

Journal of Organometallic Chemistry, 145 (1978) 269—276
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

SUR LA REACTIVITE DES ORGANOMAGNESIENS DERIVANT DE L'ADDITION D'ORGANOMAGNESIENS ALLYLIQUES SUR L'ISOPRENE

F. BARBOT et Ph. MIGINIAC *

*Laboratoire de Chimie des Organométalliques, Groupe de Recherches de Chimie Organique,
 Université de Poitiers, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers (France)*

(Reçu le 6 juillet 1977)

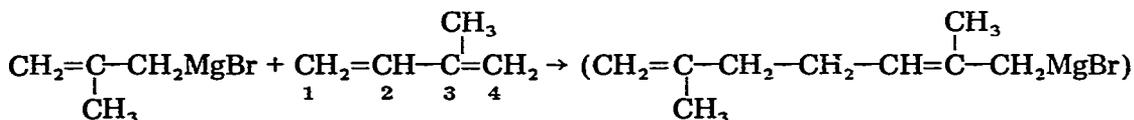
Summary

Contrary to a recent report, it is shown that allylic Grignard reagents prepared by treating allylic Grignard reagents with isoprene and a catalytic amount of Cp_2TiCl_2 react normally with carbon dioxide and carbonyl compounds: a complete allylic rearrangement is observed.

Résumé

Contrairement à ce qui a été annoncé récemment, il est montré que les organomagnésiens allyliques obtenus en faisant agir des organomagnésiens allyliques sur de l'isoprène et une quantité catalytique de Cp_2TiCl_2 , réagissent normalement avec l'anhydride carbonique et les composés carbonylés: il y a transposition allylique totale.

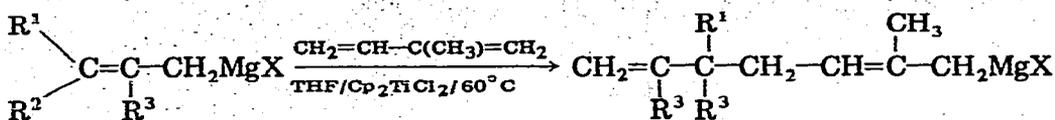
Le magnésien du bromo-1 méthyl-2 propène-2 s'additionne en 1,4 sur l'isoprène, sous pression, pour conduire à un organomagnésien allylique qui réagit aussitôt sur un excès d'isoprène pour conduire finalement, après hydrolyse, à des carbures cycliques [1] *.



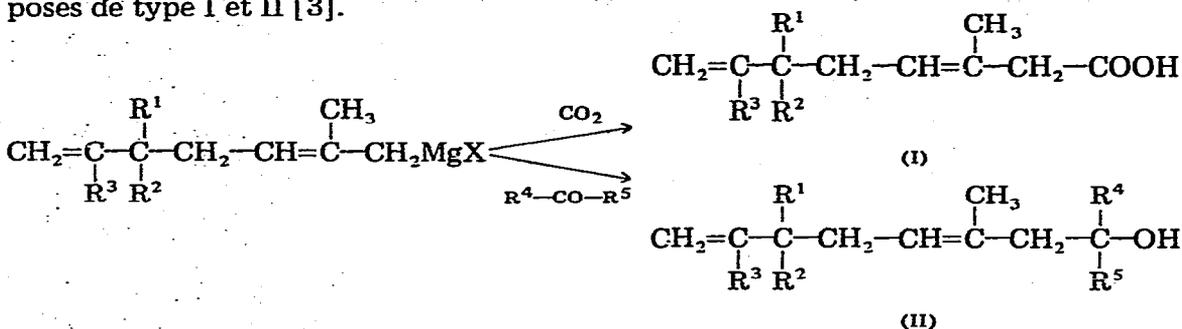
Il a été récemment montré qu'en présence de dicyclopentadiényldichlorotitane (Cp_2TiCl_2), un organomagnésien allylique préparé au sein du THF s'additionnait également en 1,4 sur l'isoprène, sous pression atmosphérique; de plus,

* On observe une réaction analogue lors de l'action de l'organomagnésien du chloro-1 méthyl-2 propène-2 [1,2] et de l'organomagnésien du bromo-1 propène-2 [2] sur le butadiène.

on note une transposition allylique totale au niveau de l'organométallique utilisé [3]:



Il a été annoncé que l'organomagnésien allylique ainsi formé agissait sur l'anhydride carbonique et les composés carbonylés en conduisant à des composés de type I et II [3].



Cette observation était surprenante car on sait qu'un organomagnésien allylique réagit d'ordinaire sur l'anhydride carbonique et la plupart des composés carbonylés en donnant lieu à une transposition allylique totale [4-9]. Il semblait donc que la présence d'une quantité catalytique de Cp_2TiCl_2 modifiait profondément la réactivité d'un organomagnésien allylique.

Souhaitant mettre à profit cette propriété, nous avons préparé l'organomagnésien du chloro-1 méthyl-3 butène-2 au sein du THF puis nous lui avons ajouté 0.01 équivalent de Cp_2TiCl_2 . Après addition de nonanone-5 nous avons obtenu non pas l'alcool III mais l'alcool IV (rdt. 73%) qui correspond à une transposition allylique totale au niveau de l'organomagnésien entré en réaction. Le résultat a été le même lorsque l'alcoolate initialement formé a été maintenu durant 5 h à 60°C avant d'être hydrolysé.

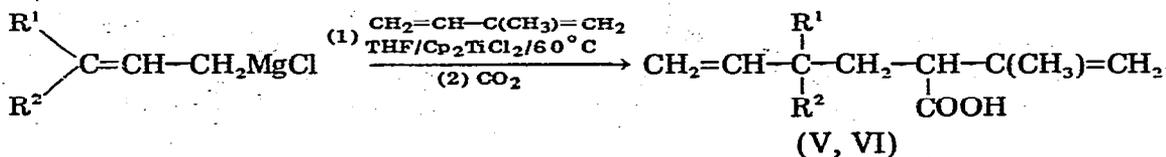


(III)

(IV)

Il fallait donc admettre que seuls les organomagnésiens allyliques issus d'une réaction d'addition sur l'isoprène réagissaient sans transposition.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons fait agir sur l'anhydride carbonique les organomagnésiens dérivant de l'addition des organomagnésiens du chloro-1 butène-2 et du chloro-1 méthyl-3 butène-2 sur l'isoprène en présence de Cp_2TiCl_2 . Nous avons respectivement obtenu, avec un faible rendement, les acides V et VI qui correspondent à une réaction avec transposition allylique.



(V, VI)

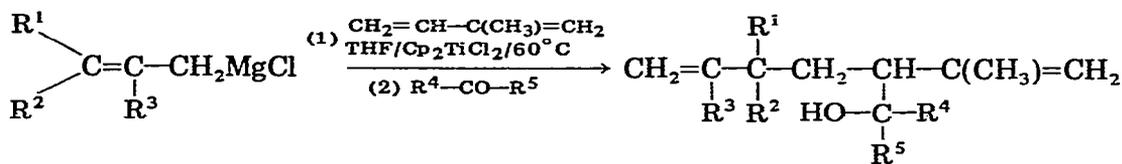
(V) $\text{R}^1 = \text{CH}_3$; $\text{R}^2 = \text{H}$, Rdt. 25%(VI) $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$, rdt. 20%

On remarque qu'à partir de l'organomagnésien du chloro-1 méthyl-3 butène-2 nous avons obtenu l'acide VI alors que la littérature [3] fait état de la formation de l'acide VII dans une telle réaction.



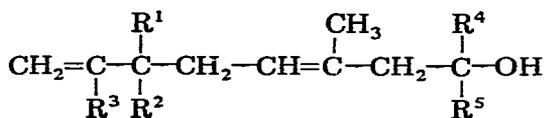
(VII)

Compte tenu de ces résultats, nous avons fait agir quelques composés carbonylés sur des organomagnésiens allyliques dérivant d'une addition sur l'isoprène. Dans tous les cas, seuls ont été obtenus les alcools VIII qui correspondent à une réaction avec transposition allylique totale: ces alcools présentent tous dans leur spectre infra-rouge une raie à 895 cm^{-1} , caractéristique du groupement $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (Tableau 1).



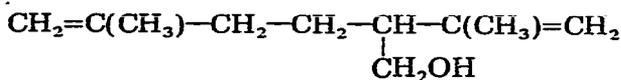
(VIII)

Il s'avère donc que les alcools II, qui dériveraient d'une réaction sans transposition, ne prennent pas naissance dans une telle réaction.

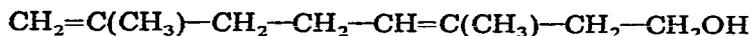


(II)

En particulier, à partir de l'organomagnésien du chloro-1 méthyl-2 propène-2 et de l'aldéhyde formique, nous avons obtenu le seul alcool IX alors que la littérature fait état de la formation d'un mélange 1/6 d'alcools IX/X dans une telle réaction.



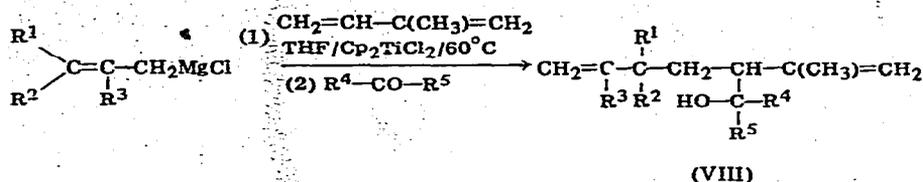
(IX)



(X)

Les alcools VIII qui dérivent du chloro-1 méthyl-2 propène-2 et du chloro-1 butène-2 ne sont purs qu'à 85% environ et nous avons eu recours à la chromatographie préparative en phase gazeuse pour isoler des échantillons purs. On peut supposer que les impuretés présentes correspondent à la possibilité pour l'organomagnésien allylique utilisé de s'additionner sur l'isoprène avec transposition non seulement en 1,4 mais également en 4,1 et peut-être même en 2,1 et en 3,4.

TABLEAU 1



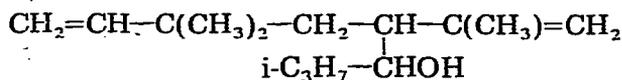
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Rdt. (%)	Eb. (°C/mmHg)	n _D ²⁰
H	H	CH ₃	H	H	50	100-106/18 ^b	
H	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	30	110-116/15 ^b	
H	H	CH ₃	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	35	155-163/15 ^b	
CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	65	113-118/13 ^b	
CH ₃	H	H	i-C ₃ H ₇	CH ₃	55	110-115/13 ^b	
CH ₃	H	H	i-C ₄ H ₉	CH ₃	60	117-124/12 ^b	
CH ₃	H	H	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	70	125-132/14 ^b	
CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	50	136-137/20	1.4720
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	55	108/17	1.4680
CH ₃	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	H	40 ^a		

^a Rendement indiqué pour le mélange alcool/cétone qui se forme dans ce cas (voir texte). ^b Alcool pur à 85% environ; lors d'une chromatographie en phase vapeur sur colonne SE 30, la majorité des impuretés a un temps de rétention inférieur à celui de l'alcool VIII.

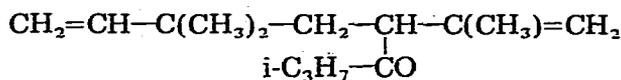
Enfin, on ne saurait éliminer la possibilité pour l'organomagnésien allylique de s'additionner également, pour une faible part, sans transposition allylique.

Il apparaît dans le Tableau 1 que les alcools VIII sont obtenus avec un rendement moyen. Compte-tenu de la proportion importante de produits indistillables que nous avons obtenus, il est vraisemblable que l'organomagnésien allylique qui dérive d'une première addition sur l'isoprène s'additionne en partie sur une deuxième molécule d'isoprène: la répétition d'un tel processus conduit finalement à des produits à haut poids moléculaire.

A partir de l'organomagnésien du chloro-1 méthyl-3 butène-2, nous avons obtenu, après addition sur l'isoprène puis introduction d'aldéhyde isobutyrique, un mélange 55/45 d'alcool XI et de cétone XII.



(XI)

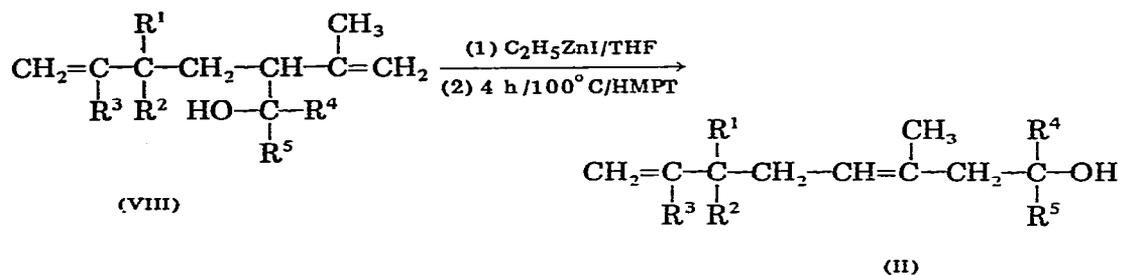


(XII)

La cétone XII prend vraisemblablement naissance dans une réaction d'oxydoréduction du type Meerwein-Verley-Ponndorf, une fraction d'aldéhyde isobutyrique jouant le rôle d'oxydant. Ce type de réaction est le plus souvent décrit au niveau d'alcoolates d'aluminium mais la littérature fait également état de quelques exemples au niveau d'alcoolates organomagnésiens [10-18].

Nous avons pu obtenir les alcools de structure II en mettant à profit la réversibilité de la réaction de condensation des organozinciques allyliques sur les cétones [19,20]. En pratique, nous avons traité d'après [21] un échantillon

d'alcool VIII (pur à 85%) par de l'iodure d'éthylzinc puis le mélange a été maintenu à 100°C durant 4 h après addition de HMPT. Dans ces conditions, l'alcool VIII disparaît et on obtient l'alcool II avec un rendement moyen (Tableau 2).

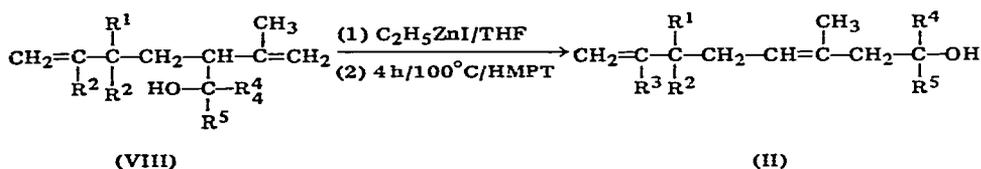


Les alcools II qui dérivent du chloro-1 méthyl-2 propène-2 sont purs à 90% tandis que ceux dérivant du chloro-1 butène-2 sont purs à 70%. Il est difficile de préciser la nature de ces impuretés mais on peut supposer qu'elles correspondent, au moins en partie, à l'intervention d'un phénomène de réversibilité au niveau de certaines des impuretés initialement présentes.

On remarque que dans le Tableau 2 ne figurent pas les alcools II ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{CH}_3$ et $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{CH}_3$, $\text{R}^3 = \text{H}$) qui dériveraient de l'aldéhyde formique et de l'acétone. En effet, dans les conditions où nous avons opéré (chauffage à 100°C), les alcoolates zinciques dérivant des alcools VIII correspondants restent pratiquement inchangés: l'encombrement stérique au niveau du carbone porteur de la fonction alcool est trop faible pour que le phénomène de réversibilité puisse intervenir [19,20].

En résumé, il ressort de cette étude que les organomagnésiens allyliques qui prennent naissance par addition d'organomagnésiens allyliques sur l'isoprène en présence de dicyclopentadiényldichlorotitane sont analogues aux autres organomagnésiens allyliques en ce qui concerne leur réactivité vis à vis de l'anhy-

TABLEAU 2



R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Rdt. (%)	Eb. (°C/mmHg)
H	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	45	117–120/13 ^a
H	H	CH ₃	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	40	166–167/12 ^a
CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	45	117–122/11 ^b
CH ₃	H	H	i-C ₃ H ₇	CH ₃	45	115–122/12 ^b
CH ₃	H	H	i-C ₄ H ₉	CH ₃	40	125–129/12 ^b
CH ₃	H	H	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	35	130–136/12 ^b
CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	45	137–138/17 ^c

^a Alcool pur à 90%. ^b Alcool pur à 70%. ^c n_D^{20} 1.4700.

dride carbonique et des composés carbonylés: en particulier, ils réagissent en donnant lieu à la transposition allylique caractéristique de ce type d'organomagnésien.

Partie expérimentale

Préparation des dérivés métalliques. Toutes les manipulations sont réalisées sous atmosphère d'azote. Les réactifs $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{MgCl}$ et $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{MgCl}$ sont préparés d'après [23] à partir de 0.5 at. g de magnésium, 0.1 mol de chlorure α -éthylénique et 200 ml de THF. Le réactif $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{MgCl}$ est préparé suivant [22].

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{OH})(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ (IV). A l'organomagnésien dérivant de 0.1 mol de chloro-1 méthyl-3 butène-2, on ajoute 0.25 g (0.001 mol) de Cp_2TiCl_2 . Après 3 h d'agitation à température ambiante, on introduit à 0°C 0.07 mol de cétone $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{C}=\text{O}$ dilué d'un égal volume de THF. Notons qu'on obtient le même alcool IV lorsqu'on opère sans ajouter de Cp_2TiCl_2 . Eb. 120°C/11 mmHg; n_D^{20} 1.4605. IR (cm^{-1}): 3300 et 3650 (OH); 3090, 1640, 910 et 990 ($\text{CH}_2=\text{CH}-$). RMN (CCl_4 , δ , ppm): 6.05 (m, 1, $\text{CH}_2=\text{CH}-$); 4.9 (m, 2, $\text{CH}_2=\text{CH}-$).

Réaction d'addition sur l'isoprène. A l'organomagnésien dérivant de 0.1 mol de chlorure α -éthylénique, on additionne rapidement, après élimination de l'excès de magnésium, 10.2 g (0.15 mol) d'isoprène en solution dans 10 ml de THF puis 0.25 g (0.001 mol) de Cp_2TiCl_2 . On agite ensuite pendant 14 h à 60°C.

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (V). En opérant d'après [24], l'organomagnésien résultant de l'addition de l'organomagnésien du chloro-1 butène-2 sur l'isoprène est introduit rapidement dans 200 g d'anhydride carbonique solide. Eb. 130–132°C/13 mmHg; n_D^{20} 1.4565. IR (cm^{-1}): 1710 ($>\text{C}=\text{O}$); 1640 ($>\text{C}=\text{CH}_2$); 910 et 990 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$); 895 ($-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$). RMN (CCl_4 , δ , ppm): 5.8 (m, 1, $-\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.0 (m, 4, $=\text{CH}_2$); 3.1 (m, 1, $-\text{CH}-\text{COOH}$); 1.75 (s, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$); 12 (s, 1, $-\text{COOH}$).

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\overset{\text{H}_A \text{H}_X}{\underset{\text{H}_M}{\text{C}}}-\text{C}(\text{COOH})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (VI). Eb. 138–140°C/13 mmHg; n_D^{20} 1.4600. IR (cm^{-1}): 1710 ($>\text{C}=\text{O}$); 1640 ($>\text{C}=\text{CH}_2$); 910 et 1000 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$); 895 ($-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$). RMN (CCl_4 , δ , ppm): 12 (s, 1, $-\text{COOH}$); 5.7 (m, 1, $-\text{CH}=\text{CH}_2$); 4.9 (m, 4, $=\text{CH}_2$); 3.0 (d. dédoublé, 1, H_X); 2.1 (d, dédoublé, 1, H_A); 1.7 (s, 3, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 1.4 (d. dédoublé, 1, H_M); 1.0 (s, 6, $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$). A 100 MHz, le spectre est pratiquement du type AMX et on a $J(\text{AM})$ 14 Hz, $J(\text{AX})$ 9 Hz et $J(\text{MX})$ 3 Hz*.

Action sur les composés carbonylés. A l'organomagnésien dérivant de la réaction d'addition sur l'isoprène on ajoute, à 0°C, 0.04 mol de composé carbonylé dilué d'un égal volume de THF puis on agite 5 h à température ambiante. Dans le cas de l'aldéhyde formique, on introduit en plusieurs fois 1.5 g de poly-

* Nous remercions vivement Mme Le Professeur M. Martin (Laboratoire de Physicochimie Moléculaire, Nantes) à l'obligeance de laquelle nous devons l'enregistrement et l'interprétation de ce spectre.

oxyméthylène en poudre dans l'organomagnésien porté à 60°C; on maintient ensuite 5 h à 60°C. Le mélange est jeté sur une solution saturée glacée de chlorure d'ammonium. Après extraction à l'éther, les phases organiques sont rassemblées puis lavées par de l'acide sulfurique 5 N.

Caractéristiques spectrales des alcools VIII. IR (cm⁻¹): 3300 et 3600 (—OH); 1640 (>C=CH₂); 910 et 990 (—CH=CH₂); 895 (—C(CH₃)=CH₂). RMN (CCl₄, δ, ppm): 5, 7 (m, 1, —CH=CH₂); 4.9 (m, 4, =CH₂); 2.2 (t, 1, >CH—C(OH)<); 1.8 (s, —C(CH₃)=CH₂).

CH₂=C(CH₃)—CH₂—CH₂—CH[C(CH₃)=CH₂]₂—CH₂OH (IX). IR (cm⁻¹): 3350 (—OH); 1640 et 890 (—C(CH₃)=CH₂). RMN (CCl₄, δ, ppm): 4.8 (m, 4, =CH₂); 3.55 (d, 2, —CH₂OH); 1.65 (s, —C(CH₃)=CH₂).

CH₂=CH—C(CH₃)₂—CH₂—CH[C(CH₃)=CH₂]₂—CHOH—i-C₃H₇ (XI). Lors de l'action de l'aldéhyde isobutyrique, on obtient avec un rendement d'environ 40% un mélange (Eb. 122—128°C/25 mmHg) de l'alcool XI et de la cétone XII. Ces deux composés ont été isolés par chromatographie préparative en phase gazeuse sur phase SE 30. Les caractéristiques spectrales de l'alcool XI sont en accord avec ce qui a été indiqué ci-dessus pour les alcools VIII. On note en plus: RMN (CCl₄, δ, ppm): 3.0 (m, 1, —CHOH—).

CH₂=CH—C(CH₃)₂— $\overset{\text{H}_A}{\underset{\text{H}_M}{\text{C}}}$ — $\overset{\text{H}_X}{\text{C}}$ [C(CH₃)=CH₂]₂—CO—i-C₃H₇ (XII). IR (cm⁻¹): 1720 (>C=O); 1640 (>C=CH₂); 920 et 1010 (—CH=CH₂); 895 (—C(CH₃)=CH₂). RMN (CCl₄, δ, ppm): 5.6 (m, 1, —CH=CH₂); 4.8 (m, 4, =CH₂); 3.2 (d. dédoublé, 1, H_X); 2.2 (d. dédoublé, 1, H_A); 2.55 (hept., 1, —CH(CH₃)₂); 1.6 (s, 3, —C(CH₃)=CH₂). A la précision près de la chromatographie en phase gazeuse et des spectres IR et RMN, la cétone XII est exempte de l'isomère conjugué correspondant.

Isomérisation des alcools VIII en alcools II. A 0.1 mole d'iodure d'éthylzinc préparé au sein du THF selon [25], on ajoute à température ambiante 0.05 mole d'alcool VIII puis 100 ml de HMPT. On distille du THF jusqu'à ce que la température interne atteigne 100°C. Le mélange est maintenu durant 4 h à 100°C puis est hydrolysé. Lors d'une chromatographie en phase gazeuse sur colonne SE 30, les alcools II ont un temps de rétention plus long que les alcools VIII. Dans le cas des alcools II qui dérivent de l'organomagnésien du chloro-1 méthyl-2 propène-2 et de l'organomagnésien du chloro-1 butène-2, nous avons obtenu l'alcool pur par chromatographie préparative en phase gazeuse.

Les alcools II présentent les caractéristiques spectrales suivantes: IR (cm⁻¹): 3300 et 3600 (OH); 1640 (>C=CH₂); 910 et 990 (—CH=CH₂); éventuellement 895 (—C(CH₃)=CH₂). RMN (CCl₄, δ, ppm): R³ = H: 5.7 (m, 1, —CH=CH₂); 4.9 (m, 2, —CH=CH₂); 5.2 (m, 1, —CH=C(CH₃)—); 1.6 et 1.7 (2s, 3, CH₃—C=). Nous sommes donc en présence des deux stéréoisomères *E* (1.6 ppm) et *Z* (1.7 ppm) [26]: compte tenu de l'importance relative des deux singulets, on a sensiblement *E/Z* = 60/40. En accord avec ce résultat, on observe en chromatographie en phase gazeuse deux pics mal séparés.

R³ = CH₃: 5.2 (m, 1, =CH—), 4.65 (s apparent, 2, —C(CH₃)=CH₂), 1.65 et 1.75 (2s, 6, CH₃—C=) pour R⁴ = CH₃, R⁵ = C₂H₅, 1.65 (s apparent, CH₃—C=) pour R⁴ = R⁵ = n-C₄H₉.

Bibliographie

- 1 H. Lehmkuhl et D. Reinehr, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) 1.
- 2 H. Lehmkuhl, D. Reinehr, G. Schomburg, D. Henneberg, H. Damen et G. Schroth, *Liebigs Ann. Chem.*, (1975) 103.
- 3 S. Akutagawa et S. Otsuka, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 6870.
- 4 M.S. Kharasch et O. Reinmuth, *Grignard reactions of non-metallic substances*, Prentice Hall, New-York, 1954, p. 1132.
- 5 R.H. Dewolfe et W.G. Young, *Chem. Rev.*, 56 (1956) 753.
- 6 S.T. Ioffe et A.N. Nesmeyanov, *The organic compounds of Magnesium, Beryllium, Calcium, Strontium, and Baryum*, North-Holland, Amsterdam, 1967, p. 507.
- 7 R.H. Dewolfe et W.G. Young, dans Patai (Ed.), *The Chemistry of Alkenes*, Interscience, New-York, 1964, p. 727.
- 8 L. Miginiac et G. Courtois, *J. Organometal. Chem.*, 69 (1974) 1.
- 9 R.A. Benkeser, *Synthesis*, (1971) 347.
- 10 M.S. Kharasch et O. Reinmuth, *Grignard reactions of non-metallic substances*, Prentice Hall, New-York, 1954, p. 158.
- 11 S.T. Ioffe et A.N. Nesmeyanov, *The organic compounds of Magnesium, Beryllium, Calcium, Strontium and Baryum*, North-Holland, Amsterdam, 1967, p. 136.
- 12 E. Hamelin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1961) 926.
- 13 F. Huet et G. Emptoz, *J. Organometal. Chem.*, 101 (1975) 139.
- 14 J.D. Morrison et R.W. Ridgway, *J. Org. Chem.*, 39 (1974) 3107.
- 15 G. Casnati, A. Pochini, G. Salerno et R. Ungaro, *J. Chem. Soc. Perkin I*, (1975) 1527.
- 16 M. Yang, M. Ando et K. Takase, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 3529.
- 17 I.I. Lapkin, E.V. Dormidontova, Y.P. Dormidontov et S.A. Inozemtseva, *Tr. Ural. Univ.*, 2 (1973) 141, *Chem. Abstr.*, 84 (1976) 104825y.
- 18 C.H. Chan, *Thèse de 3ème Cycle no. 621*, Poitiers, 1976, p. 22.
- 19 F. Barbot et Ph. Miginiac, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 272 (1971) 1682.
- 20 F. Barbot, *Thèse de 3ème Cycle no. 435*, Poitiers, 1972.
- 21 F. Barbot et Ph. Miginiac, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 3829.
- 22 F. Barbot et Ph. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1977) 113.
- 23 F. Barbot et Ph. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 132 (1977) 445.
- 24 H. Kwart et R.K. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 5403.
- 25 M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1962) 974.
- 26 G.J. Martin et M.L. Martin, dans *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Pergamon Press, Oxford, 8 (1972) part 3, 163, 185.