

## ANALYSE CONFORMATIONNELLE EN SERIE ALLENIQUE OXYDES DE PHOSPHINE DIPHENYLES ALLENIQUES

D. GUILLERM et M. L. CAPMAU

Equipe de Recherche n° 11 du C.N.R.S., Laboratoire de Recherche de Chimie Organique,  
E.N.S.C.P. 11 Rue Pierre et Marie Curie, Paris V\*

(Received in France 9 February 1972; Received in the UK for publication 16 March 1972)

**Résumé**—Les conformations autour de la liaison C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> des systèmes alléniques I sont étudiées par RMN (couplage et déplacements chimiques). La préséance selon laquelle les groupes portés par le carbone 4 s'éclipsent avec le système allénique est: Me > Ph > H > t-But et OMe. Une comparaison avec l'analyse conformationnelle d'aldéhydes α disubstitués est établie. Les conclusions de l'étude sont employées à la détermination de la diastéréoisomérisation des α alcynols à partir desquels les composés I sont formés de façon stéréospécifique.

LES PROBLÈMES relatifs aux conformations autour d'une liaison σ joignant un carbone sp<sub>3</sub> à un carbone sp<sub>2</sub> ont suscité depuis une dizaine d'années un grand nombre de travaux.<sup>1</sup>

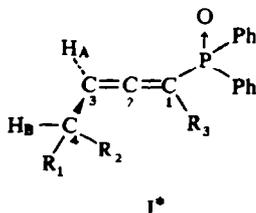
Les oléfines,<sup>2,3</sup> les dérivés carbonyles,<sup>4,5</sup> les imines,<sup>6</sup> les oximes,<sup>7</sup> les hydrazones<sup>8</sup> sont les composés qui, du point de vue conformationnel, ont été le plus largement étudiés.

Par contre, les composés alléniques n'ont fait l'objet que d'un nombre restreint d'études.<sup>9</sup>

Le présent travail aborde l'analyse conformationnelle autour d'une liaison σ joignant le carbone sp<sub>3</sub> disubstitué au carbone sp<sub>2</sub> allénique. L'application des résultats de cette analyse à la détermination de la diastéréoisomérisation des composés I sera également exposée.

Les composés alléniques choisis sont les oxydes de phosphine diphenylés alléniques I en raison:

- (a) de leur grande accessibilité<sup>10</sup>
- (b) de l'interprétation aisée de leurs spectres de RMN.

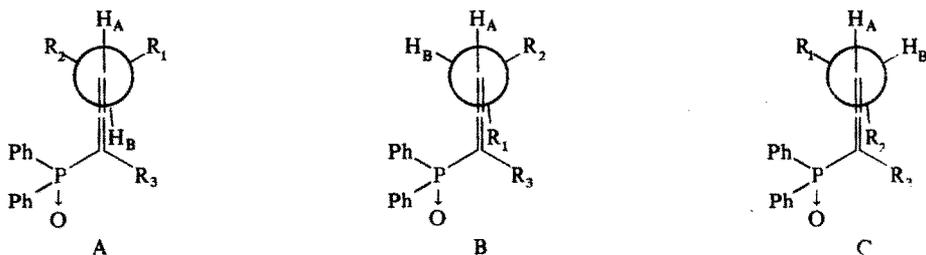


\* Pour des raisons de clarté le raisonnement est fait sur une seule configuration de l'allène.

Pour l'analyse conformationnelle basée sur l'examen des spectres de RMN des composés I, deux éléments seront pris en considération et utilisés conjointement:

- la valeur du couplage  $J_{H_A H_B}$
- les déplacements chimiques des groupes de protons  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $H_B$  portés par le carbone 4.

Les résultats de la littérature concernant l'analyse conformationnelle des aldéhydes<sup>4</sup> et des oléfines disubstituées en  $\alpha$  de la double liaison<sup>2,3</sup> autorisent, dans une première hypothèse, à n'envisager pour les composés I que les conformations A, B, C, où une liaison  $\sigma$  éclipe le système allénique.



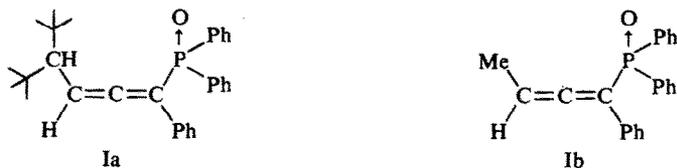
Dans cette hypothèse, le couplage  $J_{H_A H_B}$  peut être aisément mesuré sur le signal de  $H_A$  qui se présente sous forme d'un doublet de doublet, lorsque  $R_3 = \text{Ph}$ . Il a été vérifié sur un grand nombre d'exemples que le couplage  $J_{\text{P}H_A}$  est constant et égal à 11 Hz. Le couplage  $J_{H_A H_B}$  varie selon la conformation autour de  $C_3-C_4$ , dépendante de la nature de  $R_1$  et  $R_2$ .

Si  $x$  est le pourcentage de la conformation A, le couplage  $J_{H_A H_B}$  observé est exprimé par l'équation suivante:

$$J_{\text{obs}} = xJ_{\text{trans}} + (1 - x)J_g \quad (1)$$

$$x = \frac{J_{\text{obs}} - J_g}{J_{\text{trans}} - J_g} \quad (2)$$

Pour ce type de composés  $J_{\text{trans}}$  et  $J_g$  ont été déterminés au moyen des deux oxydes de phosphine ci-dessous:



Pour Ia  $J_{\text{obs}} = J_{\text{trans}} = 11 \text{ Hz}$  (3)

Pour Ib  $J_{\text{obs}} = \frac{1}{3}(J_{\text{trans}} + 2J_g) = 6.5 \text{ Hz}$  (4)

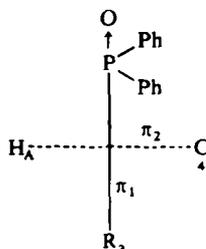
En admettant les incréments correctifs donnés par Karabatsos, qui chiffre à 0.4 Hz la diminution d'un couplage vicinal lorsqu'un proton est substitué par une groupe alkyle ou aryle, on trouve:  $J_{\text{trans}} = 11.8 \text{ Hz}$ .

Cette valeur reportée dans l'équation (4) donne  $j_{\theta} = 4.5$  Hz. Ces chiffres sont valables pour le composé Ib non substitué en 4, et doivent être corrigés lorsque H est substitué par  $R_1$  et  $R_2$ . Les  $j_{\theta}$  des conformations B et C peuvent a priori ne pas être rigoureusement égaux. Ils seront considérés comme tels en raison de la faible différence d'électro-négativité des groupes  $R_1$  et  $R_2$  (Tableau I, remarque c).

L'inéquivalence magnétique peut être exaltée par la présence des phényles portés par le groupe phosphorylé,<sup>11</sup> ce dernier phénomène étant en relation étroite avec la géométrie de la molécule.

L'examen en RMN d'un grand nombre d'oxydes de phosphine alléniques diphenylés de configuration relative connue<sup>12</sup> a permis de dégager les principes reliant la géométrie de la molécule à la valeur des effets d'anisotropie dus aux noyaux aromatiques du groupe phosphorylé.\*

Le schéma D représente le système allénique dans une projection de Lowe:<sup>13</sup>



En raison de la conformation préférentielle autour de la liaison  $C_1-P$ ,<sup>14</sup> les phényles du groupe phosphorylé peuvent exercer une anisotropie diamagnétique sur les groupes de protons portés par le carbone 4.

Les groupes de protons situés du même côté que le phosphore par rapport au plan  $\pi_2$  résonnent à des champs relativement forts.

Le déplacement vers les champs forts du signal de ces protons est fonction de leur proximité du plan  $\pi_1$ .

Dans le Tableau I sont reportées les valeurs du couplage  $J_{H_A H_B}$ , du pourcentage de conformation A(x) et les déplacements chimiques des groupes  $R_1$ ,  $R_2$  et  $H_B$  de quelques oxydes de phosphine de type 1.

La valeur de x et les déplacements chimiques de  $R_1$ ,  $R_2$  et  $H_B$  permettent de déterminer dans la conformation prédominante la liaison  $\sigma$  qui éclipse le système allénique, c'est-à-dire la configuration relative d'un composé I lorsque  $R_1$  est différent de  $R_2$ .

Les exemples n°1 et n°3 indiquent que les conformations dans lesquelles un Me ou un Ph éclipse le système allénique sont avantagées ( $x < 0.5$ ) par rapport à celle où l'hydrogène éclipse le système allénique.

Toutefois, les populations des conformations B et C, avantagées par la présence d'un Me ou d'un Ph sur le carbone 4 peuvent être amoindries selon l'importance des interactions du groupe phosphorylé avec l'autre substituant du carbone 4. Ceci est illustré par les exemples 6 et 7: dans ces deux cas, les déplacements chimiques de  $R_1$  et  $R_2$  permettent en outre de déterminer la configuration relative des produits.

Dans l'exemple 6 la conformation A est prédominante. Le déplacement à champ

\* Ces effets disparaissent lorsque le phosphore est porteur de groupes aliphatiques tels Et ou  $C_6H_5$ .<sup>12</sup>

TABLEAU I

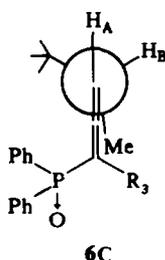
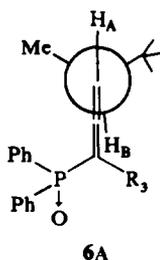
I	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	$J_{H_A H_B}^a$	$x$	$\delta R_1^b$	$\delta R_2$	$\delta H_B$	Remarques
1	Me	Me	6.2	0.34	45	45	127	
2	t-Bu	t-Bu	11	1 <sup>c</sup>	54	35.5	109	
3	Ph	Ph	6.5	0.38	—	—	278.5	
4	Me	Ph	6	0.31	71.5	—	188	
5	Ph	Me	6	0.31	—	68.5	204	2H aromatiques déplacés à champ fort.
6	t-Bu	Me	9	0.72	44.5	27.5	115	
7	t-Bu	Ph	10.5	0.93 <sup>c</sup>	50	—	185	2H aromatiques déplacés à champ fort.
8	Ph	t-Bu	5.5	0.24	—	46	177	
9	t-Bu	OMe	9	~0.72	47	154.5	192.5	

<sup>a</sup> De légères variations de ces valeurs sont observées dans quelques cas à basse température.

<sup>b</sup> Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil Varian A60—solvant CDCl<sub>3</sub>—concentration 1M—TMS étalon interne—Température: 37°C—Les déplacements chimiques et couplages sont exprimés en Herz.

<sup>c</sup> Les valeurs de  $x$  obtenues dans ces deux cas montrent que l'électronégativité du phényle ne doit avoir qu'une faible influence sur la valeur du couplage vicinal entre deux protons.

particulièrement fort du signal du méthyle (comparer au n°1) permet d'attribuer à cet oxyde de phosphine la géométrie 6A.



La position moyenne du signal du tertbutyle (comparée au n°2) indique pour cette configuration une contribution de la conformation 6C envisageable à priori,<sup>16</sup> mais désavantagée en raison des interactions entre le tertbutyle et le groupe phosphorylé.

Un raisonnement analogue, basé sur la valeur de  $x$  et sur les déplacements chimiques peut être employé dans le cas n°7. Pour ce dernier, le déplacement à champ fort de deux protons aromatiques est particulièrement remarquable. Il se retrouve dans le cas n°5. C'est une différence essentielle entre les spectres de ces composés et ceux de leur diastéréoisomères respectifs n°8 et n°4. La possibilité pour un phényle de se situer à proximité d'un groupe volumineux (P(O)(Ph)<sub>2</sub>) met en relief dans ce type de composé sa faible exigence stérique.

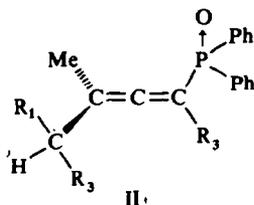
Le Tableau II indique les configurations relatives des diastéréoisomères\* du Tableau I, déterminées à l'aide du raisonnement précédemment développé.

\* Les diastéréoisomère provient de l'associations d'un carbone asymétrique 4 et du système allénique trisubstitué.

TABLEAU II

n°	Conformation prédominante	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
4	B	Me	Ph
5	C	Ph	Me
6	A	t-Bu	Me
7	A	t-Bu	Ph
8	B	Ph	t-Bu
9	A	t-Bu	OMe

L'équilibre conformationnel autour de la liaison 3-4, déterminé pour les composés I, ne semble pas affecté lorsque H<sub>A</sub> est remplacé par Me. En effet, une grande analogie de déplacements chimiques peut être remarquée entre les spectres de RMN des composés I et de leurs homologues II.



Le Tableau III met en évidence ces analogies (R<sub>3</sub> = Ph).

TABLEAU III

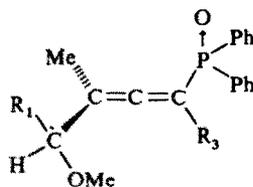
type de OPDA*	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	δR <sub>1</sub>	δR <sub>2</sub>	δH <sub>B</sub>	Remarques
I	Me	Ph	71.5	—	188	2H aromatiques à champ fort.
	Ph	Me	—	68.5	204	
II	Me	Ph	69	—	172	2H aromatiques à champ fort.
	Ph	Me	—	65	196	
I	t-Bu	OMe	47	154.5	192.5	
II	t-Bu	OMe	45.5	148	189	

\* OPDA: oxyde de phosphine diphenylé allenique

Ainsi, dans le cas des composés II, les déplacements chimiques seuls peuvent rendre compte de façon qualitative de l'équilibre conformationnel et permettre d'atteindre la configuration relative de ces composés par simple examen du spectre de RMN des deux diastéréoisomères. Il est à remarquer que la nature de R<sub>3</sub> ne modifie pas notablement la position des signaux de R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> (Tableau IV) et que, lorsque R<sub>3</sub> = H les deux oxydes de phosphine diastéréoisomères peuvent être obtenus par équilibration en milieu basique.<sup>12b</sup>

Les configurations relatives des composés de type II où R<sub>2</sub> = OMe sont particulière-

ment aisées à déterminer par cette analyse (Tableau IV). Comme le composé n°9 du Tableau I, ils adoptent tous la conformation préférentielle A.



Type II,  $R_2 = \text{OMe}$

La concordance de l'ensemble des résultats obtenus valide l'hypothèse primitive des seules conformations A, B, C envisagées.

TABLEAU IV

n°	$R_1$	$R_3$	$\delta R_1$	$\delta \text{OMe}$	$\delta H_{10r}^d$	configuration relative
1	Me	H <sup>b</sup>	66	170	221.5	homo-théo <sup>a</sup>
		H	50.5	186		homo-erythro
		Me	60	167	218.5	homo-thréo
		Me	42	186		homo-erythro
		Ph	64.5	166	218	homo-thréo
		Ph	41	189		homo-erythro
2	i-Pr	H	51	160	188	homo-thréo
		H	17	190		homo-erythro
		Me <sup>c</sup>	49.5	148	182	homo-thréo
		Me <sup>c</sup>	—	—		
		Ph	46	148	189	homo-thréo
		Ph	7.5	184		homo-erythro
3	t-Bu	H	51.5	159	182.5	homo-thréo
		H	44.5	182.5		homo-erythro
		Me <sup>c</sup>	51.5	148	182	homo-thréo
		Ph <sup>c</sup>	45.5	148		189

<sup>a</sup> Un oxyde de phosphine homothréo dérive d'un  $\alpha$  alcynol thréo.

<sup>b</sup> La configuration relative des alcynols transformables stéréospécifiquement en OPDA a été déterminée de façon indépendante.<sup>15</sup> Les deux méthodes donnent des résultats concordants.

<sup>c</sup> La formation de l' $\alpha$  alcynol correspondant est stéréospécifique. L'unique OPDA obtenu a été assimilé à un homothréo en raison de l'analogie déplacements chimiques de ses groupes de protons avec ceux de ce type.

<sup>d</sup> Pour chaque valeur de  $R_1$ , le déplacement chimique du proton tertiaire est invariable d'un isomère à l'autre. Ceci semble une preuve supplémentaire d'une identité de géométrie dans ces derniers.

Il ressort de cette étude que l'ordre de préséance des groupes s'éclipsant avec le système allénique est le suivant:

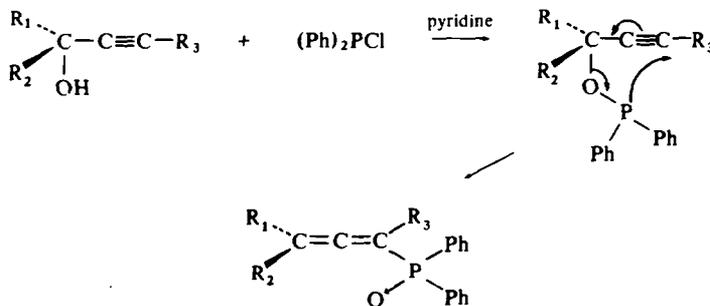


Ces résultats sont en accord avec les théories de Riddell.<sup>16</sup>

Ce classement semble aussi valable pour les aldéhydes: le couplage  $J_{\text{HH}} = 3.5$  Hz observé pour le phényl t-Butyl acétaldéhyde indique une forte proportion (54%) de conformation où le phényle éclipse le carbonyle.\* Par contre ils diffèrent de ceux obtenus par Karabatsos lors de l'analyse conformationnelle des aldéhydes, en particulier en ce qui concerne le comportement du groupe méthoxy.

Cette différence pourrait provenir de la répulsion entre les orbitales du système allénique et les doublets p de l'oxygène du groupe méthoxy.

Les résultats acquis peuvent être utilisés pour la détermination de la configuration relative d' $\alpha$  alcynols diastéréoisomères du fait de la stéréospécificité de la transformation de ces derniers en oxyde de phosphine diphenylés alléniques.<sup>17</sup>



L'étude de systèmes comportant en 4, d'autres hétéroatomes et en 2 d'autres groupes alkyle est poursuivie.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Synthese d'aldéhydes $\alpha$ disubstitués

Les di-terbutyl et t-Butyl méthyl acétaldéhydes ont été synthétisés d'après les données de la littérature.<sup>18</sup> t-Butyl méthyl acétaldéhyde:  $Eb_{17} = 49^\circ$ . Rdt: 8% à partir de la pinacolone (4 étapes). RMN  $\delta_{t-Bu} = 61$  Hz (9H),  $\delta_{Me} = 55$  Hz (3H),  $\delta_{H_{ter}} = 124$  Hz (1H),  $\delta_{H_{CHO}} = 581$  Hz (1H)  $J_{\text{HH}} = 3$  Hz.

t-Butyl phényl acétaldéhyde: cet aldéhyde est synthétisé en 4 étapes à partir de la pinacolone:

- Le PhLi condensé sur la pinacolone conduit au phényl-2 diméthyl-3,3 butanol-2  $Eb_{15} : 115^\circ$ . Rdt: 90%.
- La déshydratation de cet alcool effectuée dans le benzène par de *p*-TsOH à raison de 5 g par mole et distillation azeotropique conduit à un mélange d'éthyléniques avec un rendement de 61%, constitué de: 73% de diméthyl-3,3 phényl-2 butène (RMN  $\delta_{t-Bu} : 66$  Hz (9H),  $\delta_{H_{cis}/Ph} : 308$  Hz (1H),  $\delta_{H_{trans}/Ph} : 286$  Hz (1H),  $J_{\text{Hgem}} : 1.5$  Hz,  $\delta_{H_{Ar}} : MC$  à 425 Hz (5H)) et de 27% de diméthyl-2,3 phényl-3-butène (RMN  $\delta_{(Me)_2-C} :$

Ph

82 Hz (6H),  $\delta_{Me-C} : 89$  Hz (3H),  $\delta_{CH_2} : 2$  massif à 298 Hz (1H), 291 Hz (1H),  $\delta_{H_{Ar}} = MC$  à 425 Hz (5H)).

Le diméthyl-3,3 phényl-2 butène est séparé de son isomère par chromatographie sur alumine Merk standardisée (éluant pentane).

- Le diméthyl-3,3-phényl-2 butène est transformé quantitativement en époxyde.<sup>19</sup> L'époxyde brut

\* Cette conformation doit être responsable de la formation prépondérante de l'alcynol thréo lors de la condensation avec le magnésien du phényl acétylène.

obtenu est transposé en phényl *tert*-butyl acétaldéhyde dans le benzène en présence de  $\text{BF}_3$  étherate<sup>20</sup> avec un rendement de 84%. Rendement global: 33% à partir de la pinacolone. RMN  $\delta$ -Bu: 61 Hz (9H),  $\delta\text{H}_{\text{ter}}$ : 197 Hz (1H),  $\delta\text{H}_{\text{CHO}}$ : 598 Hz (1H),  $J_{\text{HH}}$ : 3.5 Hz,  $\delta\text{H}_{\text{Ar}}$  MC à 436 Hz.

#### Syntheses d' $\alpha$ -alcynols

Mode opératoire général: 0.02 mole de dérivé carbonylé en solution dans 5 ml de THF anhydre est additionné à 40 ml d'une solution normale dans le THF d'organomagnésien du phényl acétylène. La réaction est effectuée entre 20° et 25°; le temps de réaction variant de 1/2 hr à 2 hr. Les alcynols sont purifiés par chromatographie sur colonne d'alumine Merk standardisée, éluant: EtOAc-hexane 10-90. Les rendements en  $\alpha$  alcynols purifiés sont de l'ordre de 60 à 80%.

Dans tous les cas, les  $\alpha$  alcynols diastéréoisomères ont été séparés par chromatographie sur couche mince préparative, support Kieselgel  $\text{PF}_{254+366}$  Merk, éluant EtOAc-hexane 5-95; selon les cas, plusieurs éluations sont nécessaires.

Les spectres moléculaires IR et RMN sont en accord avec la structure.\* Les dérivés carbonylés et les  $\alpha$  alcynols méthoxylés seront décrits dans une publication à paraître au Bulletin de la Société Chimique de France.

Oxydes de phosphine diphenylés alléniques. Ils sont obtenus selon le mode opératoire décrit;<sup>21</sup> la transposition du diphenyl phosphite intermédiaire étant réalisée à 60°. Rdt: 50 à 70%. Les oxydes de phosphine peuvent être purifiés par chromatographie sur couche mince, préparative de silice, éluant  $\text{CHCl}_3$ -MeOH 98-2. La récupération doit être effectuée au soxhlet.

Les spectres IR et RMN des oxydes de phosphine diphenylés alléniques sont en accord avec les structures attendues.

Les micro-analyses de ces produits sont toujours entachées d'erreur, ceci est vraisemblablement dû à de petites quantités de  $(\text{Ph})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ . Ce fait est mis en évidence dans le spectre de RMN où l'intégration des protons aromatiques est souvent excédentaire de 2 à 3%.

Pour cette raison, ces composés se présentent fréquemment à l'état surfondu. Certains peuvent être cristallisés selon les cas dans le tétrachlorure de carbone un mélange de  $\text{CHCl}_3$ -cyclohexane, ou l'éther. Ci-dessous sont indiqués les points de fusion de quelques composés des Tableau I et IV.

Tableau I n° 2, F = 198° ( $\text{CCl}_4$ ), n° 3, F = 149° ( $\text{CHCl}_3$ , cyclohexane), n° 5, F = 128° (Ether), n° 6, F = 152° (ether), n° 7, F = 184° ( $\text{CHCl}_3$ , cyclohexane), n° 8, F = 155° ( $\text{CCl}_4$ ), n° 9, F = 159° (ether).

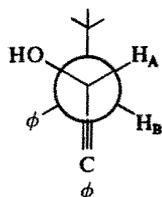
\* Les spectres de RMN des diphenyl-1,4-diméthyl-5,5 hexyne-1 ol-3 sont particulièrement intéressants, car ils permettent d'en déduire leurs configurations relatives, en accord par ailleurs avec les résultats de l'analyse conformationnelle des oxydes de phosphine qui leur correspondent: l'isomère majoritaire (72% du mélange des deux alcools) et l'isomère minoritaire présentent les spectres de RMN suivants: isomère majoritaire,  $\delta$ -Bu = 65 Hz (9H),  $\delta\text{CH}_{\text{ter}}$  = 165 Hz (1H),  $\delta\text{CH}$  = 309 Hz (1H),  $J_{\text{HH}}$  = 4.8 Hz,



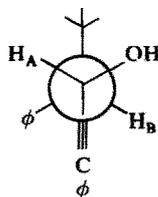
$\delta\text{H}_{\text{arom.}}$  = MC à 438 Hz,  $J_{\text{H-OH}}$  = 0.6 Hz DMSO- $d_6$ .

isomère minoritaire,  $\delta$ -Bu = 65.5 Hz (9H),  $\delta\text{CH}_{\text{ter}}$  = 175 Hz (1H),  $\delta\text{CO-OH}$  = 305 Hz (1H),  $J_{\text{H}_A\text{H}_B}$ : 5.7 Hz,  $\delta\text{H}_{\text{arom.}}$ : 440 Hz (5H).

Ces faits sont compatibles avec la configuration thréo pour l'isomère majoritaire et érythro pour l'isomère minoritaire dans les conformations préférentielles représentées ci-dessous en projection de Newmann:



I majoritaire



I minoritaire

TABLEAU IV

n° 1	R <sub>3</sub> = Ph	mélange homothréo + homoérythro	F: 115° ± 2°
n° 2	R <sub>3</sub> = H	mélange homothréo + homoérythro	F: 80° ± 2°
	R <sub>3</sub> = Me	mélange homothréo + homoérythro	F: 96°
	R <sub>3</sub> = Ph	mélange homothréo + homoérythro	F: 130° ± 2°
n° 3	R <sub>3</sub> = Me	mélange homothréo + homoérythro	F: 100–101°
	R <sub>3</sub> = Ph	mélange homothréo + homoérythro	F: 160–161°

Tous ces produits ont été recristallisés dans un mélange éther-pentane.

## BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup> G. J. Karabatsos et D. J. Fenoglio, *Topics in Stereochemistry* E. L. Eliel et N. L. Allinger, editors. Wiley Interscience, Vol. 5 167 (1970)
- <sup>2</sup> A. A. Bothnerby, C. Naar-Colin et H. Gunther, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2748 (1962)
- <sup>3</sup> G. Descotes, Y. Bahurel, M. Bourillot, G. Pigeon et R. Rostaing, *Bull. Soc. Chim.* 282 (1970)
- <sup>4</sup> G. J. Karabatsos et N. Hsi, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2864 (1965)
- <sup>5</sup> G. J. Karabatsos, G. C. Sonnichsen, N. Hsi et D. J. Fenoglio, *Ibid.*, **89**, 5067 (1967)
- <sup>6</sup> G. J. Karabatsos et S. S. Laude, *Tetrahedron* **24**, 3907 (1968)
- <sup>7</sup> G. J. Karabatsos et R. A. Taller, *Ibid.* **24**, 3347 (1968)
- <sup>8</sup> G. J. Karabatsos et C. E. Osborne, *Ibid.* **24**, 3361 (1968)
- <sup>9</sup> M. L. Martin, R. Mantione et G. J. Martin, *Tetrahedron Letters* 3185 (1965)
- <sup>10</sup> A. P. Boiselle et N. A. Meinhardt, *J. Org. Chem.* **27**, 1828 (1962)
- <sup>11</sup> C. E. Johnson et F. Bovey, *J. Chem. Phys.* **29**, 1012 (1958)
- <sup>12</sup> <sup>a</sup> A. Sevin et W. Chodkiewicz, *Tetrahedron Letters*, 2975 (1967); <sup>b</sup> J. P. Battioni, W. Chodkiewicz et P. Cadiot, *C.R. Acad. Sci. Paris* **264**, 991 (1967); <sup>c</sup> W. Chodkiewicz, M. L. Capmau et S. Boizard-Gerde, *C.R.* **267**, 911 (1968)
- <sup>13</sup> G. Lowe, *Chem. Comm.* 411 (1965)
- <sup>14</sup> C. Derango, G. Tsoucaris et Ch. Zelwer, *Acta Cryst.*
- <sup>15</sup> D. Dron, M. L. Capmau et Chodkiewicz, *C.R. Acad. Sci.* **264**, 1883 (1967)
- <sup>16</sup> F. G. Riddle, M. J. T. Robinson, *Tetrahedron* **27**, 4163 (1971)
- <sup>17</sup> P. Cadiot, W. Chodkiewicz, B. Borecka, C. Charrier et M. P. Simonnin, *Composés Organiques du Phosphore*, p. 99. Editions du Centre National de la Recherche Scientifique (1966)
- <sup>18</sup> Melvin, S. Newman, A. Arkell et Tadamiichi Fukunaga, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 2498 (1960)
- <sup>19</sup> M. Vilkas, *Bull. Soc. Chim.* 1401 (1959)
- <sup>20</sup> R. E. Irelands et L. N. Mander, *J. Am. Chem. Soc.* 689 (1967)
- <sup>21</sup> A. Sevin et W. Chodkiewicz, *Bull. Soc. Chim.* 4016 (1969)