

ADDITION DE COMPOSES INSATURES SUR LES PHOSPHORANES  
MONOCYCLIQUES A LIAISON P-H

B. Tangour <sup>1</sup>, M.T. Boisdon <sup>2</sup>, C. Malavaud <sup>2</sup>, J. Barrans <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Chimie Physique R1, Faculté des Sciences de Tunis,  
Campus Universitaire, Tunisie.

<sup>2</sup> Laboratoire de Synthèse Structure et Réactivité de Molécules Phosphorées. U.A. CNRS 454  
Université P. Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cédex, France.

(Received in Belgium 18 July 1988)

**Résumé**

L'addition de composés à doubles liaisons activées  $>C=C<$ ,  $>C=N-$  et  $>C=O$  sur des phosphoranes monocycliques à liaison P-H conduit à la formation de nouveaux composés phosphorés pentacoordinés à liaison P-C. Nous avons mis en évidence une réaction de cyclisation intramoléculaire originale donnant de nouveaux spiroposphoranes dissymétriques à 5 et 6 chaînons.

**Summary**

Addition of activated double bonds  $>C=C<$ ,  $>C=N-$  and  $>C=O$  on monocyclic phosphoranes with P-H bond leads to the formation of new pentacoordinate phosphorus compounds with P-C bonds. An original intramolecular cyclisation reaction giving rise to new unsymmetrical spiroposphoranes with 5 and 6 bonds is described.

La liaison P-H existe dans de nombreux composés qui vont des phosphines aux phosphoranes et spiroposphoranes en passant par les phosphonates et certains sels de phosphonium. De nombreux auteurs ont étudié sa réactivité vis-à-vis de composés insaturés <sup>1-28</sup>

Il y a quelques années, nous avons montré que la synthèse de spiroposphoranes pouvait passer par l'intermédiaire de phosphoranes à liaison P-H <sup>29</sup>. On a, depuis, établi la généralité de l'addition oxydante de composés à hydrogène mobile sur des hétérophosphoranes <sup>30-32</sup> ou sur d'autres composés du phosphore trivalent <sup>33</sup>, conduisant à des phosphoranes à liaison P-H en équilibre avec les réactifs. Nous avons alors testé la réactivité de certains de ces phosphoranes vis-à-vis de composés insaturés : diméthylbutadiène, acrylonitrile, cétimines et benzaldéhyde.

**I - RESULTAT ET DISCUSSION**

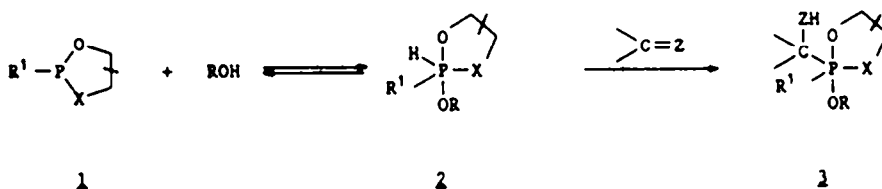
Le diméthyl-2,3 butadiène, même en large excès, ne réagit pas sur les phosphoranes étudiés (chauffage à 40 °C pendant plusieurs semaines).

## 1 - Action de l'acrylonitrile

L'acrylonitrile réagit lentement à la température ambiante, avec ou sans solvant, avec de nombreux phosphoranes, en donnant des composés dont les déplacements chimiques de RMN de  $^{31}\text{P}$  sont caractéristiques d'une pentacoordination. En suivant la réaction par RMN de  $^1\text{H}$ , on observe la disparition simultanée des signaux de l'hydrogène lié au phosphore et des hydrogènes éthyléniques.

Il semble donc que la liaison P-H s'additionne sur la double liaison selon le schéma 1.

Schéma 1



Notation	$R^1$	X		$>\text{C}=\text{Z}$	
a	$\text{CH}_3$	O	$(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$\text{H} \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{N} \\   \\ \text{H} \end{array}$	
b	$\text{C}_6\text{H}_5$	O	$(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$		
c	$\text{CH}_3$	NH	$\text{C}_6\text{H}_4$	$\begin{array}{c} \text{R}^3 \\   \\ \text{C}=\text{N}-\text{R}^2 \\   \\ \text{R}^4 \end{array}$	
d	$\text{C}_6\text{H}_5$	NH	$\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{R}^2$	$\text{R}^3$ $\text{R}^4$
e	$\text{C}_6\text{H}_5$	NCH <sub>3</sub>	$\text{C}_6\text{H}_4$	6	$\text{CH}_3$ H $\text{C}_6\text{H}_5$
f	$\text{CH}_3$	NCH <sub>3</sub>	$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)$	7	H $\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{C}_6\text{H}_5$

Dans le cas où le phosphorane 2 est en équilibre avec le phospholane 1, la formation de 3 déplace entièrement l'équilibre dans le sens 1. La structure de 3 a été confirmée par l'analyse élémentaire et les spectres de RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{ROH} = \text{o-H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ). Les valeurs des  $\delta^{31}\text{P}$  des composés 3 sont rassemblées dans le tableau 1.

On note que ces valeurs sont voisines de celles obtenues lors de l'addition de phosphonites sur des doubles liaisons activées, en présence d'alcool 20, 22, 25 ; remarquons que les auteurs ne mentionnent pas l'existence d'intermédiaire du type phosphorane à liaison P-H. Par réaction du phénylphosphonite de diéthyle sur l'orthoaminophénol, D.Hall et Coll.<sup>25</sup> ont obtenu un composé de structure inconnue avec  $\delta^{31}\text{P} = -33,2$  ; cette valeur est proche de celle de 3c

On pourrait donc expliquer la formation du composé de Hall par un déplacement des groupements ethoxy du phosphonite par l'orthoaminophénol<sup>34</sup>; on obtiendrait ainsi le phosphorane à liaison P-H 3c<sup>30</sup> qui réagirait ensuite sur l'acrylonitrile comme nous venons de le montrer.

## 2 - Action des imines

Nous avons fait réagir la N-méthylbenzalimine 6, la diphenyl-1,1 cétimine 7.

l'hydroxy-4' phényl-2 phényl-1 cétimine **2** et l'hydroxy-4' phényl-2 diphenyl-1,1 cétimine **2** sur les phosphoranes.

Tableau 1  
 $\delta^{31}\text{P}$  des adduits de l'acrylonitrile sur les phosphoranes **2**\*

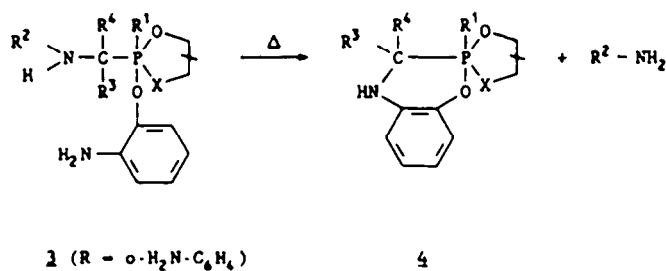
R	<b>2a</b>	<b>2b</b>	<b>2c</b>	<b>2d</b>	<b>2f</b>
Ph	-22,6	-35,9		-37,8	-42,8
o-H <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-21,3	-35,4	-44	-34,5	
$\alpha$ -Naphthyl	-22,6	-34,0			-41
$\beta$ -Naphthyl	-21,7	-35,2			
p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-21,4				
o-HO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-21,8	-32,2			
Me	-24,0	-37,0			
Et	-24,7	-36,2			
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>	-21,4	-35,4			
iPr	-25,9	-37,3			
tBu	-24,4	-35,7			
HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	-24,4	-35,0			
HOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-23,9	-34,7			
H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	-23,5				

\*Solvant : toluène à T = 305°K.  $\delta^{31}\text{P}$  ppm compté positivement vers les champs faibles, ref. : H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solution aqueuse à 85%.

La réaction est plus lente qu'avec l'acrylonitrile comme l'avait observé Pudovick lors de la réaction d'imines sur des phosphonates <sup>2</sup>. Il est nécessaire de chauffer le mélange réactionnel pendant plusieurs heures entre 60 et 100 °C. Les phosphoranes **2** donnent des phosphoranes **3** à liaison P-C résultant de l'addition de la liaison P-H sur la double liaison C=N de l'imine.

Si le phosphorane **2** a été formé avec l'orthoaminophénol, la réaction se poursuit selon le schéma 2.

Schéma 2 :



On obtient donc des dérivés spiraniques dissymétriques **5** et **6** chaînons caractérisés par RMN de <sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H et, pour quelques-uns, par analyse élémentaire (tableau 2).

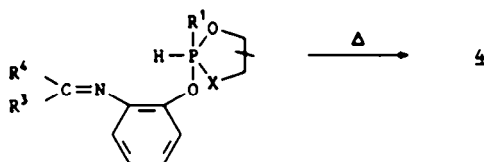
Tableau 2

$\delta^{31}\text{P}$  des composés 3 et 4 résultant de l'action des imines 6 et 7 sur les phosphoranes 2 (toluène, 305°K)

1	R	3		4	
		6	7	6	7
	Me	-23	-30		
	nBu	-24			
<u>1a</u>	iPr	-24			
	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-25,5	-28,5		
	o-H <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-19		-29,5	
<u>1b</u>	o-H <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>			-37,5	-45,5
<u>1c</u>	o-H <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-28,7	-27	-37,5	-35,0
<u>1d</u>	o-H <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-40,0		-48,5	-47

Des composés analogues ont été obtenus par d'autres réactions de cyclisation <sup>35</sup>. Nous avons pu synthétiser ces dérivés spiraniques par une autre voie en faisant agir directement 6 ou 7 sur les phospholanes 1. Dans le cas où 1c réagit avec 6 nous avons observé la formation préalable du phosphorane 2 ( $\delta^{31}\text{P} = -27,8$  et  $^1\text{J}_{\text{PH}} = 700$  Hz) avant la cyclisation intramoléculaire donnant 4c suivant le schéma 3.

Schéma 3 :



2 (ROH = 6)

Une cyclisation intramoléculaire de ce type a déjà été observée <sup>36</sup> à partir du phosphorane à liaison P-H formé par l'addition oxydante de l'acide acrylique sur l'analogue éthylé de 1c.

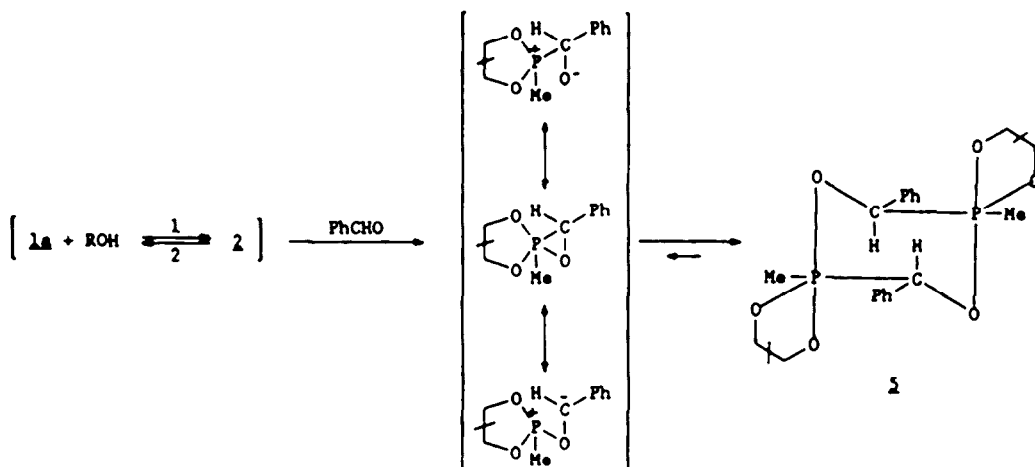
### 3 - Action du benzaldéhyde

La réaction du benzaldéhyde sur les phosphoranes 2 conduit à des nouveaux phosphoranes pentacoordinés.

C'est ainsi qu'avec 2a, on n'observe pas la réaction d'addition attendue amenant aux composés 3, mais le benzaldéhyde réagit avec 1a, pour donner un adduit 1-1 isolé sous forme de dimères 5 <sup>37</sup>. Dans ce cas, l'équilibre de formation de 2a a été entièrement déplacé dans le sens 2.

Dans le cas de 2d, on observe la formation de deux phosphoranes à  $\delta^{31}\text{P} = -43,7$  et  $-49,4$  dont on n'a pas pu encore déterminer la structure. Ils pourraient être les adduits du benzaldéhyde sur 2d et 1d.

Schéma 4 :



Récemment, F. Bouvier et Coll. ont étudié l'action de la trifluoroacétophène sur un cyclenphosphorane et sur un cyclamphosphorane <sup>38</sup>. Dans les deux cas il se forme des adduits 1:1, mais par des réactions différentes :

- avec le premier composé, l'addition se fait sur le P<sup>V</sup> pour donner un phosphorane stable analogue à 2.

- dans le second cas où l'on a un équilibre P<sup>III</sup> ⇌ P<sup>V</sup> par rupture d'une liaison P-N, c'est la phosphine qui réagit et conduit dans un premier temps à un phosphonium : >P<sup>+</sup>-O-C< qui se transforme ensuite en phosphorane à enchaînement : >P-O-C< observable à basse température, ce dernier se dégrade lentement en oxyde de phosphine.

## II - MECANISME DE L'ADDITION

Plusieurs mécanismes ont été postulés pour expliquer les réactions sur les liaisons P-H :

- coupure hétérolytique de la liaison P-H <sup>7, 8, 24</sup>
- coupure homolytique de la liaison P-H <sup>3-5, 10</sup>
- addition de la double liaison activée sur les composés phosphorés tricoordinés avant la formation du phosphorane final <sup>6, 9, 11-15, 20, 25</sup>
- addition directe de la liaison P-H sur le composé insaturé <sup>26</sup>.

Dans notre cas, plusieurs observations nous amènent à penser que c'est le dernier mécanisme qui régit la formation de 2 et de 4 :

1) la labilité de la liaison PH, comme le confirme l'échange isotopique avec CH<sub>3</sub>OD dans le cas de 2a (ROH = CH<sub>3</sub>OH) (<sup>1</sup>J<sub>PD</sub> = 88 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 18 Hz). Un échange de ce type a déjà été observé dans le cas des phosphoranes bicycliques à liaison P-H <sup>39</sup>.

2) le phosphorane 2c (ROH = o-H<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH) a été préparé et isolé, il y a quelques années : il n'a jamais été observé en équilibre avec le phospholane 1c correspondant et il donne bien 1c ce qui indique que lorsqu'il y a équilibre 1 ⇌ 2, c'est 2 qui réagit sur la double liaison activée. Ceci nous paraît confirmé par l'étude de l'action de l'acéto-

phénone sur des phosphoranes susceptibles d'être en équilibre avec les phospholanes correspondants <sup>37</sup>.

3) La formation de **4c** par action de (8) sur **1c** passe par l'intermédiaire de **2c**. La cyclisation résulte d'une attaque intramoléculaire de la liaison P-H sur la double liaison C=N.

### Conclusion

Nous avons montré que les phosphoranes monocycliques à liaison P-H résultant de l'addition oxydante d'alcools sur les phospholanes correspondants réagissent sur des composés à double liaison activée >C=C< et >C=N< en donnant des phosphoranes à liaison P-C.

Nous avons ainsi pu préparer des spiroposphoranes dissymétriques nouveaux par une réaction de cyclisation intramoléculaire originale.

### PARTIE EXPERIMENTALE

Les réactifs **1** et **2** ont été préparés d'après les données de la littérature <sup>31,32</sup>

#### Action de l'acrylonitrile

- Préparation de **3c** (ROH = o-H<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH)

On ajoute au phosphorane **2c**, dissous dans le monoglyme, la quantité stoechiométrique d'acrylonitrile. On chauffe le mélange réactionnel à 60 °C pendant 1h environ. L'adduit **3c** précipite sous forme de poudre blanche soluble dans le diméthylformamide. On lave le précipité à l'acétonitrile. On sèche sous vide sur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Analyse : Tr. N 13,77 ; P 9,95. Calc. pour C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>P : N 13,33 ; P 9,84 ; δ<sub>H</sub>(100MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 1,9 (3H, d, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 13,3Hz, C ment couplé, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-P).

- Préparation de **3a** (ROH = CH<sub>3</sub>OH)

On ajoute l'acrylonitrile au phosphorane préparé dans le toluène à la température ordinaire. On suit la réaction par RMN de <sup>31</sup>P. δ<sub>H</sub>(100MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) : 0,9 (12H, s, CH<sub>3</sub>-C) ; 1,4 (3H, d, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 14Hz, CH<sub>3</sub>P) ; 1,8 à 2,4 (4H, m, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>P) ; 3,2 (3H, d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 16Hz, CH<sub>3</sub>O).

#### Action de la 1,1-diphénylcétimine

Le mélange stoechiométrique de l'imine et du phosphorane **2d** (ROH=o-aminophénol) est porté à l'ébullition dans le benzène pendant 4h environ. On concentre la solution, un précipité jaune apparaît, peu soluble dans le toluène mais soluble dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO. On recristallise dans le toluène et on sèche le produit obtenu sous vide sur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Analyse : Tr. C 74,46 ; H 5,48 ; N 4,88 ; P 6,31. Calc. pour C<sub>31</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>P : C 76,22 ; H 5,12 ; N 5,73 ; P 6,35.

#### Action de la N-méthyl benzaldimine

Le phosphorane est dissous dans un excès de benzaldimine sans solvant. On chauffe à 35 °C pendant 12 heures. Lorsque des cristaux apparaissent, on refroidit ; on filtre les cristaux formés, on lave à l'acétonitrile et on recristallise dans ce solvant.

**4d** (ROH = o-H<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OH) : δ<sub>H</sub>(100MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 4,06 (1H, d, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 34Hz, PNH) ; 4,9 (1H, d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 19Hz, PCNH) ; 5,46 (1H, d, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 20Hz, PCH) ; 5,9 à 7,9 (18H, m, H arom.). Masse : m/z 413 (M<sup>+</sup>), 322 (M-CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 304 (M-OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH), 231, 214 (1d), 197 (100%) (M-1d), 166, 138, 120, 109.

4a (ROH = o-H<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OH) : Analyse : Tr. C 66,20 ; H 7,49 ; N 3,61 ; P 8,61. Calc. pour C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>NP : C 66,85 ; H 7,24 ; N 3,90 ; P 8,63.  $\delta_{\text{H}}$ (100MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 1,41 (3H, d,  $^2\text{J}_{\text{PH}} = 15,5\text{Hz}$ , PCH<sub>3</sub>) ; 3,38 (1H, d,  $^3\text{J}_{\text{PH}} = 29\text{Hz}$ , NH) ; 4,65 (1H, dd,  $^2\text{J}_{\text{PH}} = 22$ ,  $^3\text{J}_{\text{HNCH}} = 3\text{Hz}$ , PCH).

#### Action d'une base de Schiff de l'orthoaminophénoï sur Id

On prépare la base de Schiff 8 par action de la benzophénone sur l'orthoaminophénoï. On la purifie puis on la mélange avec Id. On laisse le mélange quelques jours à 40 °C. Un précipité apparaît que l'on recristallise dans le toluène. Température de sublimation = 167 °C. Analyse : Tr. : C 76,93 ; H 5,43 ; N 5,50 ; P 5,88. Calc. pour C<sub>31</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>P : C 76,22 ; H 5,10 ; N 5,73 ; P 6,35.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 V.W. Walfsberg, *Chem. Ztg.*, **109**, 317 (1985)
- 2 A.N. Pudovik and I.V. Konovalova, *Synthesis*, **81** (1979)
- 3 N.P. Grechkin and G.S. Gubanova, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, **19**, 2803 (1970) (Traduction anglaise p. 2637)
- 4 D. Griller and B.P. Roberts, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1416 (1973)
- 5 D. Griller and B.P. Roberto, *J. Org. Chem.*, **42**, C47 (1972)
- 6 H. Germa et R. Burgada, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **11-12**, 2607 (1975)
- 7 D. Bernard et R. Burgada, *C.R. Acad. Sc.*, **279C**, 883 (1974)
- 8 Ph. Savignac, B. Richard, Y. Leroux et R. Burgada, *J. Org. Chem.*, **93**, 331 (1975)
- 9 R. Burgada, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1-2**, 407 (1975)
- 10 C. Laureço et R. Burgada, *Tetrahedron*, **32**, 2253 (1976)
- 11 C. Laureço et R. Burgada, *Tetrahedron*, **32**, 2089 (1976)
- 12 M. Willson et J. Navech, *Phosphorus Sulfur*, **6**, 457 (1979)
- 13 R. Burgada et A. Mohri, *Phosphorus Sulfur*, **13**, 85 (1982)
- 14 R. Burgada et A. Mohri, *Phosphorus Sulfur*, **9**, 285 (1981)
- 15 D. El Manouni, Y. Leroux et R. Burgada, *Phosphorus Sulfur*, **25**, 319 (1985)
- 16 R. Burgada, Y.O. El Khoshrich et Y. Leroux, *Tetrahedron*, **41**, 1207 (1985)
- 17 R. Burgada, Y.O. El Khoshrich et Y. Leroux, *Tetrahedron*, **41**, 1223 (1985)
- 18 C. Laureço, D. Bernard et R. Burgada, *C.R. Acad. Sc.*, **278C**, 1301 (1974)
- 19 H. Fauduet et R. Burgada, *C.R. Acad. Sc.*, **291C**, 81 (1980)
- 20 P.D. Beer, R.C. Edwards and C.D. Hall, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 351 (1980)
- 21 D. El Manouni, Y. Leroux et R. Burgada, *Tetrahedron*, **42**, 2435 (1986)
- 22 L. Labaudinière et R. Burgada, *Tetrahedron*, **42**, 3521 (1986)
- 23 T. Kawashima and W.G. Bentrude, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3981 (1979)
- 24 B. Garrigues et A. Munoz, *Can. J. Chem.*, **62**, 2179 (1984)
- 25 P.D. Beer, R.C. Edwards and C.D. Hall, *Phosphorus Sulfur*, **17**, 283 (1983)
- 26 V.I. Galkin, I.V. Bakhtiyarova, A.A. Sobanov, R.A. Cherkasov and A.N. Pudovik, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **285**, 634 (1985) (traduction anglaise p.349)
- 27 N.P. Grechkin and L.N. Grishina, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, **7**, 1644 (1970) (traduction anglaise p.1549)
- 28 Ph. Savignac, A. Bréque, B. Bartet et R. Wolf, *C.R. Acad. Sc.*, **287C**, 13 (1978)
- 29 C. Malavaud et J. Barrans, *Tetrahedron Lett.*, **35**, 3077 (1975)
- 30 C. Malavaud, Y. Charbonnel et J. Barrans, *Tetrahedron Lett.*, **8**, 497 (1975)
- 31 M.T. Boisdon, C. Malavaud, B. Tangour et J. Barrans, *Phosphorus Sulfur*, **8**, 305 (1980)
- 32 B. Tangour, C. Malavaud, M.T. Boisdon et J. Barrans, *Phosphorus Sulfur* (à paraître)
- 33 M.T. Boisdon, C. Malavaud, F. Mathis et J. Barrans, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 3501 (1977)
- 34 a) C. Malavaud, Thèse Doctorat d'Etat n° 944, 1980, Toulouse, France  
b) B. Tangour, Thèse Doctorat de Spécialité n° 2413, 1980, Toulouse, France
- 35 L. Labaudinière et R. Burgada, *Tetrahedron Lett.*, **26** (44), 5443 (1985)
- 36 S.A. Terent'eva, M.A. Pudovik and A.N. Pudovik, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, **27**, 2185 (1978), (traduction anglaise p. 1931)
- 37 M.T. Boisdon and J. Barrans, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1988), 615.
- 38 F. Bourvier, P. Vierling and J.M. Dupart, *Inorg. Chem.*, **27**, 1099 (1988)
- 39 O. Diallo, A. Klébé et R. Wolf, *Phosphorus Sulfur*, **26**, 93 (1985)