

EXTENSION DE LA NOTION D'ACIDO BASICITE POUR L'INTERPRETATION DE LA TRANSFORMATION DE L'ALCOOL BENZYLIQUE ET DE SES DERIVES

T. MHIRI et J.L. JANIER DUBRY

Département de Chimie
FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE SFAX
B.P. : W. TUNISIE

RESUME : L'alcool benzylique, le chlorure de benzyle, l'éther dibenzylique se polymérisent en présence d'un catalyseur pouvant jouer le rôle d'un acide selon Brønsted ou selon Lewis. Les résultats expérimentaux confirment que chacun des composés suivants peut être un catalyseur actif : l'acide sulfurique, une résine échangeuse d'ion, un acide de Lewis. Quel que soit le catalyseur choisi, il est possible de décrire le mécanisme réactionnel suivant un seul modèle, s'appuyant entièrement sur l'écriture d'équilibres acide-base en tous points conformes à ceux proposés par Brønsted ou par Lewis. L'usage d'une terminologie adaptée, définissant les acides "protoniques" et les acides "carbocationiques" facilite l'interprétation de ces résultats.

I - INTRODUCTION

1.a. Définitions classiques des acides et des bases

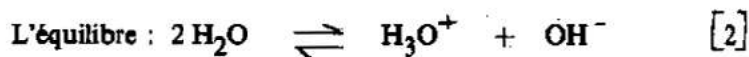
Les acides et les bases sont généralement ainsi définis : Selon Brønsted (1) et Lowry (2), un acide est une espèce moléculaire chargée ou non, capable, dans certaines conditions, de céder des cations hydrogène. Il est généralement écrit sous la forme HB et la particule B est appelée base conjuguée de l'acide.

La réactivité de ces acides et de ces bases est toujours présentée comme une compétition entre deux bases B^1 et B^2 pour capter le proton et pour donner les acides conjugués respectifs HB^1 et HB^2 .

Le "double-équilibre" (ainsi est-il communément nommé) s'écrit alors :



Le solvant peut jouer lui même, soit le rôle d'acide, soit le rôle de base. Ainsi l'eau, par exemple, est-elle acide avec l'anion hydroxyde OH^- comme base conjuguée et est basique avec le cation hydronium H_3O^+ comme acide conjugué.



est bien un équilibre du même type que l'équilibre [1]

La force relative d'un acide HB , par rapport à un solvant B^2 est déterminée par la valeur prise par la constante de la loi d'action de masse, associée au double équilibre écrit sous la forme (3) :



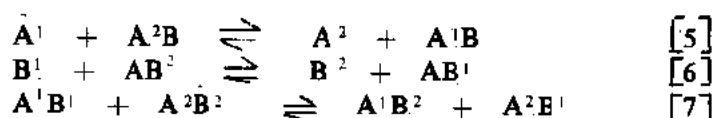
Selon Lewis (4 - 6), une base B est une espèce moléculaire capable de céder un doublet électronique. Elle est appelée dans certains cas coordinat ou ligand. Un acide A est une espèce moléculaire capable de capter un doublet électronique.

La réaction acide-base s'écrit :



AB est appelé complexe (ou composé) d'addition, complexe (ou composé) donneur-accepteur, adduit (traduction littérale de l'anglais "adduct", par analogie à produit ("product"),.....

En toute rigueur, la "théorie de Lewis" ne nécessite pas l'écriture d'un double équilibre, traduisant la compétition entre deux espèces moléculaires, comme c'est le cas dans le cadre de la "théorie de Bronsted" (7). Il est à noter cependant que l'écriture de doubles équilibres est possible quoique non obligatoire. En effet, les expressions suivantes sont fréquemment rencontrées (8) :



De telles réactions sont appelées "réactions d'échanges" et les équilibres 5 et 6 sont particulièrement écrits pour traduire les interactions des solutés A^1 et A^2 avec le solvant B (équilibre [5]) ou des solutés B^1 et B^2 avec le solvant A (équilibre [6]).

Il est hors de question d'envisager (du moins dans le cas général), selon la théorie de Lewis, des substances jouant le rôle d'acide et le rôle de base.

1.b. Cas des alcools :

Si l'on considère une molécule d'alcool, de formule générale R-OH, elle peut jouer différents rôles suivant le réactif qui lui est proposé.

1.b.1. Acidité selon Bronsted :

Avec l'eau, par exemple, le rôle d'acide selon Bronsted de l'alcool peut être envisagé. On peut écrire :



Ce schéma illustre le caractère "labile" de l'hydrogène de l'alcool. L'eau joue le rôle de base, avec H_3O^+ comme acide conjugué. La base conjuguée de l'acide R-OH est l'anion alcoolate RO^- .

Notons toutefois que, dans ce cas, il y a nivellement des bases, c'est-à-dire que la constante associée à cet équilibre est si faible que l'existence de l'espèce RO^- ne peut être décelée. L'alcool R-OH existe donc essentiellement sous forme entière dans l'eau. Evidemment, l'anion alcoolate RO^- peut exister dans d'autres solvants présentant un caractère basique plus important que l'eau, c'est-à-dire ayant un acide conjugué plus faible que H_3O^+ .

1.b.2. Basicité selon Bronsted :

L'alcool peut jouer le rôle de base selon Bronsted. Si l'on considère, par exemple l'équilibre suivant



R-OH est la base conjuguée du cation ROH_2^+ .

H_2O est une base si faible qu'il y a nivellement et que ROH_2^+ est quasiment entièrement transformé en alcool R-OH. L'espèce cationique ROH_2^+ est envisagée comme espèce intermédiaire des réactions de transposition de Wagner - Meerwein, et, plus généralement, en présence d'un acide fort (9 - 10).

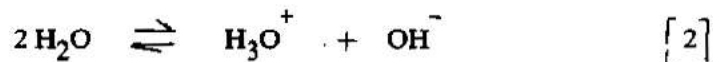
1.b.3. Basicité selon Lewis :

Elle peut jouer le rôle de base selon Lewis grâce à la présence de deux doublets libres sur l'atome d'oxygène. L'alcool donne, avec de nombreux acides de Lewis et en particulier avec les halogénures métalliques, de nombreux composés d'addition. Plusieurs mémoires sont consacrés à la synthèse des complexes des alcools avec les halogénures métalliques (11) (12).

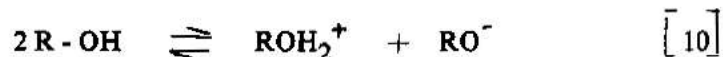
1. c. Alcool utilisé comme solvant :

L'écriture de doubles équilibres, selon la formulation de Bronsted, fait ressortir le caractère amphotère du solvant.

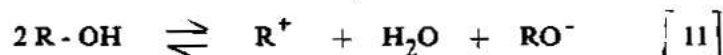
Ainsi, si l'on écrit, dans le cas de l'eau :



on est tenté de proposer un schéma de ce type pour l'alcool, en tenant compte du caractère acide et basique de cette substance qui a été défini au § 1.b.1 et 1.b.2.



ou encore :



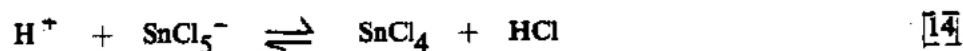
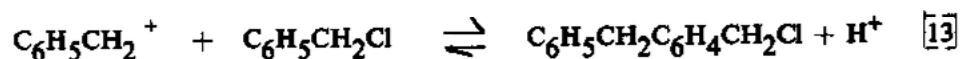
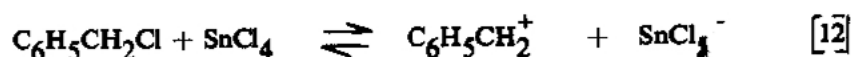
Cependant, lorsque l'alcool est employé comme solvant, les résultats expérimentaux que nous allons exposer indiquent que cette formulation est tout à fait inadaptée. Il est beaucoup plus avantageux d'écrire des réactions d'échanges du même type, mais mettant en jeu des espèces ioniques différentes.

Ces résultats expérimentaux concernent essentiellement l'alcool benzylique et ses dérivés.

II. POLYMERISATION DE L'ALCOOL BENZYLIQUE ET DE SES DERIVES :

ILLARI (13 - 14) étudie la réaction entre l'alcool benzylique et le chlorure d'aluminium (III), en quantités stœchiométriques. Il constate la formation d'un polymère auquel il attribue la formule $(\text{C}_7\text{H}_6)_n$. Après détermination de la masse molaire et du degré de polymérisation, il propose la formule $\text{H}(\text{C}_6\text{H}_4)_n\text{OH}$. Par ailleurs, il rejette la formation de chlorure de benzyle comme espèce intermédiaire.

FOURNET (15) consacre sa thèse à l'étude de la réactivité de l'alcool benzylique sur les acides de Lewis et en particulier sur le chlorure d'étain (IV). Il constate de nombreuses analogies entre la polymérisation de l'alcool et celle du chlorure de benzyle, dans les mêmes conditions expérimentales (16-29). Il propose, pour expliquer ces résultats, un mécanisme réactionnel comparable à celui de Parker (30) :



Le mécanisme suivant est donc proposé pour expliquer la polymérisation de l'alcool en présence de chlorure d'étain (IV) (figure 1).

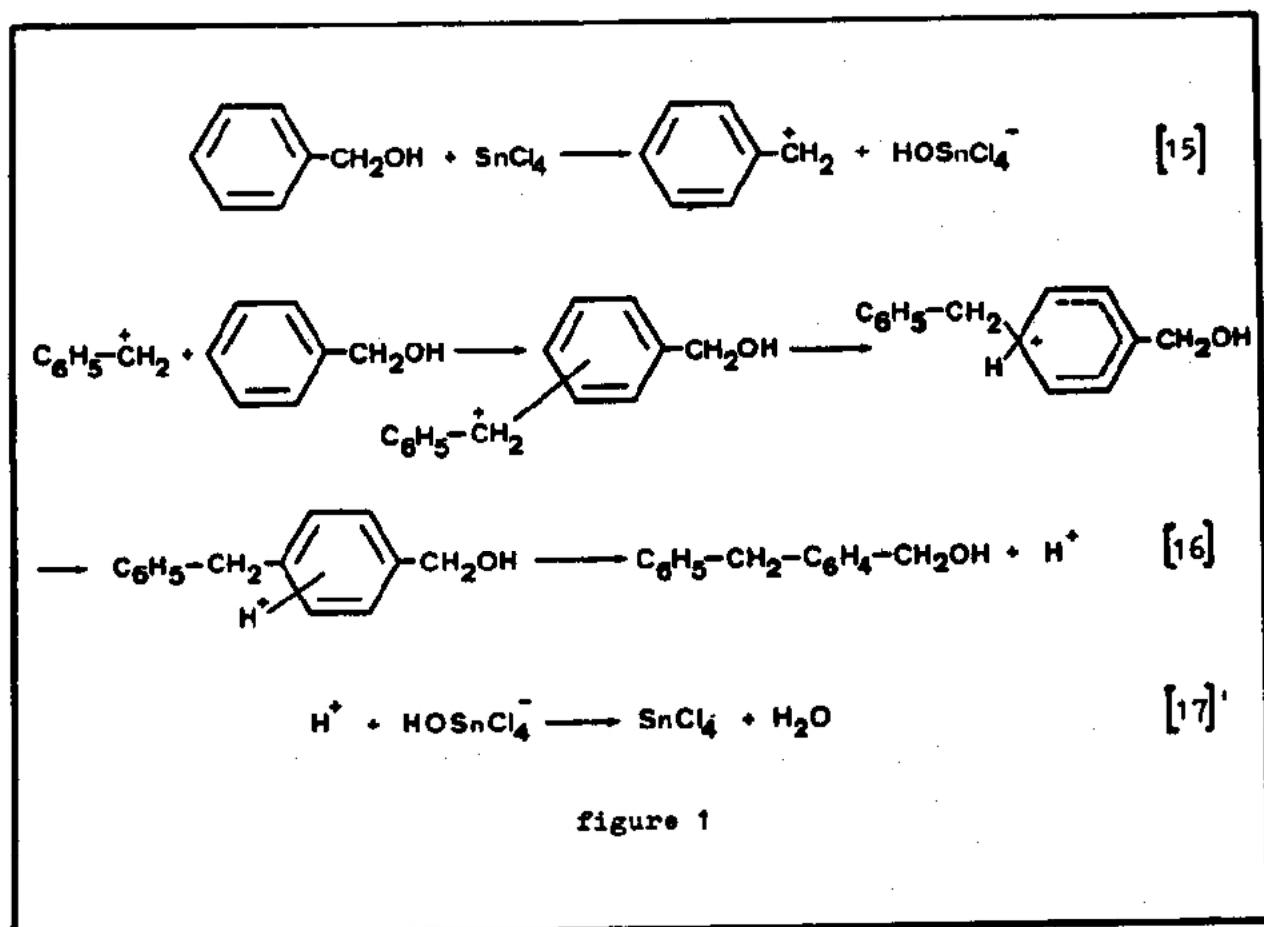


figure 1

FOURNET met également en évidence (15) (31) la polymérisation de l'éther dibenzyle en présence de chlorure d'étain (IV), ce qui, à notre connaissance n'avait jamais encore été signalé. Malheureusement, l'auteur, sur la base de l'ensemble des résultats analytiques et spectraux qu'il observe, propose un mécanisme réactionnel fondamentalement différent de celui proposé pour justifier la polymérisation des alcools et c'est pourquoi nous avons été amenés à reconsidérer ce problème,

Le mécanisme réactionnel proposé par FOURNET est représenté sur la figure 2.

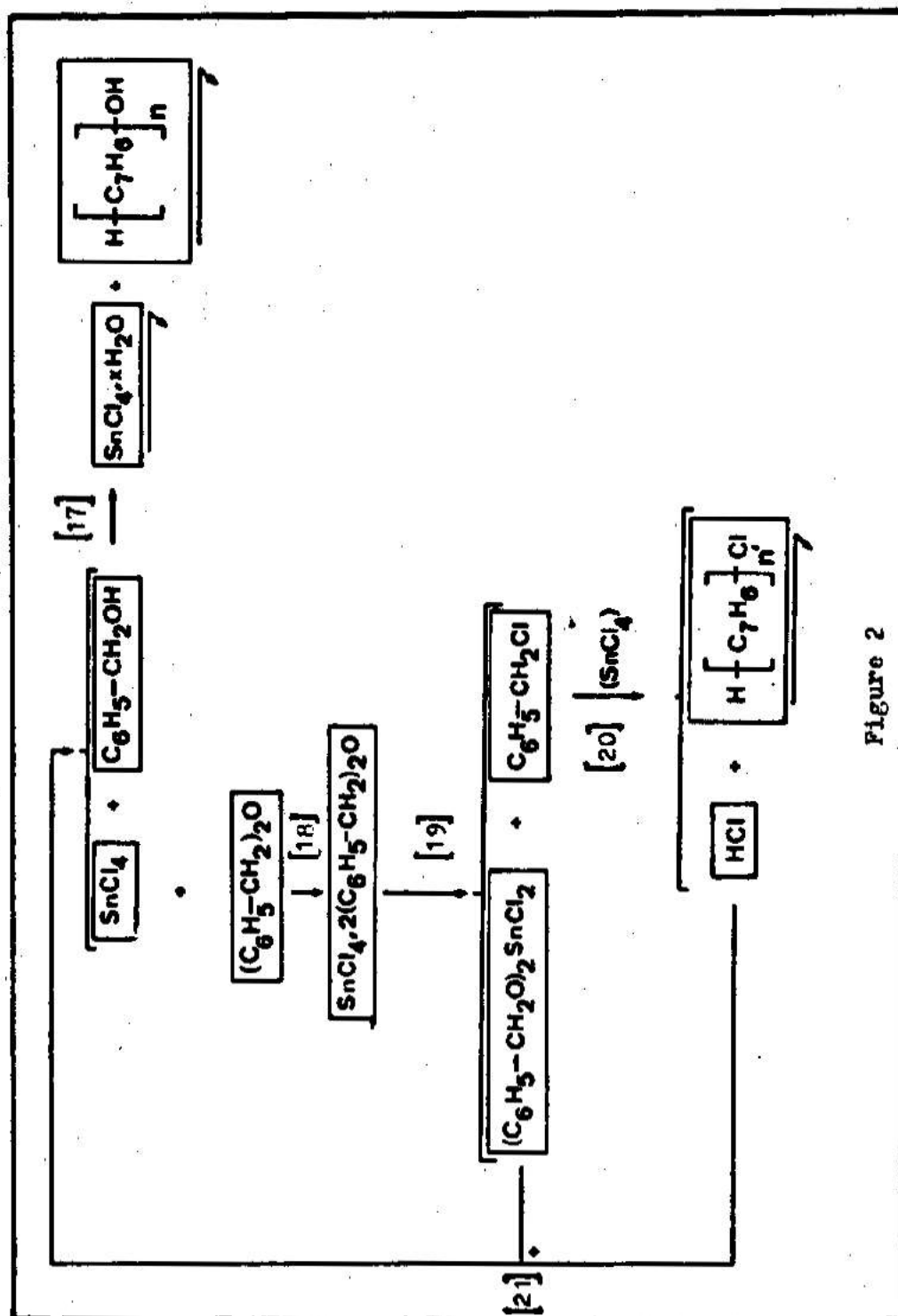


Figure 2

Enfin, les résultats de l'ensemble des travaux que nous avons effectués peuvent se résumer ainsi :

L'alcool benzylique, le chlorure de benzyle et l'éther dibenzylique se polymérisent en présence :

- d'acide sulfurique concentré,
- de résine échangeuse d'ions,
- d'acide de Lewis.

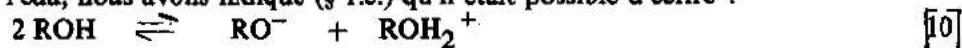
Il nous est apparu naturel que le mécanisme réactionnel traduisant ces résultats fasse apparaître cette analogie entre ces divers catalyseurs utilisés.

Le dénominateur commun de ces composés est le caractère acide. La théorie de Bronsted, introduisant l'écriture de doubles équilibres acide-base, ne permet-elle pas une interprétation plausible ?

III. INTERPRETATION DES RESULTATS :

III.a. Acide carbocationique et base conjuguée :

Pour illustrer le caractère amphotère de l'alcool et en tenant compte des propriétés acido-basiques de l'alcool dans l'eau, nous avons indiqué (§ 1.c.) qu'il était possible d'écrire :



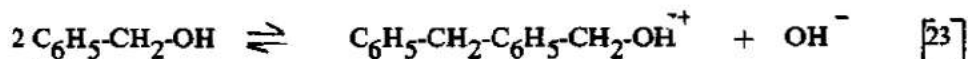
Or, lorsque l'alcool est pur, ce double schéma ne nous semble pas devoir refléter correctement les résultats attendus.

Quelles sont, en effet, les espèces chimiques intermédiaires figurant dans le mécanisme réactionnel proposé par Parker (30) et repris par Fournet (15) (figure 1) ? Il s'agit essentiellement de $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2^+$ carbocation stable, bien connu, et de l'entité $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{OH}^+$. Cette dernière espèce correspond en fait au carbocation $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2^+$ solvaté, dans le cas présent, par l'alcool $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2\text{OH}$ grâce aux doublets de l'atome d'oxygène du groupement OH.

Nous pensons donc que l'analogie avec l'eau devrait être faite de la manière suivante : $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2^+$ représente pour l'alcool ce que H^+ représente pour l'eau. Par analogie au schéma 2 qui indique le comportement acido-basique de l'eau,



Nous suggérons d'écrire, dans le cas de l'alcool, le schéma homologue suivant :



de préférence au schéma [10] ; l'existence de ce dernier schéma n'est pas contestée, évidemment, mais, dans l'explication des phénomènes qui nous concernent, sa contribution est nulle.

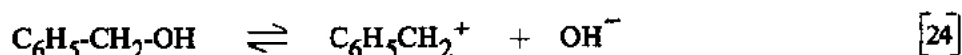
Bien sûr, le schéma [23] ne fait pas apparaître un échange de protons mais un échange de carbocations, espèces qui jouent un rôle prépondérant dans le mécanisme de polymérisation. Cette interprétation, affranchie de toute considération cinétique, ne met pas en cause l'approche mécanistique classique telle qu'elle est envisagée par Parker (30) puis Fournet (15). Il s'agit seulement de proposer un "modèle" de mécanisme, calqué sur des schémas ayant déjà été envisagés (par Bronsted en l'occurrence) pour la description de phénomènes que l'on peut admettre comme similaires. Un éclairage original permet alors la description et l'illustration du processus phénoménologique que nous avons observé.

Une telle écriture est conforme cependant à l'esprit de la théorie de Brønsted puisque l'équilibre [23] fait bien ressortir la compétition entre deux entités chimiques (OH^- et l'alcool) pour capter un cation (en l'occurrence le carbocation).

Nous suggérons, dans ces conditions, d'étendre la notion d'acidité d'une substance et d'adapter le vocabulaire à ces résultats.

Nous dirons donc qu'une substance capable de céder, sous certaines conditions, un proton est un acide "protonique" (c'est donc le cas de tous les acides selon Brønsted) et nous dirons également qu'une substance capable de céder un carbocation, dans certaines conditions est un acide "carbocationique".

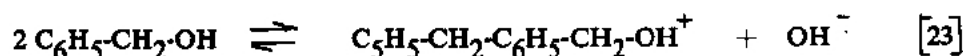
Selon cette terminologie, l'alcool est donc un acide carbocationique puisque l'on peut écrire :



OH^- est la base conjuguée de l'acide carbocationique. L'alcool a, en fait, un caractère amphotère puisqu'il peut également jouer le rôle de base, base conjuguée de l'acide carbocationique $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-OH}^+$



Lorsque l'alcool sera réactif en milieu non aqueux, nous écrirons donc systématiquement l'étape initiale sous la forme du double équilibre suivant :



III.b. Rôle acide du catalyseur :

Comme nous l'avons indiqué, la polymérisation de l'alcool s'effectue en présence d'un catalyseur pouvant être :

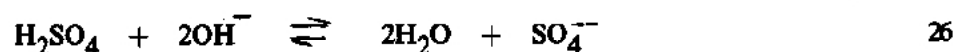
- un acide minéral (32)
- une résine échangeuse d'ions (33)
- un acide de Lewis (31)

L'équilibre [23] représente le processus initial traduisant la réactivité de l'alcool dans les trois cas envisagés.

Une seconde étape traduit le processus d'action du catalyseur :

III.b.1. Catalyseur acide minéral :

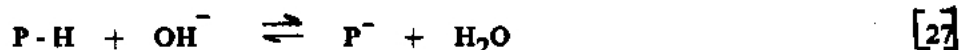
Il neutralise l'anion hydroxyde OH^- pour former de l'eau



III.b.2. Catalyseur : Résine échangeuse d'ions :

- Sous forme cationique H^+ :

Il y a également neutralisation de l'anion hydroxyde pour former de l'eau :

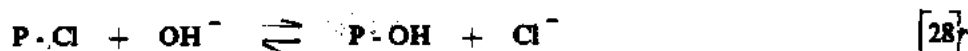


Nous notons P la matrice de la résine avec les ions fixes.

Si la résine est sous forme Na^+ , l'anion hydroxyde n'est pas consommé et nous vérifions bien expérimentalement, que la résine n'a alors aucune action catalytique.

- Sous forme anionique Cl^- :

Les résultats expérimentaux indiquent que l'échange ionique suivant a lieu :



Si la résine est sous forme OH^- , elle n'a aucun pouvoir catalytique, ce que nous avons également vérifié.

III.b.3. Catalyseur : acide de Lewis :

Il y a formation d'un complexe d'addition avec OH^- :



Nous envisageons la formation de $SnCl_4 \cdot 2OH^-$, de préférence à $SnCl_4 \cdot OH^-$ car nous avons montré (34 - 36) que l'étain avait toujours la coordinence 6 dans ses composés d'addition.

Les équilibres [26] et [27] sont en fait des doubles équilibres acide-base au sens de Bronsted. L'équilibre [29] est une réaction donneur-accepteur au sens de Lewis.

La réaction [28] est une réaction d'échange d'ions, pouvant, à la limite, être envisagée comme une réaction d'échange de ligands. La matrice de la résine avec les ions fixes jouerait le rôle d'un acide selon Lewis (A) pour donner une réaction d'échange du type [6] avec les deux espèces ioniques OH^- (B^1) et Cl^- (B^2).

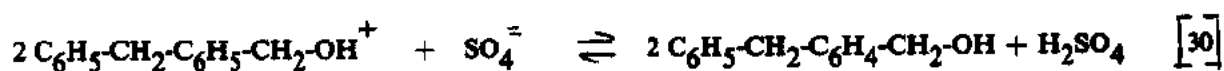
L'analogie du comportement acide de ces trois espèces se traduit bien par l'analogie des écritures des schémas réactionnels proposés.

III.c. Polymérisation de l'alcool :

La troisième étape du mécanisme concerne la formation du polymère (tout d'abord du dimère) et, là encore, l'analogie des écritures proposées doit traduire l'analogie des résultats expérimentaux observés.

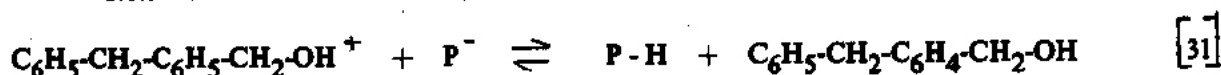
III.c.1. En présence d'un acide minéral :

L'anion sulfate laissé libre suivant le schéma [26], si l'acide sulfurique correspond à l'acide minéral utilisé, peut réagir sur le carbocation solvaté pour reformer l'acide sulfurique qui joue bien, en fait, un rôle de catalyseur :



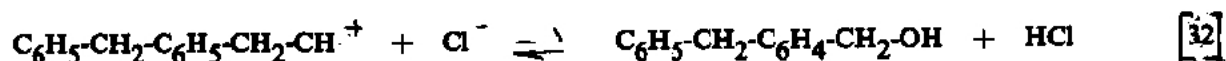
III.c.2. En présence d'une résine échangeuse d'ions :

- Résine dont le contre-ion est H^+ :



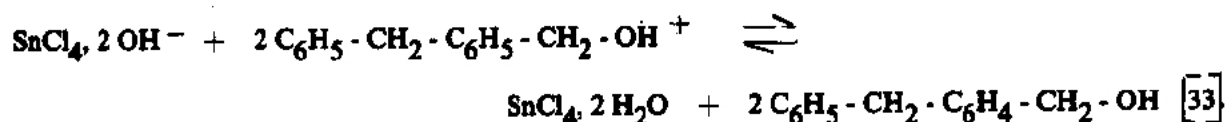
- Résine dont le contre ion est Cl^- :

La formation de chlorure d'hydrogène est confirmée :



III.c.3. En présence d'un acide de Lewis :

Si le chlorure d'étain (IV) est l'halogénure métallique utilisé comme catalyseur :



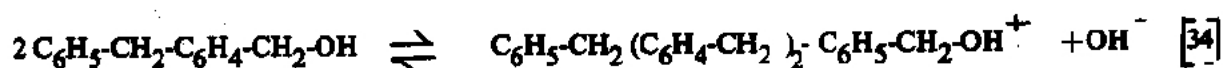
En fait, l'hydrate de chlorure d'étain (IV) correspond bien au solide obtenu conjointement au polymère et dont la formation est confirmée par le spectre de diffraction des rayons X du mélange.

Toutes les réactions [30], [31], [32], [33], sont des réactions acide-base au sens de Brønsted.

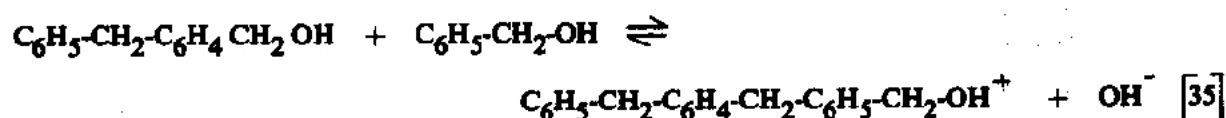
La possibilité d'obtention du dimère et la quantité de matière formée dépend, en particulier, de la valeur des constantes associées aux équilibres considérés, à la température de l'expérience.

III.d. Evolution du processus de polymérisation :

Le dimère peut également être considéré comme un acide carbocationique, selon un schéma comparable à l'équation chimique [23] :



ou plus simplement par interaction avec l'alcool restant :



Quel que soit le catalyseur employé, le processus de polymérisation peut se poursuivre selon le même schéma que celui décrit précédemment. On obtient, dans tous les cas, un polymère de formule générale : $(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2)_n \text{OH}$, comme le suggère Illari (13 - 14).

Le degré de polymérisation est fonction de la valeur des constantes associées aux équilibres considérés, à la température de l'expérience.

IV - ELARGISSEMENT DE CETTE INTERPRETATION :

IV.a. Polymérisation du chlorure de benzyle :

Le chlorure de benzyle se comporte de la même manière que l'alcool benzylique vis à vis des catalyseurs envisagés. Il possède la propriété d'être :

- un acide carbocationique avec Cl^- comme base conjuguée,
- une base, conjuguée de l'acide carbocationique $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-Cl}^+$

Le processus de polymérisation s'effectue selon le même processus que celui défini pour l'alcool benzylique. Le radical OH doit être remplacé par le radical Cl. On obtient ainsi un système de trois relations chimiques qui permet, comme dans le cas de l'alcool, de justifier la formation d'un polymère de formule $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2)_n \text{Cl}$.

Notons qu'avec les acides minéraux il y a dégagement de chlorure d'hydrogène (au lieu de formation d'eau), ce que nous avons vérifié expérimentalement.

Evidemment, une résine anionique avec Cl^- comme contre-ion n'aura pas d'action catalytique et, en revanche, une résine avec OH^- comme contre-ion sera active. Il y a, dans ce dernier cas, élimination d'eau au lieu d'élimination de chlorure d'hydrogène.

IV.b. Polymérisation de l'éther dibenzylique :

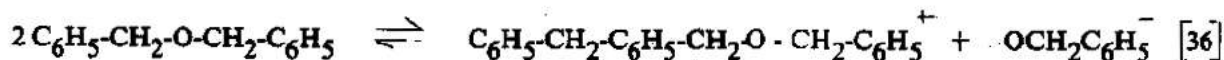
Comme nous l'avons indiqué (§ II), la polymérisation de l'éther dibenzylique a été décrite de façon originale par Fournet (15) (31) (figure 1).

En fait, il est troublant que deux faits expérimentaux absolument comparables, à savoir la polymérisation de l'éther dibenzylique et de l'alcool benzylique, conduisant toutes deux au même composé final, soient interprétés de façon différentes.

En fait, on peut concevoir que l'éther dibenzylique se comporte comme un acide carbocationique avec l'anion $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-O}^-$ comme base conjuguée.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2^+$ peut être solvaté par l'éther pour donner l'acide carbocationique correspondant dont la base conjuguée est l'éther oxyde.

On peut alors écrire :



Il serait fastidieux de reprendre l'ensemble de l'action des divers catalyseurs employés.

Pour écrire les diverses étapes conduisant à la polymérisation de l'éther, il suffit de considérer les équilibres écrits à propos de l'alcool benzylique et de remplacer le radical-OH par -O-CH₂-C₆H₅.

Cette interprétation confirme en tout point les observations expérimentales de Fournet (15) :

- il apparaît bien $\text{SnCl}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ en fin de réaction.
- il n'a pas de dégagement d'hydrogène.
- on ne retrouve pas, en fin de réaction, l'hypothétique dichlorodibenzylate d'étain.

V. CONCLUSION :

Dans l'article de Polyanskii et Sapozhnikov (37), concernant les méthodes et les théories de la catalyse par échangeur d'ions, la polymérisation des alcools n'est pas mentionnée.

Le caractère du comportement acide selon Brønsted ou selon Lewis des résines échangeuses d'ions est évident dans ce type de réaction.

Nous avons étudié la possibilité de synthétiser des polymères par cette voie originale afin de mettre en relief les nombreuses analogies qui, à notre connaissance, n'avaient jamais encore été signalées :

Ces analogies concernent :

- La réactivité de l'alcool benzylique, du chlorure de benzyle et de l'éther dibenzylique.
- les possibilités catalytiques des acides minéraux, des résines échangeuses d'ions et des acides de Lewis.

Ces résultats nous ont conduit à élargir la définition d'un acide et à concevoir la définition d'un acide "carbocationique". Grâce à cette terminologie, tous les phénomènes expérimentaux que nous avons rapportés peuvent être interprétés par des interactions entre des acides et des bases.

Mais Guyton de Morveau ne devait-il pas écrire, en 1786 déjà : "Tenir la définition des acides, c'est tenir la clef de la chimie" (38).

B I B L I O G R A P H I E

- (1) J.N. Bronsted, Rec. Trav. Chim., 1923, **42**, 718
- (2) T.M. Lowry, Trans. Faraday Soc., 1923, **20**, 13 et Chem. and Ind., 1923, **42**, 43
- (3) On peut consulter : J.L. Janier Dubry, Bull. U. Phys., à paraître. "Propositions à propos de la théorie de Bronsted".
- (4) G.N. Lewis, "valence and the structure of atoms and molécules", Chemical catalogue Co., Inc., New York, 1923.
- (5) G.N. Lewis, J. Franklin Inst., 1938, **226**, 293.
- (6) W.F. Luder et Zuffanti, "The électronique theory of acids and bases", Dover publications Inc., New York, 1946, 2 nd Ed., 1961.
- (7) On peut lire à ce propos : G. Levy, l'actualité chimique, Septembre 1976, p. 5. "Evolution du concept d'acido basicité".

- (8) D.P.N. Satchell et R.S. Satchell, *Quat. Rev.*, 1971, 1 (25), 171.
- (9) A. Kirmann, J. Cantacuzene et P. Duhamel, "Chimie Organique", tome 1, Armand Colin, Paris, 1971, p. 250.
- (10) P. Arnaud, "Cours de Chimie organique", Gauthier-villars, 11^{ème} Ed, Paris, 1978, p. 225.
- (11) J.L. Janier Dubry, *Ann. Sc. U. Besançon, Chimie 3^{ème} Série, Fasc. 13*, 1976.
- (12) F. Fournet, *Ann. Sc. U. Besançon, Chimie 3^{ème} Série, Fasc 15*, 1978. Voir aussi ref (15).
- (13) G. Illari, *Gazz. Chim. Ital.*, (1958), 78, 904.
- (14) G. Illari, *Ann. Chim. (Rome)*, (1950), 40, 483.
- (15) F. Fournet, *Thèse Sciences, Besançon*, 1979. N° d'ordre : 92.
- (16) F. Bottino, G. Montaudo et P. Maravigna, *Ann. Chim. (Rome)*, (1967), 57 (8-9), 972.
- (17) R.M. Evans et R.S. Satchell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans, 2*, (1973), 5, 642.
- (18) S. Hashimoto et I. Furukawa, *Doshisha Daigaku Rikogaku Kenkyu Mokoku*, (1964), 5 (2), 55.
- (19) J. Ingold et Ingold, *J. Chem. Soc.*, (1928), 2249.
- (20) Y.K. Maksyutin, V.P. Makridin, E.N. Guryanova et G.K. Semin, *Bull. Acad. Sci. USSR*, (1970), 7, 1537.
- (21) P. Maravigna et G. Montaudo, *Ann. Chim. (Rome)*, (1964), 54, 217.
- (22) G. Montaudo, R. Passerini, F. Bottino, S. Caccamese et P. Finocchiaro, *Ann. Chim. (Rome)*, (1967), 57 (8-9), 879.
- (23) G. Montaudo, R. Passerini, F. Bottino et P. Finocchiaro, *Ann. Chim. (Rome)*, (1967), 57 (8-9), 905.
- (24) G. Montaudo, F. Bottino et S. Caccamese, *Ann. Chim. (Rome)*, (1967), 57 (8-9), 992.
- (25) G. Montaudo, P. Finocchiaro et R. Passerini, *Ann. Chim. (Rome)*, (1967), 57 (8-9), 1006.
- (26) O.A. Osipov, V.I. Minkin et O.E. Kashinkov, *Vysokomolekul. Soedin*, (1961), 1774.
- (27) D.P.N. Satchell, *J. Chem. Soc.*, (1961), 5404.
- (28) L. Valentine et R.W. Winter, *J. Chem. Soc.*, (1956), 4768.
- (29) S. Watanabe, *Kagaku To Kogyo (Osaka)*, (1964), 38 (4), 219.

- (30) D.B.V. Parker, W.G. Daviez et K.D. South, J. Chem. Soc. B. 1967, 5, 471-7.
- (31) F. Fournet, A. Doucet, G. Doucet-baudry et J.L. Janier Dubry, J. Chem. Res. (S), (1980), 91 ;
J. Chem. Res. (M), (1980), 1001-1030.
- (32) Résultats non publiés.
- (33) T. Mhiri, C. Catusse, R. Catusse et J.L. Janier Dubry, Bull. Soc. Chim. Fr., Soumis à publication.
- (34) J.L. Janier Dubry, Thèse Sciences, Besançon, n° d'ordre : 104.
- (35) J.L. Janier Dubry et C. Devin, Bull. Soc. Chim. Fr., (1973), 11, 2933.
- (36) J.L. Janier Dubry et C. Devin, Bull. Soc. Chim. Fr., (1975), 7 - 8, 1578.
- (37) N.G. Polyanskii et V.K. Sapozhnikov, Russian chemical Reviews, (1977), 46 (3), 226. Traduit de
Uspekhi Khimii, (1977), 46, 445.
- (38) d'après B. Trémillon, "La chimie en solvant non aqueux", P.U.F., Paris, (1971). repris par G. Levy,
ref : (7).