peu polaire et moyennement nucléophile) que dans le méthanol (fort polaire et fort nucléophile), la sélectivité est sensiblement égale dans ces deux solvants. Ces observations montrent cependant que l'on doit dissocier l'influence du solvant sur la réactivité de celle qu'il exerce sur la sélectivité.

Interprétation de la séquence de réactivité obtenue: solvants peu nucléophiles

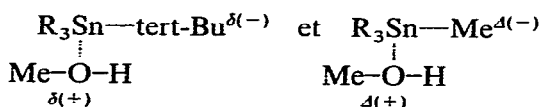
La séquence hybride obtenue par halogénodémétallation des séries $\text{Me}_3\text{SnR}'$ et $\text{Et}_3\text{SnR}'$:



est plus commodément interprétable si l'on distingue les alkyles linéaires des ramifiés. Pour les groupes linéaires, la séquence $\text{Me} > \text{Et} > \text{n-Pr} \geq \text{n-Bu}$ est analogue à celle obtenue dans le méthanol ou l'acide acétique, quoique la dispersion des valeurs de k soit plus faible dans le chlorobenzène. La même explication que dans le méthanol ou l'acide acétique peut être proposée: ce serait l'aptitude du carbone attaqué à recevoir les électrons de la liaison $\text{Sn}-\text{C}$ et le pouvoir inductif donneur du groupe partant qui régiraient la réactivité de l'alkyle ou, en d'autres mots, le départ de R_3Sn , assisté par l'attaque par Br_2 sur carbone**, qui constituerait le facteur déterminant de la réaction.

La réactivité particulière des groupes ramifiés met en évidence l'influence d'autres paramètres. Nous proposons l'explication suivante: le premier stade de la réaction étant l'activation par attaque nucléophile de l'étain par Br_2 , la réactivité relative des groupes Me et tert-Bu par exemple ne dépend que des facteurs qui régissent la réactivité du complexe $\text{Me}_3\text{-tert-BuSn}^{(-)}\text{-Br}_2^{(+)}$. Il est certain qu'à la stabilité de la forme polaire $\text{R}^{\delta(-)}\text{-Sn}^{\delta(+)}$, qui favorise le groupe Me , s'oppose le phénomène de décompression stérique, lequel favorise le groupe tert-Bu . Il est alors raisonnable de penser que, dans PhCl , peu polaire l'assistance par le solvant au départ de $\text{R}^{(-)}$ soit moins importante que le gain obtenu par décompression stérique et l'on aurait $\text{tert-Bu} > \text{Me}$.

Dans le méthanol par contre, solvant polaire, le gain énergétique dû à la stabilisation des formes ioniques:



l'emporterait sur l'effet stérique et orienterait la réactivité dans le sens $\text{Me} > \text{tert-Bu}$.

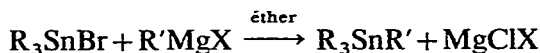
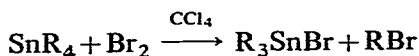
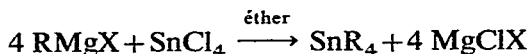
* Étudié seulement pour $\text{Me}_3\text{SnR}'$.

** Laquelle attaque est, rappelons-le, subséquente à l'attaque nucléophile de Br_2 sur l'atome d'étain. Un mécanisme avec deux molécules d'halogène dans le complexe transitoire permet d'envisager une explication au fait que la bromation de R_4Sn fait apparaître beaucoup plus de dérivé dihalogéné que ne le fait prévoir la vitesse mesurée de bromation de $\text{R}_3\text{SnBr}^{\ddagger}$.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

A. Synthèses

Les tétraalkylétains utilisés, mixtes ou symétriques, ont été facilement obtenus par le schéma classique¹⁶:



A l'exception de tert-BuSnMe₃, qui est un solide blanc à odeur camphrée, et qui a été purifié par trois sublimations successives (F 42–43°), tous les composés étaient liquides et nous en avons recueilli le coeur à la distillation fractionnée.

Chaque composé a été identifié par ses produits d'halogénodémétallation et la pureté en a été contrôlée par chromatographie en phase gazeuse; si la distillation s'est avérée être un moyen de purification tout à fait satisfaisant pour Me₄Sn, Et₄Sn et pour les séries Me₃SnR' et Et₃SnR' (>99.8%), il n'en a pas été de même pour iso-Pr₄Sn, n-Pr₄Sn et n-Bu₄Sn, qui ont nécessité ensuite une séparation chromatographique sur colonne d'alumine (l'éluant étant de l'éther de pétrole 60–80°, est séparé à l'aide d'un évaporateur rotatif et les dernières traces en sont éliminées par barbottage d'azote extra-pur désoxygéné). Tous les organoétains sont conservés sous azote et à –20°.

B. Produits

Les solvants et réactifs utilisés sont les suivants: méthanol, U.C.B., pour analyse; chlorobenzène, U.C.B. pour la chromatographie gazeuse; acide acétique, U.C.B., pour analyse; brôme, bidistillé après séchage sur CaCl₂; iode, trisublimé; iodure de sodium et bromure de lithium, Merck, pour analyse; perchlorate de sodium, Riedel-De Haen, séché à 200° pendant 8 heures.

C. Appareillage et mesures

Les vitesses de réaction sont déterminées en étudiant spectrophotométriquement la disparition de l'halogène au cours du temps; on effectue les mesures soit dans des cuvettes de 1.001 cm à l'aide d'un appareil Beckman B, soit en cuvettes de 4 cm avec un spectrophotomètre Zeiss PMQ II pour les réactions plus rapides. La thermostatation des solutions est assurée par un appareil Haake.

L'analyse quantitative des halogénures d'alkyle produits lors des réactions a été réalisée à l'aide d'un chromatographe liquide-gaz F et M 500. Les conditions opératoires sont les suivantes: colonne en cuivre: Ø 1/4 pouce, longueur 3 m; support: gas Chromosorb P 100/200 Mesh; phase liquide: phtalate de diisodécyle, adsorbé sur le support à raison de 33% en poids*; gaz vecteur: hydrogène, pression d'entrée 2 kg/cm², pression de sortie 1 kg/cm², débit environ 30 ml/min; détecteur: à

* Avec d'autres phases que le phtalate utilisé, les halogénures d'alkyle subissent d'importantes déshalogénations sur les colonnes de cuivre. Il semble que le phtalate de diisodécyle tapisse l'intérieur de la colonne et que cet enduit protège ainsi les halogénures RX.

catharomètre, alimenté par un courant de 150 mA ; température du détecteur : 230° ; température de la chambre d'injection : 190° ; température de la colonne : paliers isothermes dépendant des halogénures recherchés. On injecte directement dans le chromatographe, sans traitement préalable, la solution provenant de la réaction. Les dosages reposent sur la mesure de la surface des pics par planimétrie.

REMERCIEMENTS

Monsieur le Professeur R. H. MARTIN a suivi ces recherches avec beaucoup d'intérêt ; nous lui en sommes reconnaissants et lui adressons nos plus vifs remerciements.

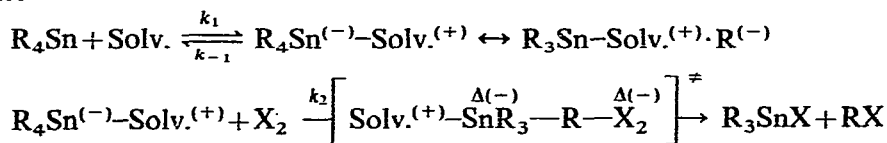
Nous remercions également Monsieur le Professeur J. C. JUNGERS pour ses conseils judicieux.

Nous remercions enfin le Fonds National de la Recherche Scientifique (F.N.R.S.) (J.N.) (S.B.) et le Fonds de la Recherche Fondamentale Collective pour les subsides accordés.

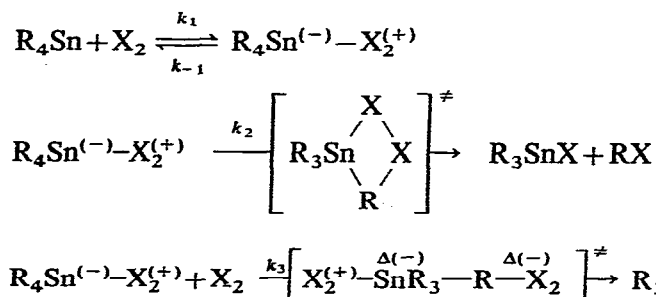
RÉSUMÉ

Il ressort de nos travaux que la réaction d'halogénodémétallation des tétra-alkylétains est considérablement influencée par trois propriétés du solvant : sa constante diélectrique, sa polarisabilité et sa nucléophilie. L'activité polyvalente du solvant est liée à l'aptitude de l'étain à mettre en oeuvre ses orbitales 5*d* vides ; la polarisation C←Sn, subséquente à la pentacoordination du métal, régit la réactivité des groupes alkyles auxquels il est associé mais cette réactivité est perturbée par l'intervention d'effets stériques.

Dans les milieux que nous qualifierons d'"actifs" (polarité X élevée), l'assistance nucléophile incombe au solvant lui-même et on peut décrire la réaction par le schéma suivant :



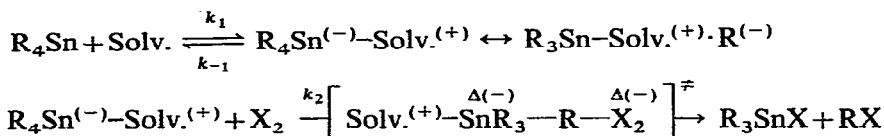
Dans les solvants peu actifs, c'est l'halogène lui-même qui joue le rôle de nucléophile dans une étape prédéterminante ; le mécanisme le plus vraisemblable peut s'écrire comme suit :



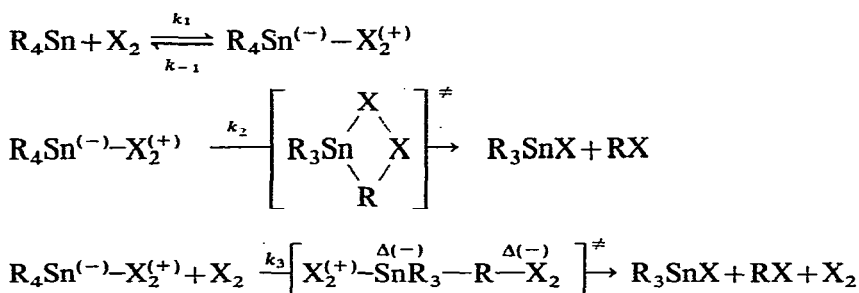
SUMMARY

The reaction between halogens and tetraalkyltins is strongly influenced by the dielectric constant, the polarisability and the nucleophilicity of the solvent. These three aspects of solvent action are related to the ability of tin to make use of its empty *5d* orbitals; the C←Sn polarisation, enhanced by the pentaco-ordination of the metal, governs the reactivity of the alkyl groups attached to it, appropriate attention being given to the incursion of steric effects.

In polar media, the solvent itself acts as the nucleophilic catalyst and the reaction is best described by the following scheme:



In less active solvents, the halogen molecule plays the role of nucleophile in a predetermining step; the most likely mechanism may be written as follows:



BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. GIELEN ET J. NASIELSKI, *Rec. Trav. Chim.*, 82 (1963) 228.
- 2 M. GIELEN, J. NASIELSKI, J. E. DUBOIS ET P. FRESNET, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 73 (1964) 293.
- 3 M. GIELEN ET J. NASIELSKI, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 273.
- 4 (a) M. GIELEN ET J. NASIELSKI, *Ind. Chim. Belge*, 26 (1961) 1393; (b) M. GIELEN ET J. NASIELSKI, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 71 (1962) 32, 601; (c) M. GIELEN ET J. NASIELSKI, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1963) 173; (d) M. GIELEN ET J. NASIELSKI, *Ind. Chim. Belge*, 29 (1964) 767.
- 5 E. D. HUGHES ET H. C. VOLGER, *J. Chem. Soc.*, (1961) 2359.
- 6 M. M. KREEVOY ET R. L. HANSEN, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 626.
- 7 R. E. DESSY ET COLL., *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 2683; 83 (1961) 84, 1163; 84 (1962) 1172.
- 8 (a) O. A. REUTOV ET COLL., *Tetrahedron Letters*, 19 (1960) 6; (b) O. A. REUTOV, *Angew. Chem.*, 72 (1960) 198; (c) O. A. REUTOV, *Record Chem. Progr.*, 22 (1960) 1.
- 9 (a) C. EABORN, *J. Chem. Soc.*, (1953) 4154; (b) R. W. BOTT, C. EABORN ET J. A. WATERS, *J. Chem. Soc.*, (1963) 681.
- 10 (a) J. C. JUNGERS, L. SAJUS, I. DE AGUIRRE ET D. DE CROOQ, *Rev. Inst. Franç. Pétrole Ann. Combust. Liquides*, 20 (1965) 545; 21 (1966) 342; (b) M. GIELEN ET N. SPRECHER, *Organometal. Chem. Rev.*, 1 (1966) 455.
- 11 (a) R. E. DESSY ET F. PAULIK, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1812; (b) R. E. DESSY, T. HIEBER ET F. PAULIK, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 28; (c) R. E. DESSY, L. H. TOPORCER ET S. I. E. GREEN, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 1236.
- 12 M. H. ABRAHAM ET J. A. HILL, *Chem. Ind. (London)*, (1965) 561.

- 13 (a) F. RUKENS ET G. J. M. VAN DER KERK, *Investigations in the field of Organogermanium Chemistry*, Germanium Research Committee, Utrecht, 1964, p. 62; (b) F. RUKENS, M. J. JANSSEN, W. DRENTH ET G. J. M. VAN DER KERK, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 347.
 - 14 C. A. KINGSBURY, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 3262.
 - 15 G. TAGLIAVINI, G. PILLONI ET G. PLAZZOGNA, *Ric. Sci.*, 36 (1966) 114.
 - 16 R. K. INGHAM, S. D. ROSENBERG ET H. GILMAN, *Chem. Rev.*, 60 (1960) 459.
 - 17 S. BOUÉ, M. GIELEN ET J. NASIELSKI, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 461.
 - 18 S. BOUÉ, M. GIELEN ET J. NASIELSKI, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 481.
 - 19 P. BAEKELMANS, M. GIELEN ET J. NASIELSKI, en préparation.
 - 20 (a) A. A. FROST ET R. G. PEARSON, *Kinetics and Mechanism*, Wiley, New York, p. 47; (b) K. J. LAIDLER, *Chemical Kinetics*, McGraw-Hill, New York, 1950.
 - 21 S. BOUÉ, M. GIELEN ET J. NASIELSKI, en préparation.
 - 22 S. BOUÉ. Thèse de Doctorat, Université Libre de Bruxelles, 1966.
- J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 443-460