

## REACTIONS ACIDO-CATALYSEES—VI

### ACTION DE L'ACIDE FLUORHYDRIQUE DEUTERIE SUR QUELQUES OLEFINES STÉROÏDIQUES

J. BARBIER, C. BERRIER,\* J. C. JACQUESY et R. JACQUESY  
Groupe d'étude sur la catalyse en Chimie Organique, Faculté des Sciences,  
86022 Poitiers, France

(Received in France 21 November 1972, Received in the UK for publication 6 December 1972)

**Résumé**—L'utilisation de FD anhydre a permis de montrer l'intervention d'intermédiaires oléfiniques lors de l'isomérisation et du réarrangement spinal des oléfines stéroïdiques. La stéréochimie *cis* de l'addition et de l'élimination a été démontrée dans un cas particulier.

**Abstract**—Use of anhydrous DF shows that isomerisation and backbone rearrangements proceed through olefinic intermediates. For a particular case, the *cis* stereochemistry of addition and elimination was demonstrated.

La très récente publication<sup>1,2</sup> de travaux concernant les isomérisations spinales induites par D<sup>+</sup> nous amènent à publier les résultats que nous avons acquis dans ce domaine.

La réaction de l'acide fluorhydrique anhydre sur le diacétate de Westphalen 1 conduit avec un rendement d'environ 25% au produit d'addition 2 dont la structure a été déterminée par voie chimique et spectroscopique.<sup>3</sup> La réaction d'addition apparaît donc formellement comme étant stéréospécifique et *trans* alors que l'addition de FH sur le cholestérol était stéréospécifique et *cis*.<sup>4</sup> Cette divergence dans la stéréochimie d'addition nous a amené à penser à un éventuel équilibre dans le milieu des oléfines Δ 9-10 1 et Δ 9-11 3. On sait en effet<sup>5</sup> que l'oléfine 3 est le produit thermodynamique de l'isomérisation de 1.

De fait, en présence de HF, l'isomère 3 conduit au composé d'addition 2 avec un excellent rendement (> 60%).

#### Mise en évidence de l'isomérisation 1 ⇌ 3

Lorsque l'on additionne HF sur une grande quantité d'oléfine 1, on peut isoler, par chromatographie sur gel de silice, une fraction huileuse de polarité intermédiaire entre celle de 1 et celle de 2. Cette fraction, après plusieurs chromatographies suivies de recristallisations fractionnées, livre l'oléfine 3. Aucune autre oléfine n'a pu être mise en évidence.

Inversement, lorsque la réaction est effectuée sur l'oléfine 3, on observe la formation de traces

de 1 (détectées par chromatographie sur couche mince des eaux mères de cristallisation du diacétate fluoré 2 formé majoritairement).

L'équilibre 1 ⇌ 3 existe bien dans le milieu réactionnel et semble nettement déplacé en faveur de 3.

Le problème était alors de déterminer s'il s'agissait d'un prééquilibre rapide du type de celui mis en évidence par G. Ourisson *et al* dans le cas de l'acétate d'euphol.<sup>6</sup>

C'est le mécanisme de la réaction complexe de l'acide fluorhydrique sur ces oléfines que nous avons voulu étudier en utilisant FD anhydre. Le dosage par spectroscopie IR<sup>7</sup> de l'acide utilisé indique qu'il contient environ 20% de FH.

#### Etude de spectrométrie de masse

Le spectre du diacétate 1 récupéré après réaction de 1 avec FD est identique à celui du produit de départ. On n'observe aucune trace d'incorporation de deutérium, à la précision des mesures près (< 2%).

Par contre le dérivé fluoré 2 obtenu dans cette même réaction a incorporé jusqu'à 3 atomes de deutérium (Tableau 1).

Les valeurs sont données à ± 2.5%.

Le diacétate de Westphalen 1 *d*<sub>1</sub> subit dans le milieu une première protonation 10β conduisant à un carbocation qui peut lui-même évoluer de plusieurs manières: déprotonation vers 10 ou vers 11, ou fluoration. Le Schéma 1 rassemble tous les intermédiaires pouvant raisonnablement se former dans cette réaction compétitive d'isomérisation et d'addition.

L'absence de 1 *d*<sub>1</sub> et 1 *d*<sub>2</sub> dans le diacétate récupéré montre que les transformations A *d*<sub>1</sub> en 1

\* Ce travail fait partie de la thèse d'Etat de C. Bernier.

<sup>7</sup> FD anhydre a été préparé et dosé au Laboratoire de Spectroscopie infra-rouge du Docteur Huong, Faculté des Sciences de Bordeaux, 33 Talence.

Tableau 1 Distribution du deutérium dans M-AcOH de 2  $d_1$ .

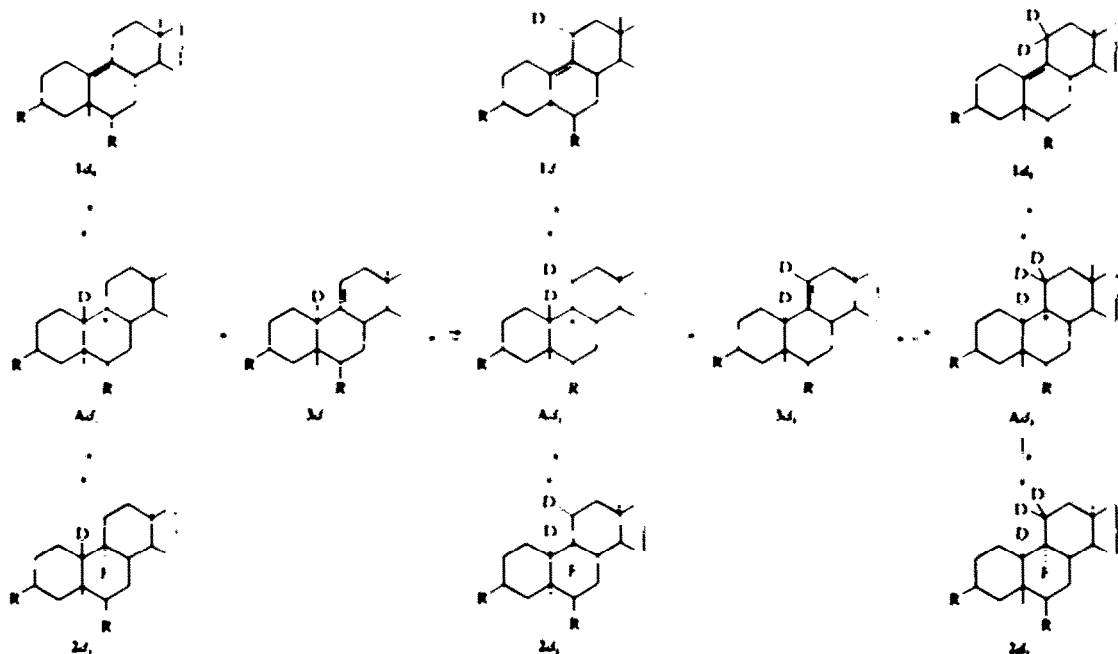
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$
1 + FD → 2	23,5	42	28,5	6
3 + FD → 2	17	67	16	0

$d_1$  et A  $d_1$  en 1  $d_1$  ne sont pas des processus favorables et donc que la vitesse de déprotonation vers la position 10 des carbocations A est faible, en

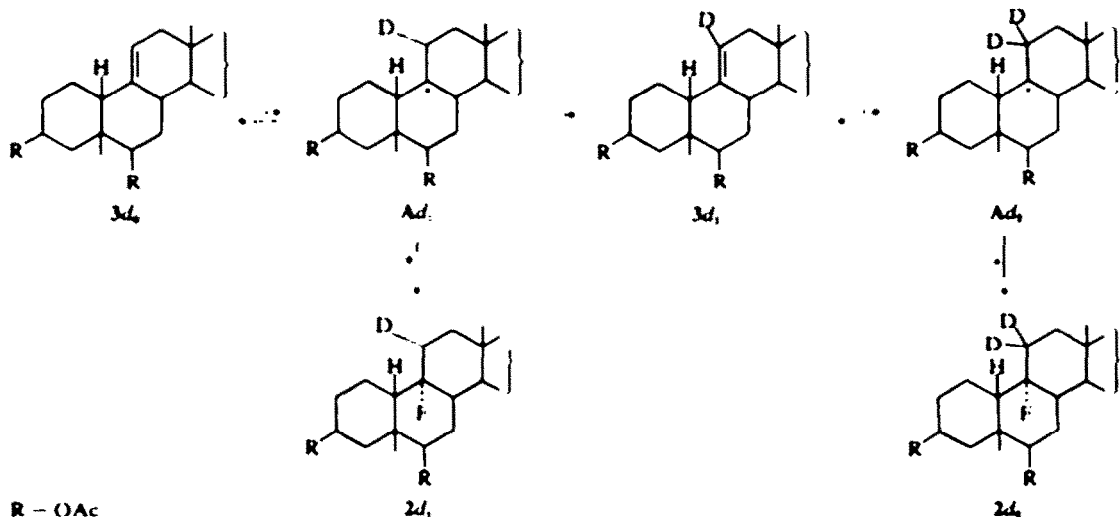
particulier par rapport à la déprotonation vers la position 11 ce qui explique la proportion importante de 2  $d_2$  et de 2  $d_3$  (Tableau 1).

Un schéma du même type peut être construit pour l'évolution de l'oléfine 3 (Schéma 2). En admettant que l'évolution des ions A vers 1 soit vraiment défavorisée, on obtient le Schéma 2, très simple, qui prévoit la formation de 2  $d_1$  et 2  $d_2$ , à l'exclusion de 2  $d_3$ ; c'est bien ce que l'analyse de la distribution du deutérium (Tableau 1) confirme.

L'examen comparé des schémas montre que le



R - OAc

SCHEMA 1. Evolution des divers intermédiaires formés dans la réaction 1 $d_1$  + FD

R - OAc

SCHEMA 2. Evolution des divers intermédiaires formés dans la réaction 3 $d_1$  + FD

rapport  $d_2/d_1$  dans le composé 2 provenant de 1 (Schéma 1) devrait être égal au rapport  $d_2/d_1$  dans le composé 2 provenant de 3 (Schéma 2); c'est bien ce que l'on observe puisque l'on obtient 0.21 dans le premier cas et 0.24 dans le second.

De plus, si nos hypothèses sont exactes, la position des atomes de deutérium dans 2  $d_2$  est différente selon que le précurseur est 1 ou 3. Nous avons alors étudié la distribution du deutérium (Tableau 2) dans quelques pics importants\* du spectre de 2  $d_2$ . Comparons les résultats obtenus pour les ions *a* (M-AcOH) et *b* (M-AcOH-HF) d'une part et *c* (M-2AcOH) et *d* (M-2AcOH-HF) d'autre part. Comme l'ion *a* donne l'ion *b* par perte d'une molécule d'acide fluorhydrique, l'ion *c* conduit à l'ion *d* par perte de HF. La méthode de calcul est détaillée dans la partie expérimentale et les résultats réunis dans le Tableau 3.

Tableau 2. Distribution du deutérium dans les *a*, *b*, *c* et *d* de 2  $d_2$ .

Ion Considéré	Substrat de départ	$d_0$	$d_1$	$d_2$	$d_3$
<i>a</i>	1	23.5	42	28.5	6
	3	17	67	16	0
<i>b</i>	1	32	48	17	3
	3	42	55	3	0
<i>c</i>	1	25	46	27	2
	3	19	74	7	0
<i>d</i>	1	34	43.5	21.5	1
	3	33.5	59	7.5	

*a m c* - M-AcOH  
*b m c* - M-AcOH-HF  
*c m c* - M-2AcOH  
*d m c* - M-2AcOH-HF

Tableau 3. Taux de Transformation de  $d_1$  lors de l'élimination en MS de HF (ou DF)

	$d_1 \rightarrow d_2$	$d_1 \rightarrow d_3$	$d_1 \rightarrow d_0$
<i>a</i> + <i>b</i>	1 • FD	50% (1)	20%
	3 • FD		37.5%
<i>c</i> + <i>d</i>	1 • FD	50%	20%
	3 • FD		20%

\* 1/2 de la 1ère espèce se transformant en la seconde

Considérons le taux de transformation de  $d_1$  en  $d_2$  lorsque l'on passe de l'ion *a* à l'ion *b*. lorsque le diacétate 1 est le produit de départ, 50% environ de  $d_1$  se transforme en  $d_2$ . Lorsque le di-

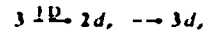
acétate 3 est le produit de départ, le taux de transformation de  $d_1$  en  $d_2$  passe à 80%. Il est donc évident que les diacétates fluorés 2  $d_2$  sont différents. Nous avons une confirmation de ce fait en comparant les taux de transformation de  $d_1$  en  $d_2$  lorsque l'on passe de l'ion *c* à l'ion *d*: dans le premier cas (produit de départ 1), le taux est d'environ 25% et devient pratiquement nul dans le second cas (produit de départ 3).

Tous les résultats obtenus sont donc cohérents et confirment les schémas proposés.

#### Élimination chimique de FH (ou FD) à partir de 2 $d_2$

Cette élimination est effectuée soit par  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  dans le benzène anhydre à température ordinaire, soit par la potasse au reflux de l'éthylène-glycol. Dans les 2 cas, le produit obtenu très majoritairement\* (> 85%) est le diacétate 3.

La réaction est effectuée sur le diacétate fluoré 2  $d_2$  provenant de l'addition de FD sur le diacétate 3 suivant le schéma.



Quelque soit le mode d'élimination, milieu alcalin ou acide de Lewis, le spectre de masse de 3  $d_1$  est le même du point de vue de la distribution en deutérium. La détermination a été effectuée sur 3 pics différents: les ions *m/e* 426 (M-AcOH), *m/e* 366 (M-2AcOH) et 351 (M-2AcOH-Me).

Le Tableau 4 donne les résultats obtenus et permet de comparer la distribution isotopique dans 3  $d_1$  et dans son précurseur 2  $d_2$ . Il apparaît clairement que tout le  $d_1$  contenu dans 2  $d_2$  se retrouve après deshydrofluoruration sous forme de  $d_1$  dans 3  $d_1$ . Or ces taux sont respectivement de 16% et de 15%.

Donc, tout le  $d_1$  contenu dans 2  $d_2$  s'est transformé en  $d_0$  de 3  $d_1$ . En d'autres termes, et quelque soit la stéréochimie de l'addition de FD, l'élimination et l'addition ont la même stéréochimie.

De plus, si la structure du composé 2  $d_2$  provenant de 3 l'action de l'acide fluorhydrique deutérié sur l'oléfine est bien celle indiquée Schéma 2, le produit d'élimination 3  $d_1$  ne contient (Tableau 4) que 0.85 proton vinylique. Un dosage en RMN du proton (référence interne 3 aH et 6aH) indique effectivement 0.8 ± 0.05 proton vinylique (moyenne de 3 mesures).

Tableau 4. Comparaison des distributions isotopiques de 2  $d_2$  (de 3) et de 3  $d_1$ .

	$d_0$	$d_1$	$d_2$
2 $d_2$ (provenant de 3)	17	67	16
3 $d_1$	85	15	0

\* L'ion moléculaire lui-même est absent des spectres et l'ion de masse la plus élevée est l'ion *a*

Il nous restait donc à examiner l'étape de fluoration correspondant à la transformation de A  $d_2$  en 2  $d_2$ , et l'étape inverse de solvolysé.

#### Etude de l'étape de fluoration

Les résultats de l'addition de FD (Tableau 1, Schéma 1) sur le diacétate de Westphalen montrent qu'environ 50% de 2 se forme directement à partir de 1 et que l'addition est alors stéréospécifique et *trans*.

Qu'en est-il lorsqu'elle a lieu sur l'isomère  $\Delta$  9-11 3? Nous avons comparé les spectres de RMN du fluor de 2  $d_0$  et de 2  $d_2$ , en choisissant le composé formé à partir de l'oléfine 3 et qui contient 67% de  $d_1$  (Tableau 1). Les deux spectres sont pratiquement identiques ( $J = 90$  Hz) indiquant clairement que tous les couplages entre l'atome de fluor axial et les atomes d'hydrogène axiaux ont été conservés et que l'atome de deutérium incorporé est donc équatorial, c'est-à-dire 11a. L'addition de FD sur l'isomère 3 est donc bien stéréospécifique et *cis* comme sur le cholestérol.<sup>1</sup>

Par voie de conséquence, l'élimination chimique conduisant au  $\Delta$  9-11 est, elle aussi, stéréospécifique et *cis* ce qui est un résultat tout à fait inattendu.<sup>2</sup>

#### Etude de l'étape de solvolysé

Le diacétate fluoré 2  $d_0$  replacé dans les conditions réactionnelles fournit moins de 1% d'oléfine 1, environ 10% d'oléfine 3, 62% de 2 et environ 25% de produits totalement réarrangés.<sup>3</sup>

Le diacétate fluoré 2  $d_2$ , provenant de la réaction de l'acide fluorhydrique deutéré sur l'oléfine 1 et contenant en moyenne  $1.08 \pm 0.02$  atomes de deutérium, est traité dans les conditions habituelles par HF anhydre. Le diacétate fluoré récupéré après réaction ne possède plus que  $1.02 \pm 0.03$  atome de deutérium.

Ceci est en accord avec les résultats antérieurs<sup>4</sup> indiquant que la solvolysé des fluorures est un processus plus lent que la protonation des oléfines dans HF.

On n'observe qu'une très légère élimination vers la position 10 puisque le taux de  $d_0$  n'augmente que de 4% environ.

#### Cas du cholestérol

Il était admis<sup>5</sup> qu'après la protonation initiale de l'oléfine stéroïdique, le carbocation forme n'évoluait que par des transferts successifs d'hydrures ou de méthyles et non par un mécanisme par protonation-déprotonation.

Nous venons de démontrer dans le cas des oléfines 1 et 3 qu'il n'en était rien. Il était donc important de vérifier la généralité du schéma proposé sur un substrat déjà étudié.<sup>6,7,11</sup>

L'addition de FD sur le cholestérol 4 conduit au dérivé fluoré 5 contenant  $59.3\%$  de  $d_1$  et  $13.5.2\%$  de  $d_2$  (analyse effectuée sur l'ion moléculaire). Ce taux ne varie pas après traitement alcalin de 5

$d_2$ , qui ne contenait donc pas de groupe hydroxyle OD.

Une étude antérieure<sup>9</sup> où un mélange FH/FD ne contenant que 30% de FD avait été utilisé n'avait pas permis de mettre en évidence l'incorporation de 2 atomes de deutérium et donc l'équilibre entre ions carbeniums et oléfines.

On peut noter que les 2 atomes de deutérium incorporés dans 5 sont nécessairement en position 6 car nous avons vérifié que l'alcool allylique 6 réagit presque instantanément dans HF anhydre pour conduire exclusivement à des hydrocarbures non polaires.

On vérifie enfin que, comme dans le cas précédent, la stéréochimie de la déprotonation dans HF anhydre est différente de la stéréochimie de la protonation puisque l'on observe la formation de composés  $d_2$  (ou  $d_3$ ).

#### Etude des dérivés de réarrangement spinal

Un des produits de réarrangement les plus importants obtenu à partir de 1 est le diacétate fluoré précurseur de 7.<sup>3</sup> La spectrométrie de masse indique, lorsque la réaction est effectuée avec FD, un pic moléculaire pour 7  $d_2$  dans lequel x est compris entre 3 et 19 (maximum à  $d_9$ ). Elle correspond à une incorporation moyenne d'environ 8.5 atomes de deutérium dans la molécule. La perte de la chaîne latérale 11 conduit à un ion dans lequel x est compris entre 0 et 9 et correspondant à une incorporation moyenne d'environ 3.9 atomes de deutérium.

De même l'alcool 8  $d_2$  obtenu par action de FD sur le cholestérol présente en spectrométrie de masse un pic moléculaire dans lequel x est compris entre 3 et 16 et les ions correspondant à la perte de la chaîne latérale de 0 à 11 atomes de deutérium.

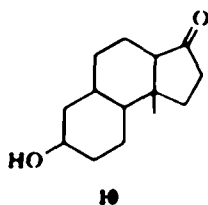
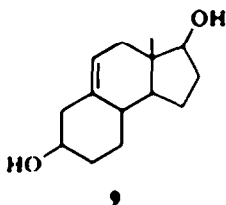
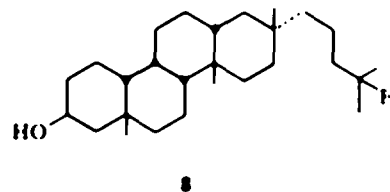
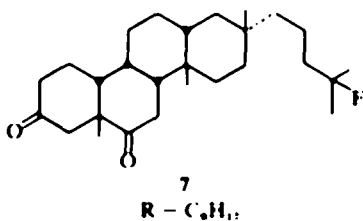
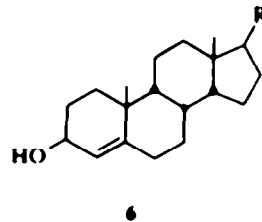
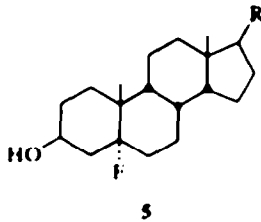
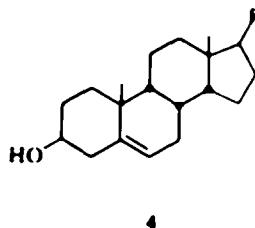
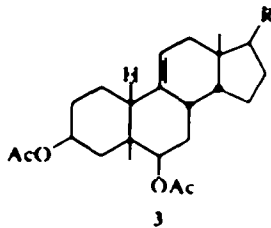
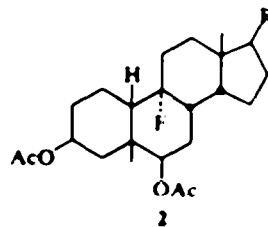
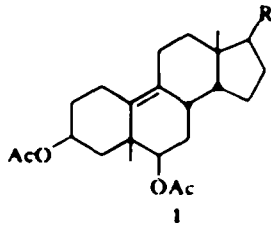
#### CONCLUSIONS

Cette étude a permis de montrer que

(1) Dans HF anhydre, comme dans les milieux ne possédant pas de nucléophiles, les isomérisations et les réarrangements spinaux précèdent par l'intermédiaire d'équilibres ions carbeniums  $\rightleftharpoons$  oléfines. Ces équilibres sont en général rapides puisqu'on n'isole que rarement des oléfines intermédiaires.<sup>3</sup>

(2) Les équilibres entre ions carbeniums d'une part et entre ions carbeniums et oléfines d'autre part sont thermodynamiquement contrôlés. Formation préférentielle de l'oléfine  $\Delta$  9-11, la plus stable, formation de composés totalement réarrangés possédant un enchaînement polycyclique *trans-anti-trans-anti* tels que 7 et 8 dans lesquels la tension due au système *trans* hydrindane a disparu.

Un tel contrôle thermodynamique explique peut-être que dans certains cas particuliers<sup>9</sup> (pour lesquels le produit de transposition spinale est une cétone 10 et non un dérivé fluoré) on n'observe pas d'incorporation multiple de deutérium, le ré-



arrangement spinal étant plus rapide que la déprotonation des ions carbéniums. G. Ourisson *et al'* ont d'ailleurs montré qu'un certain pourcentage d'isomérisation spinale se fait directement par migration 1,2 d'ions hydrures et/ou de groupes méthyles.

(3) Au niveau des produits d'addition, le problème est plus complexe. Il semble que l'on obtienne en général un dérivé fluoré stable, mais le fait que la solvolysé soit très lente par rapport à l'addition

elle-même ne permet pas de parler de contrôle thermodynamique. Il semblerait que, comme nous l'avions antérieurement postulé,<sup>9</sup> l'état de transition de l'étape de fluoration soit plus proche du produit final que de l'ion carbénium.

Ceci expliquerait que l'addition de HF sur l'oléfine Δ 9-10 soit *trans* alors qu'elle est très généralement stéréospécifique et *cis* en l'absence de contraintes (Cholestérol, oléfine Δ 9-11).

(4) L'élimination de type E1cb (KOH/éthylène-glycol) ou E1(BF<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>O/Benzène) est généralement stéréospécifique et *cis* à plus de 80%. La déprotonation dans le milieu réactionnel fait intervenir l'hydrogène 11β axial au moins à 15% (taux de 2 d<sub>2</sub> provenant de 3).

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de masse ont été pris sur un spectromètre de masse Thomson THN 206, en introduction directe.

à 70 eV et avec une température de source située entre 150 et 180°C

#### Préparation de DF anhydre

DF anhydre est obtenu par décomposition thermique de KDF;

KDF, est préparé de la façon suivante. KHF, (190 g) est dissout à chaud dans l'eau lourde (400 ml) dans un réacteur en cuivre. Après refroidissement de la solution, l'eau est évaporée sous vide à température ambiante. Le précipité est à nouveau dissout dans l'eau lourde (200 ml). Après évaporation de toute l'eau sous vide, le réacteur est adapté sur une rampe à vide équipée d'une sortie permettant la condensation de DF anhydre. La décomposition de KDF, a lieu aux environs de 300°C. FD obtenu est dosé par spectrométrie IR.

#### Réaction du stéroïde dans DF anhydre

Le stéroïde (0.025 mole) dissout dans  $\text{CDCl}_3$  (25 ml) est placé dans un réacteur en téflon étanche. DF anhydre (1 mole) est condensé dans le réacteur. La solution est agitée magnétiquement pendant 75 min à 60°C.

#### Réaction du stéroïde dans HF anhydre

Une solution de stéroïde (0.025 moles) dans  $\text{CHCl}_3$  (15 ml) est ajoutée à un mélange HF (1 mole)- $\text{CHCl}_3$

(10 ml), préalablement préparé dans un flacon en polyéthylène. La solution est agitée magnétiquement pendant 75 min à -60°C.

#### Séparation des produits obtenus

Les bruts réactionnels, sont jetés sur une solution saturée de  $\text{NaHCO}_3$ , puis extraits de la façon habituelle.

Séparation des produits obtenus dans la réaction de l'acide fluorhydrique (HF ou DF) sur l'oléfine 3. Les bruts réactionnels sont chromatographiés sur gel de silice. Les éluants utilisés sont des solutions d'éther dans l'éther de pétrole. Le mélange 5-95 élué une fraction huileuse non étudiée (7%). Le mélange 15-85 élué 1 (8%). Le mélange 18-82 élué 3 (10%) puis 2 (25%). (F = 155°C  $\alpha_D = 8.5'$ ) Le mélange 22-78 élué une fraction huileuse (50%), contenant un mélange complexe de dicatètes.

La fraction huileuse est hydrolysée par la potasse méthanolique (20%) dans le benzène. Les diols obtenus sont oxydés selon Jones. Le brut d'oxydation est chromatographié sur gel de silice. Le mélange éther-éther de

pétrole (30-70) élué entre autres la dicétone 7 (F = 154°C  $\alpha_D = +34.5'$ )

Séparation des produits obtenus dans la réaction de l'acide fluorhydrique sur l'oléfine 3. Comme précédemment le brut est chromatographié sur gel de silice. Les mêmes éluants permettent d'isoler 1 (1%), 3 (10%), 2 (62%), puis les produits de réarrangement (25%).

Séparation des produits obtenus dans la réaction 4 + DF. Une chromatographie sur gel de silice du mélange réactionnel permet de séparer dans l'ordre, les produits réarrangés dont 8, puis 5.

#### Dosage en spectrométrie de masse

(a) La distribution isotopique dans un pic donné est calculée de la manière habituelle en tenant compte de la correction en isotopes naturels ( $^{13}\text{C}$ , D et O) et après avoir vérifié l'absence de pics  $M+1$  et  $M+2$  due à des réactions ions-molécules dans le spectromètre.

(b) La teneur moyenne en deutérium est calculée pour un pic  $\text{C}_x\text{H}_y$ , selon la formule

$$\frac{\sum n (\%d_n)}{100}$$

(c) Un exemple de calcul du taux de transformation de  $d_1$  (Tableau 3) est donné ci-dessous.

Ion a	Ion b
HF	3b
3a 6%	3%
DF	2b 6-3 = 3%
HF	2b 17-3 = 14%
2a 28.5%	} 2b total = 17%
DF	1b 28.5-14 = 14.5%
HF	1b 48-14.5 = 33.5%
1a 42%	} 1b total = 48%
DF	0b 42-33.5 = 8.5%

Remerciements - Nous tenons à remercier très vivement Monsieur le Docteur P. V. Huong pour nous avoir accueillis à plusieurs reprises dans son Laboratoire et Monsieur J. C. Cornut pour l'aide et les conseils fournis à l'un d'entre nous (C. B.) lors des expériences effectuées avec FD au Laboratoire de spectroscopie infra-rouge de Talence. Nous remercions également Monsieur le Professeur E. J. Vincent, Université de Provence, Marseille pour la prise des spectres de RMN du fluor sur un appareil Varian XL 100.

#### BIBLIOGRAPHIE

- Y. Nakatani, G. Ponsinet, G. Wolff, J. L. Zundel et G. Ounisson, *Tetrahedron* 28, 4249 (1972)  
 M. M. Janot, F. Frappier, J. Thierry, G. Lukacs, F. X. Jarreau et R. Goutarel, *Tetrahedron Letters* 3499 (1972)  
 C. Berner, J. C. Jacquesy et R. Jacquesy, *Tetrahedron Letters* 4567 (1971), C. Berner, Thèse de 3ème Cycle Poitiers (1971)

- <sup>1</sup>J. C. Jacquesy, R. Jacquesy et J. Levisalles, *Bull. Soc. Chim.* 1649 (1967)
- <sup>2</sup>A. Ambles et R. Jacquesy, *Bull. Soc. Chim.* 804 (1972), J. P. Berthelot et J. Levisalles, *Ibid.* 1888 (1971)
- <sup>3</sup>H. Aepli, C. A. Grob et H. Schumacher, *Helv. Chim. Acta* 41, 781 (1958)
- <sup>4</sup>J. Burdon, T. M. Hodgins, R. Stephens et J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc. C* 2382 (1965), Y. Gounelle, J. Jullien et C. Minot, *Bull. Soc. Chim.* 2761 (1972)
- <sup>5</sup>J. C. Jacquesy, R. Jacquesy et S. Moreau, *Ibid.* 3609 (1971)
- <sup>6</sup>J. P. Berthelot et J. Levisalles, *Chem. Com.* 1162 (1970)
- <sup>7</sup>A. Ambles, C. Berner et R. Jacquesy, *Bull. Soc. Chim.* 2929 (1972)
- <sup>8</sup>P. Bourguignon, J. C. Jacquesy, R. Jacquesy, J. Levisalles et J. Wagnon, *Chem. Com.* 349 (1970), *Bull. Soc. Chim.* 269 (1971)