

ETUDE CONFORMATIONNELLE PAR RMN DE PHOSPHINES ETHYLENIQUES *CIS* ET *TRANS*

INFLUENCE DE L'ORIENTATION DU DOUBLET LIBRE DU PHOSPHORE SUR LE COUPLAGE ${}^2J_{P-H}$ TRANSMIS A TRAVERS UN CARBONE sp^2

R. M. LEQUAN* et M. P. SIMONNI

Laboratoire de Spectrographie RMN, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France

(Received in France 24 January 1973; Received in the UK for publication 13 March 1973)

Abstract—NMR spectra of variously substituted *cis* and *trans* ethylene phosphines have been taken at different temperatures. When a bulky group is bound to the double bond, the *cis* phosphines adopt a preferred conformation, but a conformational equilibrium applies to some *trans* phosphines.

The calculated values of ${}^2J_{P-H}$ for the different conformers are dependent on the phosphorus lone pair orientation: ${}^2J_{P-H}$ is large and positive when the C—H bond and the lone pair direction are parallel; it is small and may become negative when these directions are antiparallel.

INTRODUCTION

Diverses méthodes permettent d'étudier le problème de la rotation autour d'une liaison entre carbones d'hybridation sp^3 et sp^2 . Ainsi, les spectres microondes du propène¹ et du méthylallène² ont montré que, dans la conformation de plus faible énergie, l'un des hydrogènes du groupe méthyle éclipe la double liaison. De même, les résultats expérimentaux obtenus par RMN pour divers dérivés carbonyles^{3,4,5} et allyliques^{6,7} sont compatibles avec l'hypothèse de trois conformères privilégiés, dans lesquels la double liaison éclipe l'un des substituants portés par le carbone sp^3 . Toutefois, la barrière à la rotation étant généralement faible (1–2.5 kcal/mole) dans ce type de composés, la RMN ne permet d'observer qu'un spectre moyen, correspondant à un équilibre rapide entre les différents isomères de rotation.

Dans le cas des dérivés halogénés du toluène,^{8,9} des travaux récents ont montré que la barrière à la rotation était d'environ 15 kcal/mole; la RMN permet alors de distinguer les différents conformères à basse température. Dans le cas du penta-chloro- $\alpha,\alpha,2,4,6$ toluène, les spectres RMN enregistrés à basse température montrent l'existence de deux conformères, dans lesquels le proton du groupe méthine est situé dans le plane du cycle aromatique.

Ces différents résultats montrent que, suivant la nature des composés étudiés, la courbe représentant l'énergie potentielle en fonction de l'angle de rotation, peut présenter deux ou trois minima.

Il ne semble pas y avoir eu d'étude concernant

la rotation autour d'une liaison >M-C= , dans le cas où l'atome M d'hybridation sp^3 possède un doublet libre. Ce problème est particulièrement intéressant dans le cas où l'atome M possède un noyau de spin $\frac{1}{2}$ car il peut permettre de mettre en évidence l'influence de l'orientation du doublet libre sur les couplages spin-spin transmis à travers un carbone sp^2 .

Les travaux de Gagnaire,¹⁰ effectués sur des phosphines saturées, ont montré que les couplages ${}^2J_{P-H}$ dépendent de l'orientation du proton par rapport à la direction du doublet libre du phosphore. Une telle influence n'a pas été mise en évidence dans les phosphines éthyléniques, mais les valeurs du couplage ${}^2J_{P-H}$ reportées dans la littérature pour diverses phosphines éthyléniques présentent une grande dispersion, et suggèrent qu'un équilibre conformationnel autour de la

liaison >P-C= perturbe la grandeur de ce couplage à travers deux liaisons.^{11–16}

Au cours de ce travail, la grandeur et le signe des couplages phosphore-proton ont été déterminés, à différentes températures, dans des phosphines éthyléniques diversement substituées sur le phosphore et sur la double liaison. Les résultats obtenus permettent de conclure que le couplage ${}^2J_{P-H}$ dépend de la conformation autour de la liaison $\text{P-C } sp^2$.

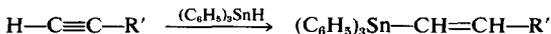
SYNTHESE

La conformation des phosphines éthyléniques autour de la liaison $\text{P-C } sp^2$ devrait dépendre des contraintes stériques apportées par des substi-

*Ce travail constitue une partie de la Thèse de Doctorat de R. M. Lequan (Paris, 1972, n° C.N.R.S. A.O. 7577).

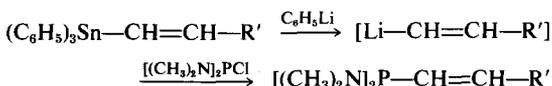
tuants d'encombrements différents, fixés en position cis ou trans sur la double liaison.

Une méthode de synthèse a été mise au point pour accéder façon stéréospécifique à diverses phosphines éthyléniques. Cette synthèse utilise des dérivés stanniques éthyléniques obtenus par addition du triphényl-stannane sur un alcyne:



Les proportions relatives d'isomères cis et trans dépendent de la nature du radical R' de l'alcyne.¹⁷ L'isomère cis est prépondérant ($\approx 95\%$) quand R' = t-butyle tandis que l'isomère trans est majoritaire ($\approx 75\%$) quand R' = C₆H₅. L'isomère minoritaire est éliminé par cristallisation.

Le phényl-lithium permet d'effectuer stéréosélectivement la coupure de la liaison Sn—C.¹⁸ L'addition *in situ* de la bis diméthylamino-chlorophosphine conduit à une phosphine éthylénique possédant la même géométrie que le dérivé stannique de départ:

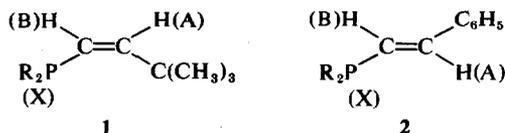


La réactivité de la liaison P—N^{19, 20} vis-à-vis de l'acide chlorhydrique et de l'éthanol permet d'obtenir des phosphines éthyléniques diversement substituées sur le phosphore sans modifier la géométrie de la double liaison.

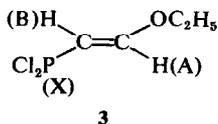
La dichloro-(éthoxy-2 éthène)-1 yl phosphine (trans) a été préparée selon la méthode décrite par Levin *et al.*²¹

RESULTATS

Les phosphines éthyléniques étudiées sont des types suivants:



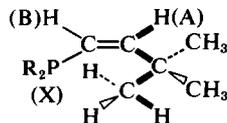
- a: R = OEt
b: R = NMe₂
c: R = Cl



Les spectres de résonance protonique des phosphines de type 1 et 2 ont été enregistrés à 60 et 100 MHz. Ils correspondent à la partie AB d'un système ABX et peuvent être décomposés en deux sous-spectres AB. Dans chacun de ces sous-

spectres deux raies présentent un élargissement notable révélant un couplage à longue distance entre l'un des protons éthyléniques (H_A) et les protons des radicaux fixés sur la double liaison.

Dans les phosphines cis, l'existence d'un enchaînement en W explique la présence d'un couplage à travers quatre liaisons entre H_A et l'un des protons du groupe t-butyle:



Dans les phosphines trans, l'observation d'un couplage entre le proton géminé au phényle et les protons aromatiques, est en accord avec les couplages à longue distance mesurés dans divers dérivés styréniques.^{22, 23}

Les quatre raies élargies appartiennent donc au proton H_A situé en β du phosphore.

L'analyse des spectres permet d'obtenir les signes relatifs des couplages ³J_{AX} et ²J_{BX}. Ces couplages sont de même signe dans les phosphines 1 et 2 excepté dans le phosphonite 1a. En règle générale le couplage ³J_{P-H} étant positif,²⁴ ²J_{P-H} est donc positif dans les diverses phosphines étudiées, excepté dans le phosphonite 1a où il devient faiblement négatif.

De plus, dans les phosphines de type 1, les protons du groupe t-butyle ne sont pas couplés de façon appréciable au phosphore, excepté dans la dichloro-phosphine 1c où l'on observe un couplage ⁵J_{P-C=C-C-CH₃} = 1.9 Hz.

Le spectre de la dichloro-phosphine 3 est du premier ordre car l'effet mésomère de l'oxygène déplace la résonance de H_B vers les champs forts, celle de H_A apparaissant vers les champs faibles. Des expériences de tickling montrent que les couplages ²J_{P-H} et ³J_{P-H} sont de même signe: le couplage ²J_{P-H} est donc également positif dans cette phosphine. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 1.

Les déplacements chimiques relatifs des protons éthyléniques A et B dépendent de la nature des radicaux liés au phosphore dans les phosphines de type 1 et 2. Pour R = OEt et NMe₂, le proton H_A en β du phosphore résonne à champ plus faible que H_B. Une séquence analogue est observée pour le déplacement chimique des ¹³C correspondants.²⁵ suggérant que le phosphore est accepteur par effet mésomère. Au contraire, dans les dichloro-phosphines 1c et 2c, les déplacements chimiques des protons sont inversés, montrant que l'effet attracteur inductif du phosphore est fortement renforcé par la présence d'atomes de chlore, ce qui est en accord avec la forte valeur de σ_i du groupe PCl₂.²⁶

Les spectres des phosphines cis 1a et 1b ont été enregistrés à différentes températures entre

Tableau 1. Paramètres RMN des phosphines éthyliques à température ordinaire; J en Hz, δ en ppm (réf. TMS interne)

		δ_A	δ_B	$^3J_{AB}^{cis}$	$^2J_{BX}$	$^3J_{AX}^{trans}$
1a	R = OEt*	6.11	5.73	13.8	-0.2 ₅	+23.4
1b	R = NMe ₂ *	5.92	5.73	13.7	+0.1 ₃	+24.7 ₇
1c	R = Cl*	6.29	6.35	13.0 ₆	+3.6 ₄	+29.5 ₃

		δ_A	δ_B	$^3J_{AB}^{trans}$	$^2J_{BX}$	$^3J_{AX}^{cis}$
2a	R = OEt R' = C ₆ H ₅ *	7.01	6.72	17.8	+13.3 ₆	+11.7 ₈
2b	R = NMe ₂ R' = C ₆ H ₅ *	6.69	6.47	17.3 ₈	+21.4 ₃	+6.7 ₁
2c	R = Cl R' = C ₆ H ₅ †	6.72	6.72	17.6	+8.1 ₁	+19.8 ₁
3	R = Cl R' = OEt*	7.11	5.75	14.3	+5.3	+12.4

*Sans solvant.

†Solution dans C₆D₆.

+30° et +125°. Les couplages $^2J_{P-H}$ et $^3J_{P-H}$ observés dans ce domaine de température ne présentent pas de variations supérieures à 0.2 Hz.

Entre +36° et -63°, les couplages phosphore-proton du phosphonite **2a** sont peu affectés par la température ($\Delta J < 0.2$ Hz). Au contraire, des variations notables sont observées dans les phosphines **2b** et **3**. Les valeurs des couplages à différentes températures sont reproduites dans le Tableau 2. Pour la bis diméthylamino-phosphine **2b**, le couplage $^2J_{P-H}$ augmente quand la température diminue. Par contre, pour la dichloro-phosphine **3**, ce couplage diminue avec la température. Si ces

Tableau 2. Influence de la température sur les couplages phosphore-proton dans les phosphines éthyliques trans, en solution dans le pentane

	T(°K)	$^2J_{P-H}$ (Hz)	$^3J_{P-H}$ (Hz)
(Me ₂ N) ₂ P-CH=CH-C ₆ H ₅	309	21.2 ₉	6.6 ₈
	300	21.3 ₇	6.6 ₁
	266.5	22.0 ₇	6.0 ₃
	254	22.3 ₅	5.9 ₉
	245	22.7 ₃	5.9 ₂
	233.5	23.0 ₇	5.9 ₄
	222	23.3 ₄	6.0 ₀
	202.5	23.5 ₉	5.9 ₁
2b	308	4.8 ₈	12.4 ₅
	301	4.7 ₂	12.4 ₅
	266.5	3.7 ₅	13
	242	3.1 ₅	13.2 ₂
3	236	3.0 ₅	13.4 ₅
	242	3.1 ₅	13.2 ₂
	215	2.7	13.6

variations reflètent l'influence de la température sur un équilibre conformationnel, ces résultats suggèrent que le conformère stable présente un petit couplage pour R = NMe₂ et un grand couplage pour R = Cl. Les géométries des conformères les plus stables sont donc différentes.

Les valeurs du Tableau 2 indiquent également que le couplage $^3J_{P-H}$ semble affecté par la température. Les variations sont de sens opposé à celles de $^2J_{P-H}$ mais beaucoup plus faibles. Dans la suite de cette étude, seules les variations de $^2J_{P-H}$ seront examinées d'un point de vue quantitatif.

Le spectre de la dichloro-phosphine **2c** a été enregistré dans C₆D₆ afin d'observer les résonances des protons éthyliques qui sont normalement masquées par le massif aromatique. L'utilisation de ce solvant ne permet pas une étude de l'influence de la température.

INTERPRETATION DES RESULTATS

Dans les phosphines cis, les valeurs du couplage géminé $^2J_{P-H}$ sont faibles pour les trois types de radicaux étudiés. De plus, les couplages $^2J_{P-H}$ et $^3J_{P-H}$ varient selon la même séquence: OC₂H₅ = servée pour le couplage $^2J_{P-H}$ dans les phosphines N(CH₃)₂ < Cl. Une séquence analogue est observée de type CH₃PR₂,²⁷⁻²⁹ composés pour lesquels la symétrie d'ordre C_{3v} du groupe méthyle exclut tout problème conformationnel.

Les valeurs du couplage géminé phosphore-proton mesurées dans les phosphines éthyliques cis semblent donc traduire les effets électroniques des radicaux liés au phosphore et suggèrent que ces phosphines possèdent une même conformation privilégiée autour de la liaison P-C sp². Cette

hypothèse est confirmée par l'absence de variation appréciable des couplages phosphore-proton avec la température entre $+30^\circ$ et $+125^\circ$.

L'examen des modèles moléculaires montre que la présence d'un groupe t-butyle en position cis par rapport au phosphore crée des contraintes stériques importantes. Celles-ci sont minimisées quand la double liaison éclipse le doublet libre du phosphore.³⁴

L'absence de variation du couplage $^2J_{P-H}$ avec la température et les contraintes stériques présentes dans les phosphines cis suggèrent que ces dernières existent principalement dans la conformation représentée en projection de Newman sur la Fig 1. Cette conformation explique la faible valeur du couplage $^2J_{P-H}$: en effet, dans les phosphines saturées, $^2J_{P-H}$ est minimum quand la direction de la liaison C—H est anti-parallèle à celle du doublet libre.¹⁰

De plus, dans les phosphines cis où il n'existe pas d'équilibre conformationnel, $^2J_{P-H}$ ne présente pas de variation intrinsèque avec la température.

A température ordinaire, les couplages observés dans les phosphines trans sont difficilement explicables par la nature des radicaux liés au phosphore: en particulier, le couplage $^2J_{P-H}$ semble anormalement faible dans les dichloro-phosphines 2c et 3. Ceci suggère que ces phosphines possèdent des conformations différentes. Cette hypothèse est confirmée par les variations du couplage $^2J_{P-H}$ avec la température observées dans les composés 2b et 3. Ces résultats traduisent l'existence d'un

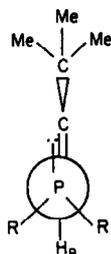


Fig 1. Conformation privilégiée des phosphines éthyléniques cis $R_2P-CH=CH-C(CH_3)_2$ [$R = OC_2H_5$, $N(CH_3)_2$, Cl].

équilibre conformationnel entre différents conformères possédant des couplages phosphore-proton différents.

Les couplages mesurés à chaque température sont une moyenne pondérée des couplages dans chacun des conformères: $\langle J \rangle = \sum_i p_i \cdot J_i$, p_i étant la population du conformère i et J_i son couplage $^2J_{P-H}$.

La forme de la courbe représentant l'énergie potentielle en fonction de l'angle de rotation autour de la liaison P—C sp^2 n'étant pas connue, les hypothèses de deux ou de trois minima ont été considérées.

L'hypothèse de deux minima correspond à l'existence de deux conformères déduits l'un de l'autre par une rotation de 180° (Fig 2). Les travaux de Schaefer⁸ et Mannschreck⁹ permettent de ne pas considérer comme conformère stable celui dans

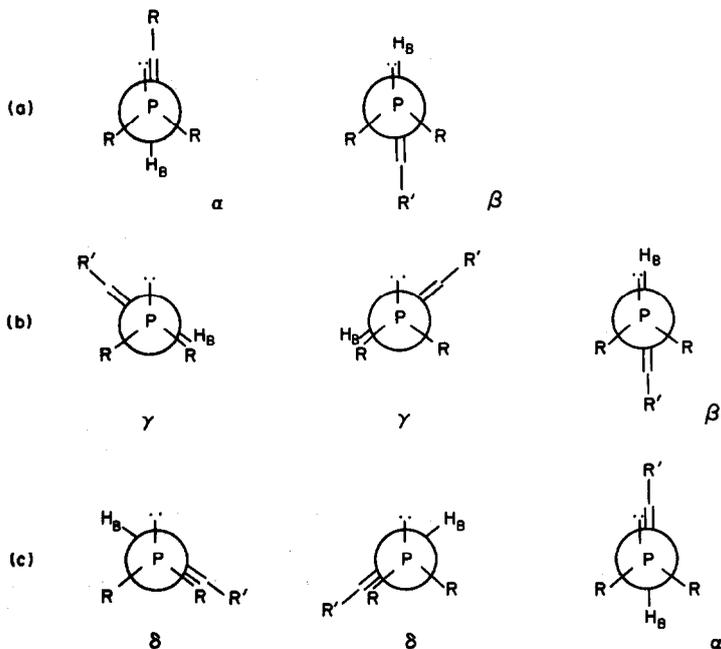


Fig 2. Conformations des phosphines éthyléniques trans $R_2P-CH=CH-R'$. a: Hypothèse de deux conformères, b,c: Hypothèse de trois conformères.

lequel la direction du doublet libre est orthogonale au plan de la double liaison. Les résultats obtenus précédemment avec les phosphines cis conduisent alors à envisager les conformères α et β représentés en projection de Newman (Fig 2).

Dans l'hypothèse de trois minima, les trois conformères stables se déduisent les uns des autres par des rotations de 120° . Le phosphore portant deux radicaux semblables, les deux conformères δ déduits de α sont identiques par raison de symétrie. Il en est de même pour les deux conformères γ déduits de β (Fig 2).

D'autres hypothèses auraient pu être faites; en particulier dans le cas de deux conformères, il est possible d'envisager un équilibre entre les conformères γ et δ déduits l'un de l'autre par une rotation de 180° . Cependant une conformation de type δ dans laquelle la double liaison éclipe des radicaux R encombrants tels que le groupe diméthylamino est peu probable. De telles conformations ont été rejetées par Bothner-By⁸ dans les dérivés propéniques substitués par des groupes isopropyle et t-butyle.

Il est difficile de faire un choix *a priori* entre ces diverses hypothèses, mais ce choix sera fait *a posteriori* d'après la valeur des couplages calculés dans les différents conformères. En effet, les résultats obtenus avec les phosphines cis montrent que les conformations de type α présentent un faible couplage ${}^2J_{P-H}$; ce couplage doit devenir grand dans une conformation de type β ou δ .

La méthode des moindres carrés décrite par Gutowsky³⁰ permet, moyennant certaines hypothèses, d'évaluer les couplages dans les différents conformères et la différence d'enthalpie ΔH entre ces conformères. Les hypothèses nécessaires sont les suivantes: (a) variation d'entropie nulle ou négligeable ($\Delta S = 0$), (b) variation d'enthalpie ΔH indépendante de la température, et (c) couplages indépendants de la température dans chacun des conformères. Cette dernière hypothèse se trouve vérifiée pour le conformère α dans les phosphines cis.

Toutefois, cette méthode de calcul peut conduire

à des paramètres différents de ceux mesurés dans des conditions d'échange lent et en particulier, l'erreur sur la valeur de ΔH peut être assez importante.³¹

Le Tableau 3 groupe les résultats des calculs, mais étant donné les hypothèses faites et l'imprécision de la méthode de Gutowsky, les valeurs indiquées pour les couplages phosphore-proton ne doivent être considérées que comme des ordres de grandeur.

Dans l'hypothèse de deux minima, le calcul montre que l'un des conformères possède un faible couplage ${}^2J_{P-H}$. Par analogie avec les phosphines cis, la géométrie de type α est attribuée à ce conformère. Le deuxième conformère déduit du précédent par une rotation de 180° correspond donc à la géométrie β et possède un grand couplage ${}^2J_{P-H}$.

L'hypothèse de trois minima ne permet pas d'obtenir de solution dans le cas de la bis diméthylamino-phosphine **2b**. Pour la dichlorophosphine **3**, le calcul montre que le conformère unique aurait un grand couplage ${}^2J_{P-H}$, ce qui permet d'exclure une géométrie de type α et de proposer la conformation β . Dans les deux conformères identiques γ , le couplage ${}^2J_{P-H}$ serait faible.

DISCUSSION

Bien qu'il soit difficile de préciser la forme de la courbe représentant l'énergie potentielle en fonction de l'angle de rotation autour de la liaison P—C sp^2 , l'existence de trois minima semble peu probable. D'une part, cette hypothèse ne permet pas d'obtenir de solution dans le cas de la bis diméthylamino-phosphine **2b**; d'autre part dans la dichloro-phosphine **3** la valeur anormalement élevée du couplage correspondant au conformère de type β rend cette hypothèse peu vraisemblable.

Par contre, différents arguments semblent en faveur de l'existence de deux minima. Cette hypothèse conduit à une solution mathématique pour les deux phosphines étudiées et la valeur du couplage calculée pour l'isomère β de la dichloro-phosphine semble plus plausible. D'autre part,

Tableau 3. Paramètres des différents conformères calculés par la méthode de Gutowsky

		2 conformères	Confor- mation	3 conformères	Confor- mation
				$\Delta H = 2.04$	
$Cl_2P-CH=CH-OEt$ 3	1er conformère	${}^2J_{P-H} = +2.0$	α	Conformère } unique } Conformères } identiques }	${}^2J_{P-H} = 169$
	2ème conformère	${}^2J_{P-H} = +91.3$	β		${}^2J_{P-H} = 1.99$
				$\Delta H = -1.14$	
$(Me_2N)_2P-CH=CH-C_6H_5$ 2b	1er conformère	${}^2J_{P-H} = -5.6$	α	Pas de solution	
	2ème conformère	${}^2J_{P-H} = +25.4$	β		

ΔH en kcal/mole. ${}^2J_{P-H}$ en Hz.

une étude récente³² par rayons X de la diméthylamino-difluoro-phosphine a montré que l'azote est trigonal et que, à l'état solide, l'une des liaisons N—C est dans le plan bissecteur de l'angle F—P—F. L'analogie formelle entre un azote sp² et un carbone sp² rend plausible une conformation analogue pour les phosphines éthyléniques.

CONCLUSION

La grandeur des couplages géminés ²J_{P-H} observée dans les phosphines éthyléniques dépend non seulement de la nature des radicaux liés au phosphore, mais également de l'orientation de la liaison C—H par rapport à la direction du doublet libre. Cette dépendance stéréochimique est analogue à celle observée pour les couplages phosphore-proton ²J_{P-C-H} dans les phosphines saturées¹⁰ et pour les couplages phosphore-carbone ²J_{P-N-13C} dans les aminophosphines.³³

La dépendance angulaire peut être définie au moyen de l'angle dièdre θ déterminé par le plan des atomes P, C, H et le plan contenant la liaison P—C et la direction du doublet libre du phosphore.

Dans les phosphines cis substituées par un groupe t-butyle, les contraintes stériques favorisent la conformation dans laquelle le proton géminé au phosphore est antiparallèle à la direction du doublet libre du phosphore. Dans une telle conformation, l'angle θ est de 180° et le couplage ²J_{P-H} est petit.

Dans les phosphines trans où les interactions stériques sont plus faibles, la variation des couplages phosphore-proton avec la température traduit l'existence d'un équilibre conformationnel dû à la rotation autour de la liaison P—C sp². Le calcul des couplages ²J_{P-H} dans les différents conformères montre que ce couplage est grand quand l'angle dièdre θ est nul et faible quand θ vaut 180°.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹D. R. Herschbach et L. C. Krisher, *J. Chem. Phys.* **28**, 728 (1958)
²D. R. Lide et D. E. Mann, *J. Chem. Phys.* **27**, 874 (1957)
³G. J. Karabatsos et D. J. Fenoglio, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1124 (1969)
⁴G. J. Karabatsos, D. J. Fenoglio et S. S. Lande, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3572 (1969)

- ⁵G. J. Karabatsos et D. J. Fenoglio, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3577 (1969)
⁶A. A. Bothner-by, C. Naar-Colin et H. Günther, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2748 (1962)
⁷D. Canet, J. Demaison, P. Granger et J. Barriol, *J. Chim. Phys.* **68**, 768 (1971)
⁸B. J. Fuhr, B. W. Goodwin, H. M. Hutton et T. Schaefer, *Can. J. Chem.* **48**, 1558 (1970)
⁹A. Mannschreck et L. Ernst, *Chem. Ber.* **104**, 228 (1971)
¹⁰J. P. Albrand, D. Gagnaire, J. Martin et J. B. Robert, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **40** (1969)
¹¹W. A. Anderson, R. Freeman et C. A. Reilly, *J. Chem. Phys.* **39**, 1518 (1963)
¹²M. L. Maddox, Thèse, Université de Californie, Los Angelès (1966)
¹³G. Borkent et W. Drenth, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **89**, 1057 (1970)
¹⁴A. M. Aguirre et T. G. Archibald, *Tetrahedron Letters* **45**, 5471 (1966)
¹⁵J. Satge et C. Couret, *C.R. Acad. Sci. Paris (C)* **264**, 2169 (1967)
¹⁶R. G. Kostianovskii, Y. I. Elnatanoff et V. G. Plekanoff, *Izv. Akad. Nauk. SSSR* **10**, 2355 (1971)
¹⁷A. J. Leusink, H. A. Budding et J. W. Marsman, *J. Organometall. Chem.* **9**, 285 (1967)
¹⁸D. Seyferth, L. G. Vaughan et R. Suzuki, *J. Organometall. Chem.* **1**, 437 (1964)
¹⁹A. B. Burg et P. J. Slota, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1107 (1958)
²⁰R. Burgada, *Ann. Chim.* **15** (1966)
²¹Y. A. Levin, V. S. Galeev et E. K. Trutneva, *Zh. Obshch. Khim.* **8**, 1872 (1967)
²²Y. C. Kim et H. Hart, *Tetrahedron* **25**, 3869 (1969)
²³M. Barfield, C. J. MacDonald, I. R. Peat et W. F. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4195 (1971)
²⁴R. K. Harris et E. G. Finer, *Bull. Chim. Fr.* 2805 (1968)
²⁵M. P. Simonnin, R. M. Lequan et F. W. Wehrli, *Tetrahedron Letters* **16**, 1559 (1972)
²⁶W. Prikoszovich et H. Schindlbauer, *Chem. Ber.* **102**, 2922 (1969)
²⁷A. H. Cowley et R. Pinnell, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 4459 (1965)
²⁸L. Maier, *Helv. Chim. Acta* **46**, 2667 (1963)
²⁹J. F. Nixon et R. Schmutzler, *Spectrochim. Acta* **22**, 565 (1966)
³⁰H. S. Gutowsky, G. G. Belford et P. E. McMahon, *J. Chem. Phys.* **36**, 3353 (1962)
³¹G. Govil et H. J. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **47**, 2818 (1968)
³²E. D. Morris et C. E. Nordman, *Inorg. Chem.* **8**, 1673 (1969)
³³M. P. Simonnin, R. M. Lequan et F. W. Wehrli, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **22**, 1204 (1972)
³⁴R. M. Lequan et M. P. Simonnin, *Tetrahedron Letters* **2**, 145 (1972)