

Données complémentaires sur la synthèse, les propriétés spectroscopiques et la chimie du complexe [méthylènechlorophosphine]pentacarbonyltungstène

Bernard Deschamps et François Mathey

Laboratoire de Chimie du Phosphore et des Métaux de Transition, DCPH, Ecole Polytechnique, 91128, Palaiseau Cedex (France)

(Reçu le 9 avril 1988)

Abstract

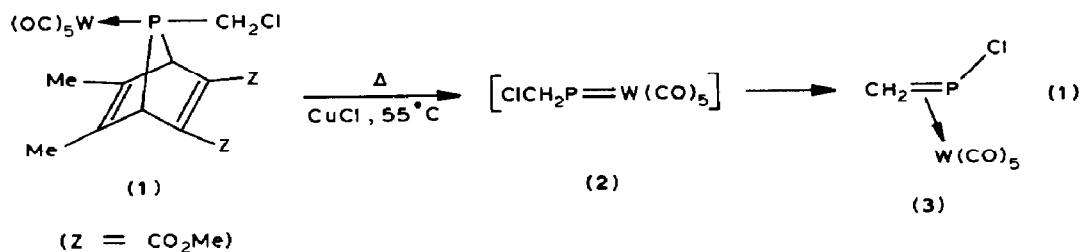
The thermal decomposition at 110 °C of a 7-chloromethyl-7-phosphanorbornadiene $PW(CO)_5$ complex generates the transient terminal phosphinidene complex $(ClCH_2P=W(CO)_5)$ which can be trapped by toluene to give (1-chloromethyl-2,3-diphenylphosphirene)pentacarbonyltungsten. In contrast, in the presence of $CuCl$ at 60 °C, the terminal phosphinidene complex rearranges to give (methylenechlorophosphine)pentacarbonyltungsten which has been characterized by 1H , ^{13}C , and ^{31}P NMR spectroscopy. The huge $^1J(C-P)$ coupling constant of 103.8 Hz establishes the presence of a $P=C$ double bond. This double bond reacts with HCl and α -enones to give the expected addition and [4 + 2] cycloaddition products. In the presence of $AlCl_3$, a fast reaction takes place with ferrocene to give the corresponding methyl-ferrocenyl-chlorophosphine complex.

Résumé

La décomposition thermique à 110 °C d'un complexe de chlorométhyl-7-phospha-7 norbornadiène engendre un complexe terminal de phosphinidène $[ClCH_2P=W(CO)_5]$ que l'on peut piéger par du toluène pour obtenir le (chlorométhyl-1 diphenyl-2,3 phosphirène)pentacarbonyltungstène. A 60 °C en présence de $CuCl$, ce complexe de phosphinidène se réarrange rapidement pour donner le complexe de la méthylènechlorophosphine qui a été complètement caractérisé par spectroscopie RMN 1H , ^{13}C et ^{31}P . L'énorme constante de couplage $^1J(C-P)$ de 103.8 Hz démontre la présence d'une double liaison $P=C$. Cette double liaison réagit avec HCl et les α -énones pour donner les produits d'addition et de cycloaddition attendus. En présence de $AlCl_3$, on observe une réaction rapide avec le ferrocène qui conduit au complexe de méthyl-ferrocényl-chlorophosphine.

Introduction

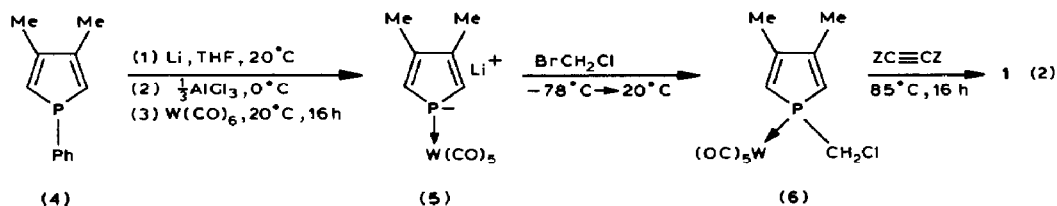
Dans une précédente note [1], nous avons décrit le réarrangement du chlorométhylphosphinidène en méthylènechlorophosphine dans la sphère de coordination du tungstène (eq. 1).



La méthylènechlorophosphine libre est un produit fort peu stable et d'accès délicat puisqu'il nécessite l'emploi des techniques de pyrolyse-flash [2]. A l'inverse, le complexe 3 est stable jusqu'à 60 °C environ et bénéficie d'une réactivité élevée mais parfaitement contrôlable. Au vu de ces caractéristiques attrayantes et de la fondamentale simplicité de ce produit, nous avons pensé nécessaire d'en décrire en détail la préparation et les propriétés. Dans ce mémoire, nous complétons donc les données assez fragmentaires fournies dans la note précédente.

Résultats et discussion

Nous nous sommes tout d'abord attachés à améliorer la synthèse du précurseur norbornadiénique 1. Nous utilisons désormais une séquence légèrement modifiée (eq. 2). L'amélioration du rendement en complexe 6 à partir de 4 (de 40 à 50–65%)



est obtenue en inversant chlorométhylation et complexation du phosphore et en remplaçant CH₂Cl₂ par BrCH₂Cl pour l'alkylation. Nous profitons ainsi d'une synthèse efficace du complexe métallé 5 [3] mise au point depuis la découverte de 3, ce qui nous permet d'éviter tout risque de quaternarisation du phosphore lors de l'alkylation.

Nous avons ensuite décidé d'étudier plus en détail les facteurs influençant la formation de 3 à partir du générateur 1. Lorsque ce complexe 1 est chauffé avec du toluène au reflux du toluène sans chlorure cuivreux, on obtient exclusivement le complexe du chlorométhyl-1 phosphirène 7 (eq. 3).

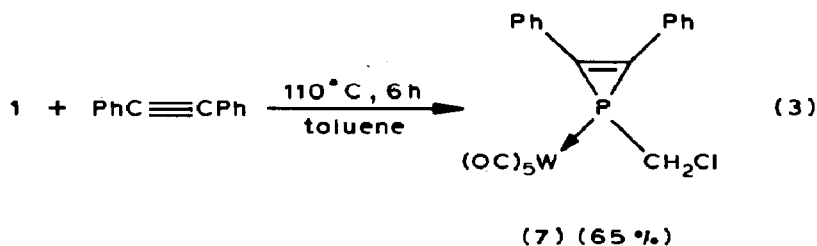
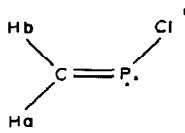
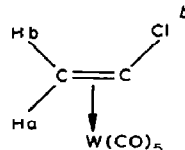


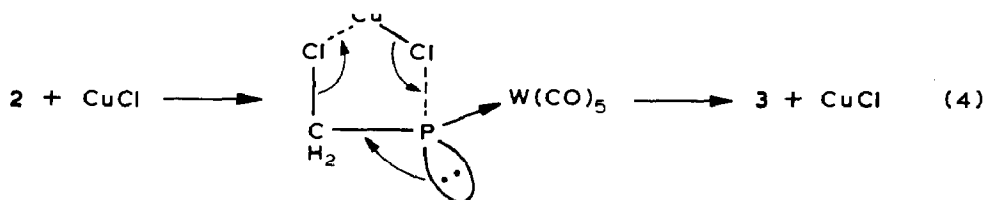
Tableau 1

Données RMN comparées de $\text{CH}_2=\text{PCl}$ et de $(\text{CH}_2=\text{PCl})\text{W}(\text{CO})_5$

	H^a			H^b		CH_2	$\text{W}(\text{CO})_5$		P	
	δ	$^2J(\text{H-P})$	$^2J(\text{H-H})$	δ	$^2J(\text{H-P})$	δ	$^1J(\text{C-P})$	δ	$^2J(\text{C-P})$	δ
	7.83	44.9	9.1	7.97	14.4	163.0	58.1	-	-	300.4
	2.76	49.57	8.28	3.35	7.65	50.71	103.77	194.42	4.59	84.1

^a Données tirées de la réf. 2. ^b Dans C_6D_6 à 200.132 MHz pour ^1H et 50.323 MHz pour ^{13}C .

La même expérience conduite en présence de chlorure cuivreux vers 60°C ne fournit que le complexe de méthylènechlorophosphine **3**, le tolane n'intervenant plus dans le processus réactionnel. La formation de **7** est une preuve indiscutable de la présence du complexe terminal de phosphinidène **2** dans le milieu réactionnel à 110°C [4]. A cette température, il est piégé par le tolane sans subir de réarrangement. A 55°C en présence de chlorure cuivreux, ce complexe de phosphinidène **2** est également formé (nous avons pu partiellement l'intercepter par le méthanol, voir ref. 1) mais son réarrangement est tellement rapide que le piègeage par le tolane devient inefficace. Il est donc clair que le chlorure cuivreux agit comme catalyseur dans la migration du chlore du carbone vers le phosphore convertissant **2** en **3** à 55°C . Le schéma de l'éq. 4 représente un mécanisme possible.

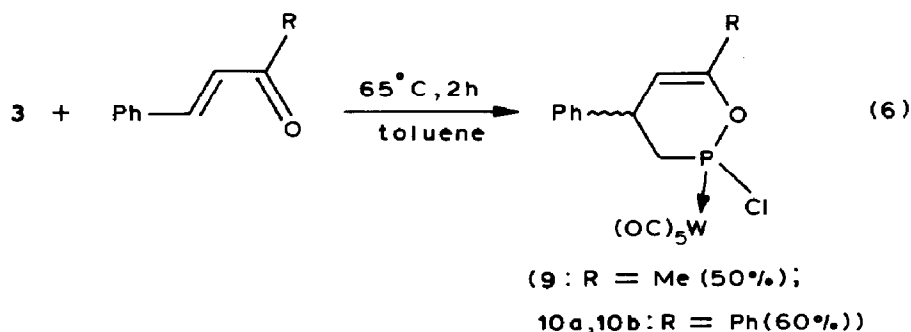


Le complexe **3** étant trop réactif pour être isolé à l'état pur, notre objectif suivant a consisté à le caractériser le plus complètement possible en solution par des méthodes spectroscopiques. Ainsi, nous avons pu enregistrer son spectre de RMN ^{13}C en le préparant directement dans C_6D_6 . Le Tableau 1 permet de comparer les données RMN de la méthylènechlorophosphine [2] et de son complexe **3**. La puissante constante de couplage $^1J(\text{C-P})$ (dont nous avons vérifié la nature par découplage du phosphore) établit définitivement la présence d'une double liaison $\text{C}=\text{P}$ dans **3**. La π -complexation se traduit par un blindage important des protons, du carbone (-112 ppm) et du phosphore (-216 ppm).

Par suite de l'existence d'un équilibre entre complexations η^2 -P,C et η^1 -P analogue à ceux décrits dans la littérature [5], la double liaison de **3** conserve sa réactivité comme nous l'avons démontré précédemment [1] vis à vis du méthanol et des diènes conjugués. Nous avons, depuis lors, complété l'étude des possibilités réactionnelles de **3**. Ainsi, **3** réagit facilement avec HCl à froid (eq. 5).

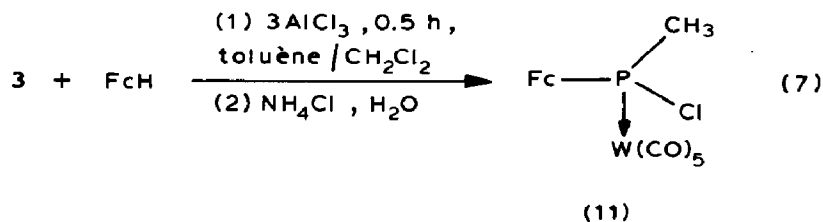


Le complexe **8** est identifié par comparaison avec un échantillon obtenu par complexation de la méthyldichlorophosphine ($\delta(^{31}\text{P}) + 132$ ppm, $^1J(^{31}\text{P}\text{-}^{183}\text{W})$ 332 Hz). De même, **3** réagit facilement avec les α -étones pour donner des cycloadduits [4 + 2] à liaisons phosphore-oxygène (eq. 6).



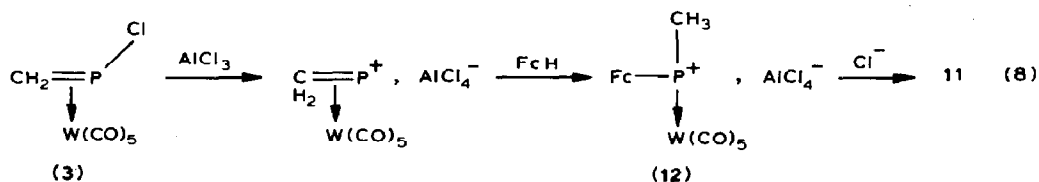
Dans les deux cas, la RMN du phosphore indique la formation de deux isomères. Pour R = Me, l'un des deux est tellement majoritaire qu'il a pu être obtenu à l'état quasiment pur. Pour R = Ph en revanche, nous n'avons pu séparer le mélange **10a**(majoritaire)/**10b**(minoritaire). Les deux isomères ont pu toutefois être pleinement caractérisés.

L'addition de HCl, comme les cycloadditions [4 + 2] d' α -étones, n'ont rien de bien inattendu. La réaction de **3** avec le ferrocène est, au contraire, tout à fait originale (eq. 7).

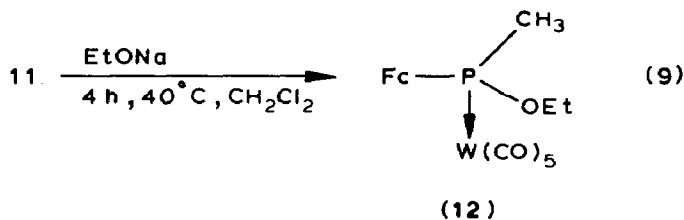


D'après la RMN ^{31}P , la réaction de **3** avec le ferrocène est complète en moins de 10 min. Elle fournit un intermédiaire ($\delta(^{31}\text{P}) + 183$ ppm) qui, à l'hydrolyse, conduit au complexe **11** ($\delta(^{31}\text{P}) + 86$ ppm). Dans les mêmes conditions, $(\text{CH}_3\text{PCl}_2)\text{W(CO)}_5$ (**8**) conduit à un intermédiaire similaire ($\delta(^{31}\text{P}) + 186$ ppm) qui, à l'hydrolyse, donne **11**. Mais, même après deux heures, la réaction reste très incomplète. Lorsqu'on utilise un mélange de **3** et de **8**, le ferrocène réagit instantanément et uniquement sur

3. Il est donc clair que **3** est un remarquable agent de méthylchlorophosphination électrophile en présence de AlCl_3 . Le mécanisme est sans doute le suivant (eq. 8):



Le signal à 183 ppm ($^1J(^{31}\text{P}-^{183}\text{W})$ 298 Hz) pourrait correspondre au complexe de phosphénium **12**. On sait en effet que le substituant ferrocényle stabilise ces cations [6]. Le complexe **11** a pu être caractérisé par RMN ^1H et ^{13}C . Il a été authentifié définitivement par éthanolyse (eq. 9).



Partie expérimentale

Les spectres RMN (δ en ppm, références Me_4Si interne pour ^1H et ^{13}C et H_3PO_4 externe pour ^{31}P , signe + pour les déplacements à champs faibles dans tous les cas) ont été enregistrés sur des instruments Bruker WP 80 et AC 200 SY à 80.13 et 200.13 MHz pour ^1H , 20.15 et 50.32 MHz pour ^{13}C et 32.44 MHz pour ^{31}P . Les spectres de masse (impact électronique) ont été enregistrés sur un spectromètre Shimadzu GCMS QP 1000. Toutes les réactions ont été conduites sous argon. Les séparations chromatographiques ont été effectuées sur des colonnes désoxygénées de gel de silice (70–230 mesh, Merck). La préparation du phényl-1 diméthyl-3,4 phosphole est décrite dans la réf. 7. La préparation du générateur **1** à partir du complexe de phosphole **6** suit le mode opératoire de la réf. 1.

(Chlorométhyl-1 diméthyl-3,4 phosphole) pentacarbonyltungstène (**6**)

On agite 10 g de phényl-1 diméthyl-3,4 phosphole [7] (5.32×10^{-2} mole) sous argon pendant 3 h dans 200 ml de THF avec 0.82 g (2.2 équivalents, 11.7×10^{-2} mole) de lithium en fil. Après élimination de l'excès de lithium, on refroidit le mélange réactionnel vers 0°C . On ajoute 2.36 g (0.33 équivalent, 1.77×10^{-2} mole) de AlCl_3 puis, après retour à la température ambiante, 18.7 g (5.32×10^{-2} mole) de $\text{W}(\text{CO})_6$. On laisse agiter pendant 16 h. Après refroidissement à -78°C , on ajoute 14 ml de BrCH_2Cl (4 équivalents, 0.21 mole). On laisse revenir à température ambiante. Au bout de 3 h, le solvant est évaporé et le mélange chromatographié sur gel de silice, éluant hexane/toluène 90/10. On obtient entre 12.9 et 16.8 g de complexe **6** (50 à 65%). Les caractéristiques spectrales sont fournies dans la réf. 1.

(Chlorométhyl-1 diphenyl-2,3 phosphirène) pentacarbonyltungstène (7)

On porte au reflux pendant 6 h 1.25 g de générateur **1** (2×10^{-3} mole) et 1.1 g de diphenylacétylène (6×10^{-3} mole) dans 10 ml de toluène. Après évaporation du toluène, on chromatographie le résidu sur gel de silice, éluant hexane/toluène 90/10. On obtient ainsi 0.7 g de complexe **7** (65%). RMN ^{31}P (toluène): δ -154 ppm, $^1J(^{31}\text{P}-^{183}\text{W})$ 268 Hz; RMN ^1H (CDCl_3): δ 3.67 (d, $^2J(\text{H}-\text{P})$ 2.44 Hz, 2H, CH_2Cl), 7.53 (m, 6H, Ph), 7.85 (m, 4H, Ph) ppm; RMN ^{13}C (CDCl_3): δ 48.19 (d, $^1J(\text{C}-\text{P})$ 18.3 Hz, CH_2Cl), 127.43 (d, $^1J(\text{C}-\text{P})$ 6.1 Hz, $\text{Ph}-\text{C}=\text{C}$), 195.29 (d, $^2J(\text{C}-\text{P})$ 8.5 Hz, *cis*-CO), 197.23 (d, $^2J(\text{C}-\text{P})$ 32.9 Hz, *trans*-CO) ppm; IR (décaline): $\nu(\text{CO})$ 2074, 1987 et 1945 cm^{-1} ; Spectre de masse (70 eV, ^{35}Cl , ^{184}W): m/z 582 (M^+ , 23%), 470 ($M - 4\text{CO}$, 32%), 442 ($M - 5\text{CO}$, 100%).

(Chloro-2 phényl-4 méthyl-6 tétrahydro-1,2,3,4 oxaphosphinine-1,2) pentacarbonyltungstène (9a, 9b)

On prépare une solution de (méthylènechlorophosphine)pentacarbonyltungstène (**3**) en chauffant à 65 °C pendant 20 min, 3.0 g (4.8×10^{-3} mole) de générateur **1** en présence de quantité catalytique de chlorure cuivreux dans 15 ml de toluène. On ajoute, in situ, à 65 °C, 0.70 g (1 équivalent, 4.8×10^{-3} mole) de benzylidèneacétone et on laisse 2 h sous agitation. Après refroidissement à température ambiante, le toluène est évaporé et le mélange réactionnel chromatographié sur gel de silice, éluant hexane/toluène 90/10. On obtient 1.30 g du composé **9** (50%) sous forme de deux isomères **9a**, très majoritaire, et **9b**. **9a**: RMN ^{31}P (CH_2Cl_2): δ 145 ppm, $^1J(^{31}\text{P}-^{183}\text{W})$ 339.3 Hz; RMN ^1H (CDCl_3): δ 2.00 (m, 3H, CH_3), 2.4-3.3 (m, 2H, CH_2), 3.6-4.1 (m, 1H, PhCH), 5.26 (m, 1H, $\text{H}-\text{C}=\text{C}$), 7.30 (m, 5H, Ph) ppm; RMN ^{13}C (CDCl_3): δ 20.96 (d, $^3J(\text{C}-\text{P})$ 2.4 Hz, CH_3), 35.86 (d, $^2J(\text{C}-\text{P})$ 2.4 Hz, $\text{Ph}-\text{CH}$), 47.46 (d, $^1J(\text{C}-\text{P})$ 15.8 Hz, CH_2), 107.41 (d, $^3J(\text{C}-\text{P})$ 14.6 Hz, $\text{H}-\text{C}=\text{C}$), 149.15 (d, $^2J(\text{C}-\text{P})$ 14.3 Hz, $=\text{C}-\text{CH}_3$), 194.74 (d, $^2J(\text{C}-\text{P})$ 8.5 Hz, *cis*-CO), 198.13 (d, $^2J(\text{C}-\text{P})$ 40.3 Hz, *trans*-CO) ppm. IR (décaline): $\nu(\text{CO})$ 2082, 1997, 1972 et 1955 cm^{-1} . Spectre de masse (70 eV, ^{35}Cl , ^{184}W): m/z 550 (M^+ , 30%), 494 ($M - 2\text{CO}$, 15%), 438 ($M - 4\text{CO}$, 28%), 410 ($M - 5\text{CO}$, 100%) **9b**: $\delta(^{31}\text{P})$ 141.61 ppm, $^1J(^{31}\text{P}-^{183}\text{W})$ 339.3 Hz.

(Chloro-2 diphenyl-4,6 tétrahydro-1,2,3,4 oxaphosphinine-1,2) pentacarbonyltungstène (10)

On prépare une solution de (méthylènechlorophosphine) pentacarbonyltungstène **3** en chauffant à 65 °C pendant 20 min, 3.0 g (4.8×10^{-3} mole) de générateur **1** en présence d'une quantité catalytique de chlorure cuivreux dans 15 ml de toluène. On ajoute, in situ, 1.0 g (1 équivalent, 4.8×10^{-3} mole) de chalcone et on laisse agiter pendant 2 h. Après refroidissement à température ambiante, le toluène est évaporé et le mélange réactionnel chromatographié sur gel de silice, éluant hexane/toluène 90/10. On obtient 1.75 g de composé **10** (60%) sous forme de deux isomères **10a** (majoritaire) et **10b**.

10a: RMN ^{31}P (CH_2Cl_2): δ 145.74 ppm, $^1J(^{31}\text{P}-^{183}\text{W})$ 341.8 Hz; RMN ^1H (CDCl_3): δ 2.4-3.5 (m, 2H, CH_2), 3.7-4.3 (m, 1H, PhCH), 6.06 (dd, $^3J(\text{H}-\text{H})$ 3.9 Hz, 1H, $\text{H}-\text{C}=\text{C}$), 7.4 (m, 5H, Ph) ppm; RMN ^{13}C : δ 36.44 (d, $^2J(\text{C}-\text{P})$ 3.7 Hz, $\text{Ph}-\text{CH}$), 48.01 (d, $^1J(\text{C}-\text{P})$ 15.9 Hz, CH_2), 108.56 (d, $^3J(\text{C}-\text{P})$ 14.6 Hz, $\text{H}-\text{C}=\text{C}$), 149.76 (d, $^2J(\text{C}-\text{P})$ 14.6 Hz, $=\text{C}-\text{Ph}$), 194.62 (d, $^2J(\text{C}-\text{P})$ 8.5 Hz *cis*-CO), 198.01 (d, $^2J(\text{C}-\text{P})$ 40.3 Hz, *trans*-CO) ppm.

10b: RMN ^{31}P (CH_2Cl_2): δ 142.27 ppm, $^1J(^{31}\text{P}-^{183}\text{W})$ 341.8 Hz; RMN ^1H (CDCl_3): δ 2.4–3.5 (m, 2H, CH_2), 3.7–4.3 (m, 1H, PhCH), 5.76 (dd, $^3J(\text{H}-\text{H})$ 1.7 Hz, 1H, $\text{H}-\text{C}=\text{C}$), 7.4 (m, 5H, Ph) ppm. RMN ^{13}C (CDCl_3): δ 44.77 (d, $^1J(\text{C}-\text{P})$ 12.2 Hz, CH_2), 106.17 (d, $^3J(\text{C}-\text{P})$ 13.4 Hz, $\text{H}-\text{C}=\text{C}$), 147.94 (d, $^2J(\text{C}-\text{P})$ 14.6 Hz, $=\text{C}-\text{Ph}$), 194.43 (d, $^2J(\text{C}-\text{P})$ 8.5 Hz, *cis*-CO), 197.76 (d, $^2J(\text{C}-\text{P})$ 40.3 Hz, *trans*-CO) ppm.

10a + 10b: IR (décaline) $\nu(\text{CO})$: 2083, 1997, 1973 et 1955 cm^{-1} . Spectre de masse (70 eV, ^{35}Cl , ^{184}W): m/z : 612 (M^+ , 21%), 556 ($M - 2\text{CO}$, 6%), 528 ($M - 3\text{CO}$, 12%), 500 ($M - 4\text{CO}$, 23%), 472 ($M - 5\text{CO}$, 100%).

(Méthyl-ferrocényl-chlorophosphine) pentacarbonyltungstène (11)

On prépare une solution de (méthylènechlorophosphine) pentacarbonyltungstène (3), suivant la méthode décrite plus haut, à partir de 1.25 g (2×10^{-3} mole) de générateur 1. On laisse refroidir à température ambiante et on ajoute 0.38 g (1 équivalent, 2×10^{-3} mole) de ferrocène. Ce mélange est versé sur 0.8 g (3 équivalents, 6×10^{-3} mole) de chlorure d'aluminium, (préalablement tiré sous vide pour éliminer HCl) en suspension dans 10 ml de chlorure de méthylène. La réaction est suivie en RMN ^{31}P . Au bout d'une demi-heure, on hydrolyse goutte à goutte avec 2 ml d'une solution saturée de chlorure d'ammonium. La phase organique est décantée et séchée sur sulfate de magnésium. Le solvant est évaporé. Le composé 11 obtenu n'a pu être purifié. Il a été identifié par les méthodes spectroscopiques habituelles. RMN ^{31}P (CH_2Cl_2): δ 86.43 ppm, $^1J(^{31}\text{P}-^{183}\text{W})$ 273.4 Hz; RMN ^1H (CDCl_3): δ 2.47 (d, $^2J(\text{P}-\text{H})$ 4.6 Hz, 3H, $\text{P}-\text{CH}_3$), 4.25 (s, 5H, C_5H_5), 4.3–4.7 (m, 4H, C_5H_4) ppm; RMN ^{13}C (CH_2Cl_2): δ 30.29 (d, $^2J(\text{P}-\text{H})$ 24.3 Hz, Me), 69.80 (s, C_5H_5), 72.21 (d, $^1J(\text{C}-\text{P})$ 19.0 Hz, C du C_5H_4) 195.97 (d, $^2J(\text{C}-\text{P})$ 7.7 Hz *cis*-CO) ppm.

(Méthyl-ferrocénylphosphinite d'éthyle) pentacarbonyltungstène (12)

Le composé 11, préparé in situ suivant la méthode décrite plus haut, à partir de 1.25 g (2×10^{-3} mole) de générateur 1, est repris, après évaporation du solvant, par 20 ml de chlorure de méthylène et filtré. On ajoute au filtrat 230 mg (5 équivalents, 10^{-2} mole) d'éthylate de sodium et on chauffe à 60°C pendant 4 h. Après refroidissement à température ambiante, le solvant est évaporé et le mélange réactionnel chromatographié sur gel de silice, éluant hexane/toluène 90/10. On obtient 0.36 g de composé 12 (30%). RMN ^{31}P (CH_2Cl_2): δ 107.95 ppm, $^1J(^{31}\text{P}-^{183}\text{W})$ 283.2 Hz; RMN ^1H (CDCl_3): δ 1.18 (t, 3H, OCH_2CH_3), 2.20 (d, $^2J(\text{P}-\text{H})$ 5.6 Hz, 3H, $\text{P}-\text{CH}_3$), 3.48–3.71 (m, 2H, OCH_2CH_3), 4.28 (s, 5H, C_5H_5), 4.42–4.56 (m, 4H, C_5H_4) ppm; RMN ^{13}C (CDCl_3): δ 16.23 (d, $^3J(\text{C}-\text{P})$ 7.6 Hz, OCH_2CH_3), 24.36 (d, $^1J(\text{C}-\text{P})$ 33.7 Hz, $\text{P}-\text{CH}_3$), 61.93 (d, $^2J(\text{C}-\text{P})$ 5.0 Hz, OCH_2), 69.56 (s, C_5H_5), 71.18 (d, $^2J(\text{C}-\text{P})$ 8.9 Hz, CH du C_5H_4), 71.78 (d, $^3J(\text{C}-\text{P})$ 5.7 Hz, CH du C_5H_4), 74.00 (d, $^1J(\text{C}-\text{P})$ 20.4 Hz, C du C_5H_4), 196.97 (d, $^2J(\text{C}-\text{P})$ 8.4 Hz, *cis*-CO) ppm. Spectre de masse (70 eV, ^{35}Cl , ^{184}W) m/z : 600 (M^+ , 94%), 516 ($M - 3\text{CO}$, 100%), 488 ($M - 4\text{CO}$, 15%), 460 ($M - 5\text{CO}$, 77%), 431 ($M - 5\text{CO} - \text{Et}$, 23%), 415 ($M - 5\text{CO} - \text{OEt}$, 49%), 400 ($M - 5\text{CO} - \text{OEt} - \text{Me}$, 88%).

Références

- 1 B. Deschamps et F. Mathey, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1985) 1010.
- 2 B. Pellerin, J.-M. Denis, J. Perrocheau et R. Carrié, Tetrahedron Lett., 27 (1986) 5723.

- 3 S. Holand, F. Mathey et J. Fischer, *Polyhedron*, 5 (1986) 1413.
- 4 A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer et A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 4484.
- 5 T.A. van der Knaap, F. Bickelhaupt, J.G. Kraaykamp, G. van Koten, J.P.C. Bernards, H.T. Edzes, W.S. Veeman, E. de Boer et E.J. Baerends, *Organometallics*, 3 (1984) 1804.
- 6 A.H. Cowley et R.A. Kemp, *Chem. Rev.*, 85 (1985) 367.
- 7 A. Brèque, F. Mathey et P. Savignac, *Synthesis* (1981) 983.