

Mémoire / Full paper

Réactions de nitrobenzofurazanes avec des phénols *para* substitués. Étude cinétique et mécanisme

Hafida Merouani ^{a,b}, Malika Mokhtari ^{a,*}, Nadia Ouddai ^b

^a Laboratoire de chimie inorganique et environnement, Université Abou Bakr Belkaid, BP 119, 13000 Tlemcen, Algérie

^b Laboratoire de chimie et chimie de l'environnement, Université de Batna, 05000 Batna, Algérie

Reçu le 25 juillet 2008; accepté après révision le 10 octobre 2008

Disponible sur internet le 28 November 2008

Résumé

L'étude cinétique des réactions de substitution nucléophile du 7-chloro-4-nitrobenzofurazane (NBD-Cl) et du 7-(*N*-méthylimidazolium)-4-nitrobenzofurazane (NBD-Im⁺) avec une série de phénols 4-*X*-substitués a été réalisée dans un milieu mixte H₂O–Me₂SO 70–30 (v/v). L'étape limitante dans ces réactions est l'addition du nucléophile avec formation d'un complexe- σ suivie de l'expulsion rapide du groupe partant (Cl[–] ou Im). Ces réactions sont caractérisées par une sensibilité notable à la basicité des nucléophiles, avec des valeurs des constantes de réaction de Hammett ρ négatives et égales à $-3,36$ et $-3,50$ dans le cas de NBD-Cl et NBD-Im⁺ respectivement, en accord avec des états de transitions dans lesquels une charge positive se développe sur le site réactionnel oxygéné. Le résultat le plus surprenant de ce travail concerne les valeurs des coefficients de Brønsted obtenues, égales à 1,18 et 1,23 respectivement. Pour expliquer ce résultat, l'hypothèse d'un mécanisme de substitution initié par un transfert monoélectronique entre le nucléophile et l'électrophile (mécanisme SET) a été avancée. **Pour citer cet article : H. Merouani et al., C. R. Chimie 12 (2009).**

© 2008 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

Abstract

Reactions of nitrobenzofurazanes with *para* substituted phenols. Kinetic study and mechanism. Nucleophilic substitution of 7-chloro-4-nitrobenzofurazane (NBD-Cl) and 7-(*N*-méthylimidazolium)-4-nitrobenzofurazane (NBD-Im⁺) with a series of 4-*X*-substituted phenols have been kinetically investigated 70–30 (v/v) in H₂O–Me₂SO mixture. The rate-limiting step in these reactions is the nucleophilic addition with formation of a complex- σ followed by fast expulsion of the living group (Cl[–] or Im). These reactions are characterized by a notable sensitivity to basicity of the nucleophiles, with negative Hammett ρ values of -3.36 and -3.50 in the case of NBD-Cl and NBD-Im⁺ respectively, in agreement with significant development of positive charge on oxygen in the transition state. The most surprising result of this work relates to the values of coefficients Brønsted obtained, equal to 1.18 and 1.23 respectively. To explain this result, the hypothesis of an alternative mechanism initiated by a single electron-transfer between nucleophile and electrophile (SET mechanism) has been advanced. **To cite this article: H. Merouani et al., C. R. Chimie 12 (2009).**

© 2008 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

* Auteur correspondant.

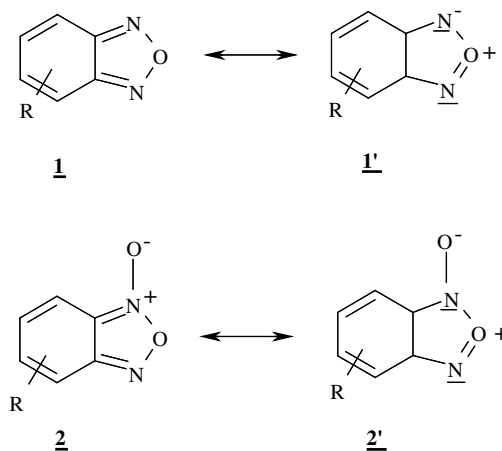
Adresse e-mail : mokhtarimalika@yahoo.fr (M. Mokhtari).

Mots-clés : Nitrobenzofurazanes ; phénols ; Me₂SO ; étude cinétique ; β_{nuc} ; mécanisme SET

Keywords: Nitrobenzofurazans; Phenols; Me₂SO; Kinetic study; β_{nuc}; SET mechanism

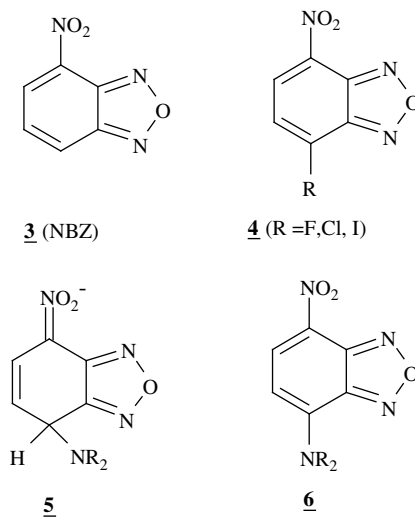
1. Introduction

Les 2,1,3-benzoxadiazoles **1** et les dérivés N-oxydés correspondants **2**, plus communément désignés sous les noms respectifs de benzofurazanes et benzofuroxanes, constituent une famille d'hétérocycles dont les premiers éléments ont été synthétisés à la fin du 19^e siècle par P. Drost [1–3]. Considérés comme des hétéroaromatiques à dix électrons π par suite de l'existence des formes mésomères **1'** et **2'**, ces composés se caractérisent par un carbocycle assez déficient en électrons en raison du caractère fortement électro-attracteur des motifs annelés furazane et furoxane [2–5]. Cette propriété est toutefois restée peu exploitée jusqu'à la fin des années 1960 en raison des ambiguïtés qui ont longtemps persisté quant à la structure des benzofuroxanes substitués [4–7] et donc des benzofurazanes puisque ces derniers ne sont généralement accessibles que par désoxygénation de leurs homologues N-oxydés [8–16].

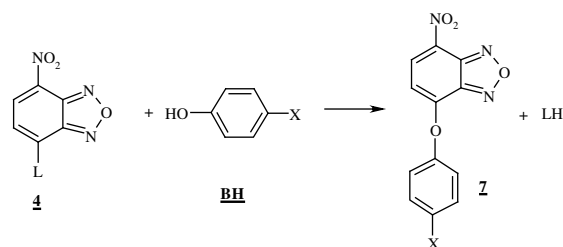


Compte tenu de la forte susceptibilité des motifs benzofuroxane et benzofurazane non substitués aux attaques nucléophiles [2,17,18], on pouvait raisonnablement imaginer que leur caractère électrophile serait encore plus accentué après introduction d'un ou deux groupes électro-attracteurs additionnels sur le carbocycle. La découverte par M.W. Whitehouse d'une part et A.J. Boulton d'autre part que le 4-nitro benzofurazane **3** (NBZ) et les 7-halogéno-4-nitrobenzofurazane **4** réagissent dans des conditions très


douces avec des fonctions amine pour donner respectivement les complexes-σ anioniques stables **5** et les dérivés de substitution **6**, a conforté cette idée [2,3,13,15,17,19].



Nous nous proposons d'étudier la cinétique des réactions de substitution nucléophile aromatique (S_NAr) de nitrobenzofurazanes avec des phénols *para* substitués (Éq. (1)).



a) L = Cl : NBD-Cl

b) L =  : NBD-Im⁺

X = Cl, H, Me, OMe, OH, NH₂

(1).

Le 7-chloro-4-nitrobenzofurazane **4a** a été retenu pour cette étude qui a été élargie au 7-(N-méthylimidazolium)-4-nitrobenzofurazane **4b**, dans le souci d'analyser l'influence de la nature du groupe neutre ou cationique du substrat sur la vitesse de la condensation.

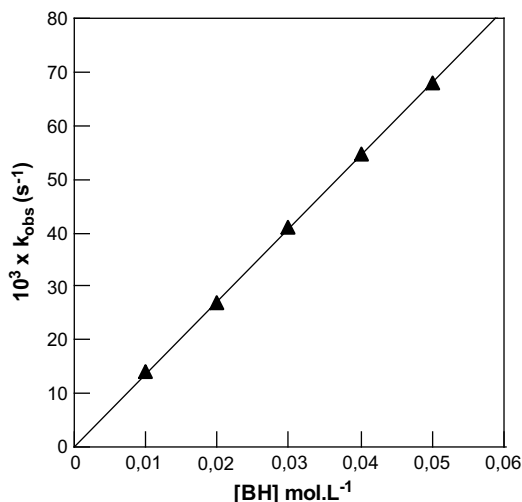


Fig. 1. Tracé de k_{obs} en fonction de la concentration [BH] en *para* hydroxy phénol; substrat NBD-Cl, dans le milieu mixte eau–DMSO–KCl (0,2 mol L⁻¹) contenant 30% de DMSO en volume; pH = 11,90; [B⁻]/[BH] = 1/1; T = 25 °C.

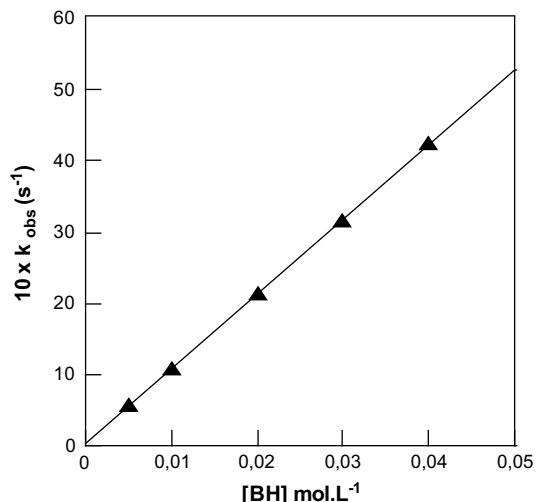


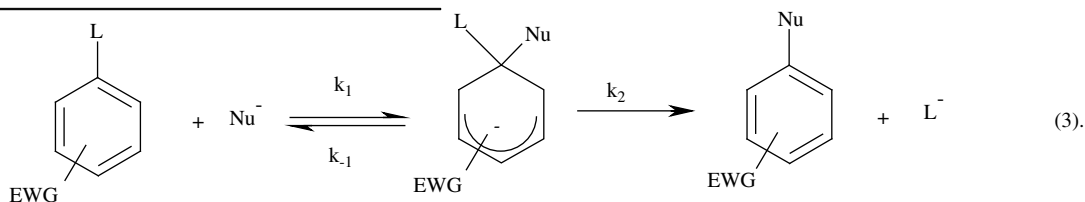
Fig. 2. Tracé de k_{obs} en fonction de la concentration [BH] en *para* hydroxy phénol; substrat NBD-Im⁺, dans le milieu mixte eau–DMSO–KCl (0,2 mol L⁻¹) contenant 30% de DMSO en volume; pH = 11,90; [B⁻]/[BH] = 1/1; T = 25 °C.

2. Résultats

Les cinétiques ont été conduites, à $T = 25$ °C, dans des conditions de pseudo-premier ordre vis-à-vis de **4a,b** ($[4a,b] \approx 6 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹), dans un milieu mixte eau–Me₂SO (70–30, v/v), tamponnés par les couples phénol/phénate, noté **BH/B**. L'ajout de chlorure de potassium a permis d'élever la force ionique du milieu à 0,2 mol L⁻¹ permettant ainsi d'étendre la gamme des concentrations en tampon utilisable, [BH] variant de 6×10^{-3} à 7×10^{-2} mol L⁻¹. L'avancement des réactions a été réalisé par spectrophotométrie UV–vis en suivant l'augmentation de l'absorbance au maximum d'absorption de **7**.

3. Discussion

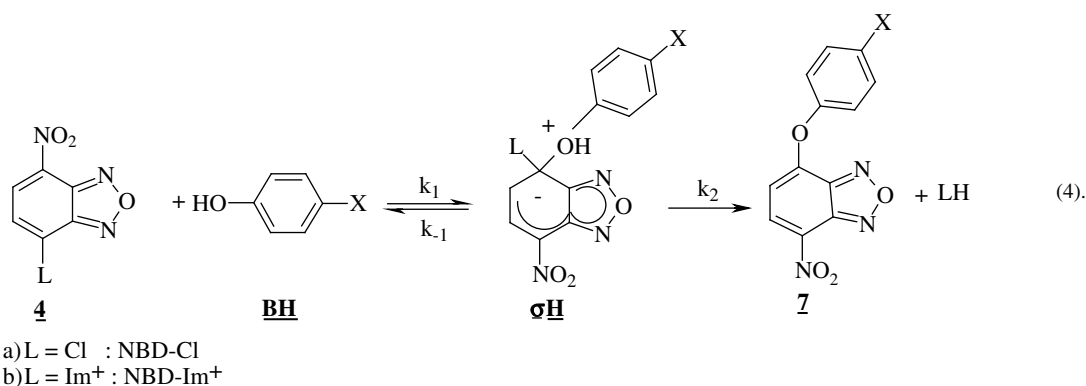
C'est à Bunnett que revient le mérite d'avoir postulé qu'une réaction de substitution nucléophile aromatique procède en deux étapes (Éq. (3)) [21,22]. La première étape correspond à l'addition du nucléophile, rendue possible par la présence d'un ou plusieurs groupe-ment(s) électroattracteur(s) (noté(s) **EWG**) susceptible(s) de stabiliser l'intermédiaire de type cyclohexadiénylique dont la réaromatisation, par expulsion du groupe partant **L**, constitue la seconde étape [23].



Les tracés linéaires passant par l'origine obtenus entre les constantes du pseudo-premier-ordre k_{obs} et les concentrations en phénols (Éq. (2)), dont deux exemples sont donnés (Figs. 1 et 2), conduisent aux déterminations des constantes de vitesse bimoléculaires k , regroupées dans le **Tableau 1**.

$$k_{\text{obs}} = k[\text{BH}] \quad (2)$$

Dans le cas du motif 4-nitrobenzofurazanyle, la stabilisation de l'adduit intermédiaire σH (équation (4)) est générée par les effets électroattracteurs (inductif et mésomère) du nitro substituant en position *para* du centre carboné électrophile ainsi que par l'influence électroattractrice de la partie hétérocyclique furazanyle annelée.



A noter que la conversion en produit final **7** de l'adduit intermédiaire qui est soit zwitterionique (L = Cl), soit bis-cationique monoanionique (L = Im⁺), peut être spontanée, catalysée par le solvant, ou catalysée par le nucléophile jouant le rôle de base. Dans nos conditions expérimentales, seule la contribution du nucléophile s'est révélée importante.

Il convient également de préciser que le groupe partant se retrouve sous forme de chlorure dans le cas de NBD-Cl et le nucléofuge *N*-méthylimidazole (dont le p*K*_a vaut 6,65 dans le milieu contenant 30% de Me₂SO en volume [24]) se retrouve sous sa forme non protonée car les p*K*_a de tous les tampons phénol/phénate sont supérieurs au p*K*_a du cation méthylimidazolium (5,52) [24].

Dans notre cas il ne fait aucun doute que les deux réactions de substitution que nous avons étudiées révèlent que la 1^{ère} étape est déterminante. En effet, dans la gamme des concentrations en base utilisées, aucune catalyse basique de la substitution du chlore et du

N-méthylimidazolium n'a été observée, comme en témoignent les variations linéaires des constantes de pseudo-premier ordre *k*_{obs} mesurées avec les concentrations en base (cf. Figs. 1 et 2). Les constantes bimoléculaires *k*, que nous noterons *k*^x afin de faciliter notre analyse des effets de substituant, rassemblées dans le Tableau 1 s'identifient donc aux constantes de vitesse *k*₁ correspondant à la formation des adduits **σH** intermédiaires.

3.1. Corrélations de Hammett

Comme on peut le constater, les constantes de vitesse *k*^x afférentes à un système donné, augmentent comme prévu avec la nucléophilie du phénol utilisé. A cet égard, il est significatif que cette augmentation s'inscrit dans le cadre des corrélations de Hammett satisfaisantes (Éq. (5)).

$$\log \frac{k^x}{q} - \log k^H = \rho \sigma_p^x \quad (5)$$

Les Figs. 3 et 4 montrent que l'on obtient de bonnes droites (R = 0,99) en considérant les variations du logarithme de la constante de vitesse *k*^x en fonction des constantes σ_p^x afférentes aux substituants introduits en position *para* du groupe OH des divers phénols étudiés. Dans le cas du 7-chloro-4-nitrobenzofurazane (Fig. 3) comme dans le cas du 7-(*N*-méthylimidazolium)-4-nitrobenzofurazane (Fig. 4), les pentes des droites $\log k^x/q = f(\sigma_p^x)$ sont négatives, en accord avec des états de transition (**8** ou **9**) dans lesquels une charge positive se développe sur le site réactionnel oxygéné. Plus le substituant X positionné en *para* du groupe OH est donneur, plus cette charge positive et donc les états de transition correspondants sont stabilisés, ce qui justifie la diminution de vitesse observée lors du passage de X = NH₂ à X = Cl.

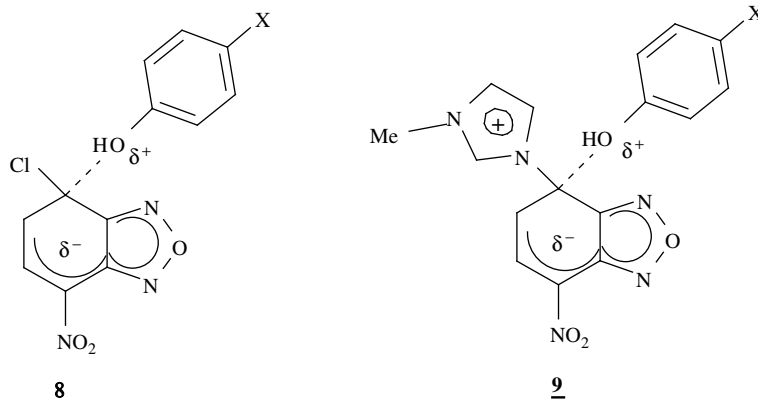
Tableau 1

Valeurs des constantes de vitesse du second ordre *k*, relatives aux réactions de substitution de NBD-L par les phénols *para* X-substitués dans le milieu eau–DMSO–KCl (0,2 mol L⁻¹) contenant 30% de DMSO en volume, T = 25 °C.

X	σ_p^x ^a	p <i>K</i> _a ^b	10 ² × <i>k</i> (mol ⁻¹ L s ⁻¹)	
			L = Cl	L = Im ⁺
Cl	0,23	9,95	0,58	0,488
H	0,00	10,68	9,12	4,050
Me	-0,14	10,99	16,57	8,242
MeO	-0,12	11,09	11,02	8,893
OH	-0,37	11,90	136,04	106,120
NH ₂	-0,57	12,30	409,20	368,410

^a Ref. [20].

^b Les p*K*_a des phénols ont été déterminés par potentiométrie, à 25 °C et dans le milieu ternaire eau–DMSO–KCl (0,2 mol L⁻¹), contenant 30% de DMSO en volume.



Un résultat intéressant est que la valeur négative de ρ est moins élevée pour le dérivé chloré que pour le dérivé imidazolium: $\rho_{\text{Cl}} = -3,36$; $\rho_{\text{Im}^+} = -3,50$ (Tableau 2). Cette plus grande sensibilité du système imidazolium aux changements de substituants est explicable en termes d'effets de répulsion électrostatique entre la charge positive du groupe Im^+ et la charge positive qui se développe sur le motif OH dans l'état de transition **9**. Si la déstabilisation de l'état de transition qui en résulte est évidemment très atténuée lorsque le substituant en *para* du groupe OH est fortement donneur, tel $\text{X} = \text{NH}_2$, la compensation diminue très vite lorsqu'on passe à $\text{X} = \text{OMe}$ ou Me et elle devient inexistante avec $\text{X} = \text{H}$ ou Cl ; d'où l'amplification de la réduction de vitesse lorsque σ_p^x augmente.

3.2. Corrélations de Brønsted

Une autre façon d'analyser l'effet de la nature du substituant X sur la réactivité des phénols avec nos deux électrophiles hétéroaromatiques est de considérer les graphes de Brønsted.

Le fait que nous ayons déterminé les $\text{p}K_a$ de nos phénols dans les mêmes conditions expérimentales que celles choisies pour nos études cinétiques (même milieu mixte et même force ionique, Tableau 1) nous autorise cette analyse avec au final l'obtention de valeurs significatives de β_{nuc} . Dans le cas présent, β_{nuc} sera une mesure du degré d'avancement de la création de la charge positive sur le motif OH dans l'état de transition. En fonction de cette définition même de

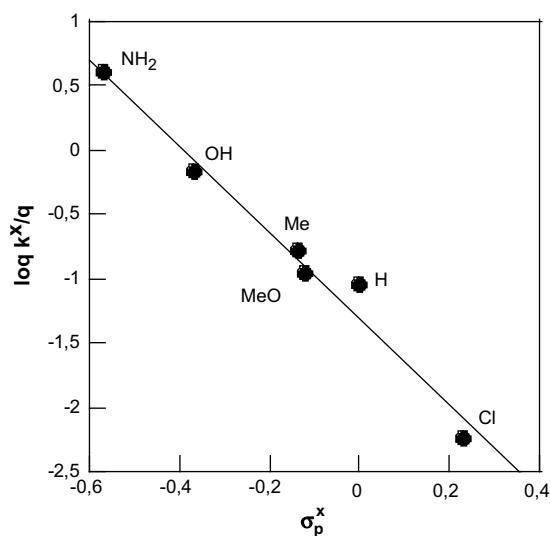


Fig. 3. Corrélation de Hammett dans le cas de NBD-Cl dans le milieu $\text{H}_2\text{O}-\text{Me}_2\text{SO}$ 70–30%, $I = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$ et $T = 25^\circ\text{C}$.

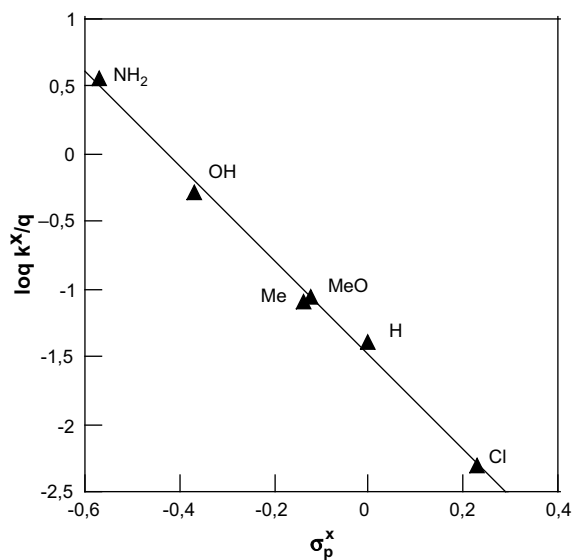


Fig. 4. Corrélation de Hammett dans le cas de NBD- Im^+ dans le milieu $\text{H}_2\text{O}-\text{Me}_2\text{SO}$ 70–30%, $I = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$ et $T = 25^\circ\text{C}$.

Tableau 2

Valeurs des constantes de réaction (ρ) et des constantes de Brønsted (β_{nuc}) obtenues pour les réactions de NBD-Cl et NBD-Im⁺ avec les phénols *para* substitués, dans le milieu mixte H₂O–Me₂SO 70–30%, $I = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$ et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Substrat	ρ	β_{nuc}
NBD-Cl	-3,36	1,18
NBD-Im ⁺	-3,50	1,23

β_{nuc} , on attend donc que les valeurs de ce coefficient de Brønsted qui correspond aux pentes des droites d'Éq. (6) soient comprises entre 0 et 1.

$$\log \frac{k^x}{q} = \beta_{\text{nuc}} \left(\rho K_a^x + \log \frac{p}{q} \right) + \text{cte} \quad (6)$$

Comme le montrent les Figs. 5 et 6, nous obtenons de bonnes droites ($R = 0,99$) en procédant à la construction des graphes de Brønsted afférents à nos deux substrats.

Les valeurs de β_{nuc} sont égales pour le dérivé chloré à 1,18 et 1,23 pour le dérivé imidazolium (Tableau 2).

Remarquons que les valeurs de β_{nuc} sont très surprenantes. Comme l'ont discuté divers auteurs, notamment Bordwell [25] et Terrier [26], les réactions de substitution nucléophile aromatique se caractérisent par des valeurs de β_{nuc} comprises entre 0,5 et 0,7. Cette plage relativement étroite est considérée comme spécifique de ces réactions, ce qui correspond à un transfert de charge réalisé à environ 50–70% dans l'état de transition. Par exemple, une valeur de β_{nuc} de 0,72 a été trouvée par Buncel [27] pour la réaction du

p-nitrophenyl acétate avec divers phénols dans un milieu eau–DMSO (30–70).

Dans ce contexte, le fait que nous trouvions des valeurs de β_{nuc} supérieures à l'unité est réellement surprenant. Il en résulte que nous ne soyons pas réellement en présence de substitutions se déroulant suivant le mécanisme simple d'addition–élimination S_NAr (Schéma 1) mais plutôt dans le cas de substitutions initiées par un transfert monoélectronique selon le mécanisme SET (Single Electronic Transfer) du Schéma 1 :

Le fait que le motif nitrobenzofurazane soit très avide d'électrons alors même que le motif hydroxyle des phénols est très oxydable serait un facteur favorable à un tel transfert. La structure du cation radical phénolique formé se traduirait obligatoirement par la présence d'une charge positive dans l'état de transition de la réaction de couplage des deux radicaux, avec formation d'un complexe- σ intermédiaire identique à celui mis en jeu dans la réaction S_NAr. Ce dernier se décomposerait ensuite pour donner le produit de réaction.

Comme nous l'avons également mentionné, les réactions de nos dérivés nitrobenzofurazanes avec les phénols étudiés conduisent quantitativement aux composés attendus. Il en résulte que le couplage des deux radicaux anionique et cationique doit se faire au sein même de la cage de solvant pour former le complexe- σ si le mécanisme SET est correct. Un couplage hors cage aurait pour effet de permettre à ces radicaux de réagir de manière différente, avec le solvant par

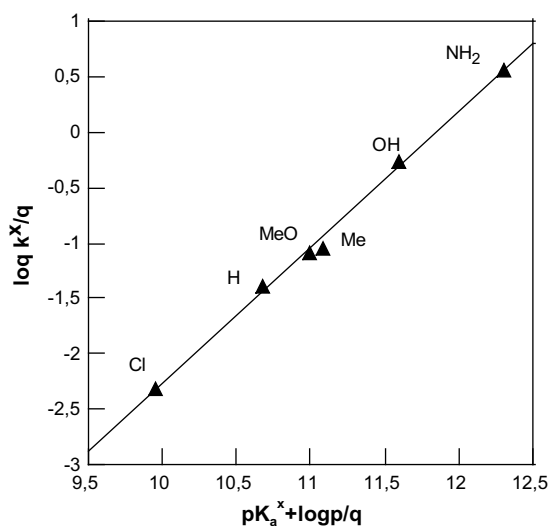


Fig. 5. Graphe de Brønsted dans le cas de NBD-Cl dans le milieu H₂O–Me₂SO 70–30%, $I = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (KCl) et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

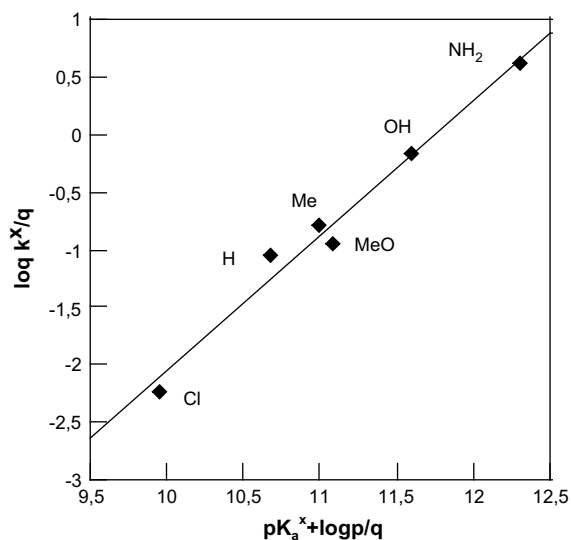


Fig. 6. Graphe de Brønsted dans le cas de NBD-Im⁺ dans le milieu H₂O–Me₂SO 70–30%, $I = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (KCl) et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

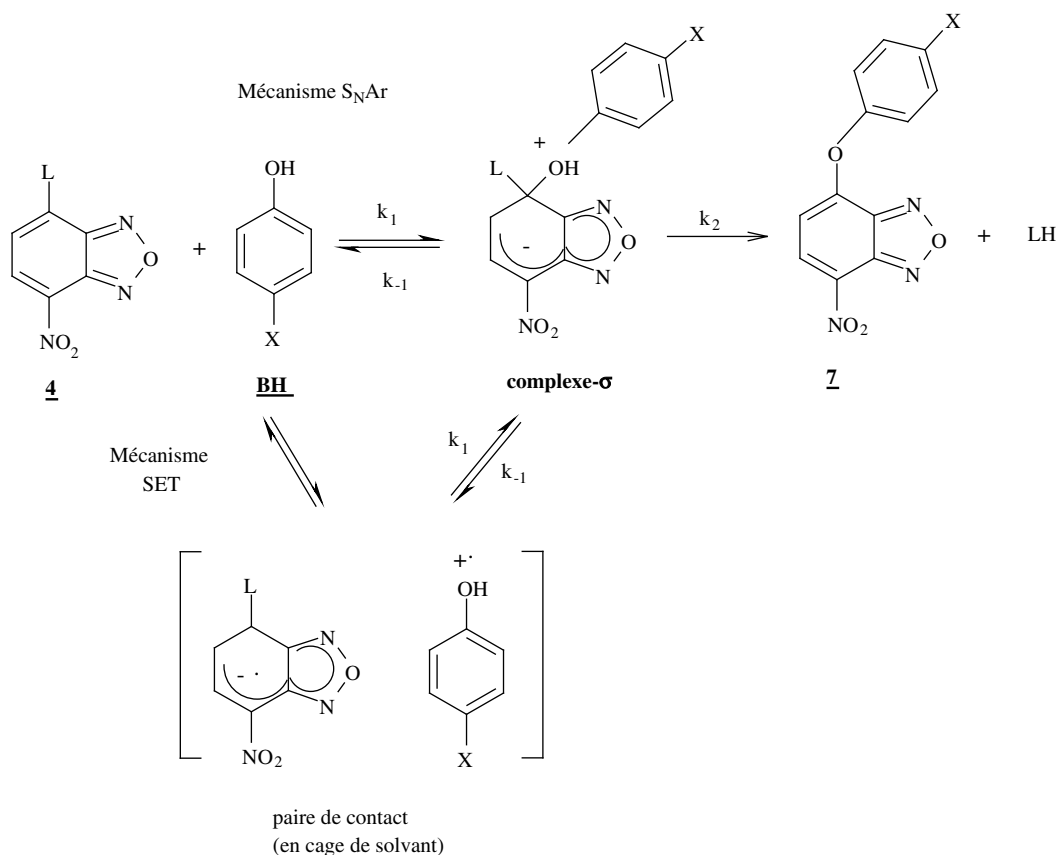


Schéma 1.

exemple, et d'empêcher la formation quantitative des produits de substitution.

Un mécanisme SET du type décrit dans le schéma a précédemment été proposé pour des substitutions nucléophiles S_N2 par Bordwell [25] et des substitutions nucléophiles aromatiques par Grossi [28] et Bunton [29,30]. Dans certaines de ces réactions, des valeurs de β_{nuc} proches ou égales à l'unité ont été déterminées. Notons toutefois que Grossi [28] a identifié par RPE les radicaux anions issus de nombreux nitroarènes et notamment celui formé par réaction du 2,4-dinitrochlorobenzène, électrophile aromatique beaucoup plus faible que nos nitrobenzofurazanes, avec des ions thiolate dont la forte polarisabilité facilite la donation électronique.

Ce même mécanisme a été proposé par Terrier [31] lors de l'étude de la réactivité de ces mêmes substrats vis-à-vis d'anilines *para* substituées dans les mêmes conditions ($I = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$ et dans le milieu eau–DMSO, 70–30 et $T = 25^\circ\text{C}$). Les β_{nuc} obtenues sont égales à 0,96 dans le cas de NBD-Cl et 1,43 dans le cas de NBD- Im^+ .

4. Conclusion

Le présent travail rapporte les constantes de vitesse relatives aux réactions de condensation de divers phénols *para* substitués sur NBD-Cl et les compare à celles obtenues en remplaçant le chlore de NBD-Cl par le groupe partant cationique *N*-méthylimidazolium (Im^+). Les excellentes corrélations de Hammett obtenues, révèlent une plus grande sensibilité du nucléofuge imidazolium à la force du nucléophile phénol. Cette sensibilité peut-être expliquée par une répulsion électrostatique entre la charge positive du groupe Im^+ et la charge positive qui se développe sur le motif OH du phénol dans l'état de transition et donc le stabilise. Bien qu'à priori surprenant, le résultat le plus intéressant de ce travail concerne les valeurs des coefficients de Brønsted obtenues. Pour expliquer ce résultat, nous avons avancé l'hypothèse d'un mécanisme de substitution initié par un transfert monoélectronique entre le nucléophile et l'électrophile (mécanisme SET).

5. Partie expérimentale

- Le 7-chloro-4-nitrobenzofurazane, produit Fluka très pur, a été utilisé tel quel.
- Le 7-(*N*-méthylimidazolium)-4-nitrobenzofurazane a été synthétisé selon le protocole suivant : 2 g (10 mmol) de NBD-Cl et 0,8 mL (10 mmol) de *N*-méthylimidazole, dissout dans 50 mL d'acétate de butyle sont chauffés à 40 °C. Au bout de 10 min, un précipité jaune se forme. Les cristaux obtenus après 30 min de chauffage sont filtrés, lavés au pentane et séchés sous vide. Rendement : 70%, $F = 190$ °C.
- Le phénols sont des produits Fluka.

5.1. Standardisation des solutions tampons

Les tampons phénol/phénate ont été standardisés, à 25 °C, dans le milieu eau–DMSO–KCl ($I = 0,2$ mol L⁻¹), par potentiométrie en utilisant un pHmètre pH 300 HANNA et une électrode de verre Combinée HI 1131 B.

5.2. Mesures cinétiques

La détermination des constantes de vitesses afférentes aux réactions de NBD-Cl et NBD-Im⁺ avec les phénols étudiés a été réalisée sur un spectrophotomètre UV–vis Perkin–Elmer Lambda 800.

Références

- [1] P. Drost, Liebigs Ann. Chem. 307 (1899) 49.
- [2] A. Gasco, A.J. Boulton, Adv. Heterocycl. Chem. 29 (1981) 251.
- [3] P.B. Ghosh, M.W. Whitehouse, J. Med. Chem. 11 (1968) 305.
- [4] R.K. Harris, A.R. Katritzky, S. Oksne, A.S. Bailey, W.G. Patterson, J. Chem. Soc. (1963) 197.
- [5] F. Terrier, in: H. Feuer (Ed.), Nucleophilic Aromatic Displacement, Organic Chemistry Series, VCH Publishers, New York, 1991 (Chapitres 1 et 2).
- [6] (a) G. Englert, Z. Naturforsch. 16b (1961) 143.(b) B. Dischler, G. Englert, Z. Naturforsch. 16a (1961) 1180.
- [7] A.S. Bailey, J.R. Case, Tetrahedron 3 (1958) 113.
- [8] D. Dalmonte, E. Sandri, P. Mazzaracchio, Boll. Sci., Fac. Chem. Ind. Bologna 26 (1968) 165.
- [9] A.J. Green, F.M. Rowe, J. Chem. Soc. 103 (1913) 2023.
- [10] R.J. Gaughran, J.P. Picard, J.V.R. Kaufman, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954) 2233.
- [11] G.P. Sharnin, F.S. Levinson, S.A. Akimova, R.Kh. Khasanov, USSR Patent 745901 (1980); Chem. Abstr. 94 (1981) p. 84128z.
- [12] R.W. Read, R.J. Spear, W.P. Norris, Aust. J. Chem. 36 (1983) 1227.
- [13] A.J. Boulton, P.B. Ghosh, A.R. Katritzky, J. Chem. Soc. B (1966) 1004.
- [14] L. Di Nunno, S. Florio, P.E. Todesco, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 (1975) 1469.
- [15] P.B. Ghosh, B. Ternai, M.W. Whitehouse, J. Med. Chem. 15 (1972) 255.
- [16] F. Terrier, A.P. Chatrousse, Y. Soudais, M. Hlaibi, J. Org. Chem. 49 (1984) 4176.
- [17] A.J. Boulton, P.B. Ghosh, Adv. Heterocycl. Chem. 10 (1969) 1.
- [18] D.W.S. Lathan, O. Meth-Cohn, H. Suschitzky, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 (1976) 2216.
- [19] P.B. Ghosh, J. Chem. Soc. B (1968) 334.
- [20] O. Exner, in: N.B. Chapman, J. Shorter (Eds.), Correlation Analysis in Chemistry: Recent Advances, Plenum Press, New York, 1978 (Chapter 10).
- [21] J.F. Bunnett, R.E. Zahle, Chem. Rev. 49 (1951) 273.
- [22] J.F. Bunnett, Q. Rev. Chem. Soc. 12 (1958) 1.
- [23] F. Terrier, Chem. Rev. 82 (1982) 77.
- [24] J.C. Hallé, C. Pichon, F. Terrier, J. Biol. Chem. 259 (1984) 4142.
- [25] F.G. Bordwell, D.L. Hughes, J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 5991.
- [26] G. Moutiers, E. Le Guevel, C. Canne, F. Terrier, E. Buncel, Eur. J. Chem. (2001) 3279.
- [27] E. Buncel, I.H. Um, S. Hozs, J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 971.
- [28] L. Grossi, S. Strazzari, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 (1999) 2141.
- [29] R. Bacaloglu, C.A. Bunton, G. Cerichelli, J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 621.
- [30] R. Bacaloglu, A. Blasko, C.A. Bunton, F. Ortega, C. Zucco, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 7708.
- [31] F. Terrier, M. Mokhtari, R. Goumont, J.C. Hallé, E. Buncel, Org. Biomol. Chem. 1 (2003) 1757.