

SYNTHESE DE TETRA OXYDES DE PHOSPHINE MACROCYCLIQUES A PARTIR DES
 BISPHOSPHONIUMS BIS OXYDES DE PHOSPHINE CORRESPONDANTS

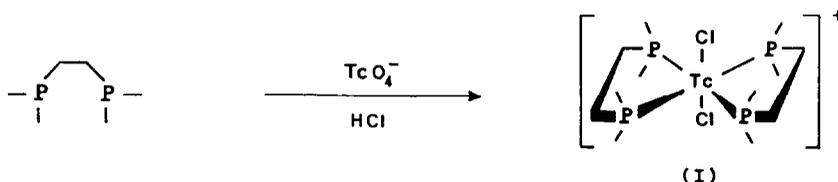
Notion de protection de pont

M. Vincens*, J.T. Grimaldo-Moron, M. Vidal
 LEDSS IV Université Joseph Fourier
 BP53X 38041 Grenoble Cedex

(Received in Belgium 2 October 1990)

Abstract- Macrocyclisation of halogenated phosphine dioxides with bis (diphenylphosphino)-1,3 propane yields new bifunctionnal macrocycles 4, 5 with 4 phosphorus atoms in the ring. Application of a new methodology, via a bridge protection leads after an alkaline hydrolysis to homologous phosphine tetra oxides in good yields. Macrocylic phosphine polyoxides with a two carbon bridging unit between the phosphorus atoms, a system difficult to prepare by other methods, can be obtained satisfactorily.

Une étude générale sur les vecteurs émetteurs γ susceptibles d'applications dans le domaine de la scintigraphie nous a conduits à la recherche de complexes du technétium 99m lipophiles neutres ou chargés positivement. Les tétraphosphines macrocycliques et leurs oxydes devraient conduire à de tels complexes avec une constante de stabilité élevée (1). Ce résultat ne sera atteint que si la taille du macrocycle est convenable ce qui, d'après les modèles, implique d'introduire dans ces ligands tétraphosphorés un ou plusieurs ponts entre les phosphores comportant deux atomes de carbone.



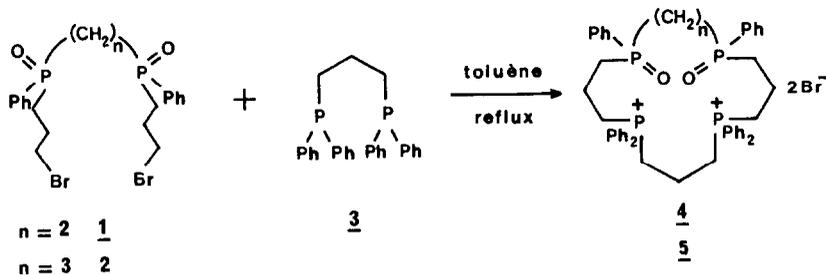
La plupart des tétra oxydes de phosphine macrocycliques comportant un pont à deux carbones et décrits dans la littérature possèdent également des ponts aromatiques (2,3). Les méthodes de synthèse multiétapes (4) qui conduisent à des sels de phosphonium macrocycliques ne permettent que très difficilement d'accéder aux phosphines ou à leurs oxydes lorsque l'un des ponts ne comporte que deux carbones.

Afin de pallier cette instabilité des ponts éthyléniques nous proposons une stratégie de synthèse fondée sur une protection de pont, cette méthode, qui donne accès à des sels de phosphonium cycliques de taille variable, permet le passage de ces dérivés aux tétraoxydes de phosphine en évitant la rupture du macrocycle. Cette stratégie nous a permis de réaliser la synthèse de deux types de composés originaux :

- Les dérivés tétraphosphorés macrocycliques bifonctionnels.
- Les tétra oxydes de phosphine macrocycliques ayant un pont à deux atomes de carbone.

RésultatsSynthèse de macrocycles tétraphosphorés bifonctionnels

Lorsque l'on maintient le di oxyde de bis (bromo-3 propyl)phénylphosphino -1,2 éthane 1 ou le di oxyde de bis (bromo-3 n-propyl)phénylphosphino -1,3 propane 2 en présence de bis(diphénylphosphino)-1,3 propane 3 en proportion équimolaire, à la concentration de $7,3 \cdot 10^{-3}$ mol.l⁻¹ dans le toluène, on obtient les produits de cyclisation 4 et 5. Ces sels de phosphonium macrocycliques se forment avec respectivement un rendement de 50 et 60 %.



Les dérivés 1 et 2 sont obtenus en deux temps : le bis(phénylphosphino)-1,2 éthane ou le bis(phénylphosphino)-1,3 propane sont ajoutés à l'alcool allylique, la bromation des alcools formés intermédiairement est ensuite réalisée par action du brome et traitement basique (5). La réaction conduit à un mélange de deux diastéréoisomères dans les proportions 1/1 dans le cas du dibromure 1 et 3/2 dans le cas de 2. La réaction de cyclisation est ensuite réalisée sur le mélange des stéréoisomères et conduit aux sels bifonctionnels 4 et 5 dont la purification s'est avérée difficile.

La structure des dibromures 4 et 5 a été établie, sans ambiguïté comme nous le verrons ultérieurement, par hydrolyse basique et identification des tétraoxydes de phosphine macrocycliques ainsi obtenus (3, 6, 7).

En RMN³¹P, le dédoublement des pics de résonance des phosphores P⁺ et P=O révèle l'existence de deux stéréoisomères ; l'intégrale des pics a et b permet d'évaluer les proportions de chacun d'eux : dans le cas de 4 a/b = 1/4, pour 5 a/b = 1/1.

<u>4</u>	(P ⁺) _a = 26,85 ppm	<u>5</u>	(P ⁺) _a = 22,20 ppm
	(P ⁺) _b = 27,55 "		(P ⁺) _b = 22,45 "
	(P=O) _a = 45,34 "		(P=O) = 47,24 " (a ou b)
	(P=O) _b = 46,82 "		(P=O) = 47,47 " (b ou a)

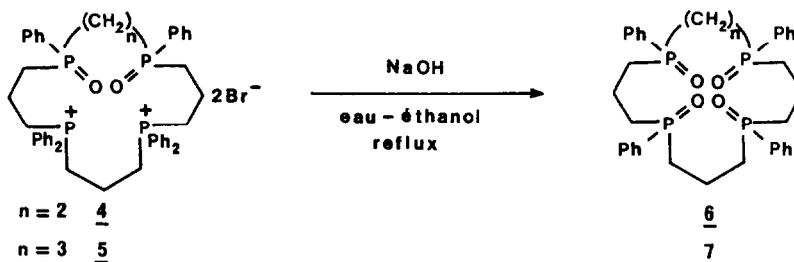
Synthèse de tétra oxydes de phosphine macrocycliques phénylés.

Il est bien connu que la méthode la mieux adaptée à la déphénylation des sels de bisphosphonium acycliques ayant au moins trois atomes de carbone entre les phosphores est l'hydrolyse basique ; on obtient alors les dioxydes de phosphine acycliques homologues (7).

La réduction par LiAlH₄ suivie d'une oxydation par H₂O₂ conduit à des résultats comparables bien que les rendements soient parfois très faibles. Cependant tous les travaux publiés montrent que ces deux méthodes provoquent la rupture des ponts à deux atomes de carbone entre atomes de phosphore.

L'hydrolyse basique des sels de phosphonium 4 et 5 par une solution de soude dans

l'éthanol au reflux conduit en quatorze heures aux tétra oxydes de phosphine macrocycliques 6 et 7 avec un rendement de 75 % en produit pur. Les groupes phosphoryles, n'intervenant pas dans la réaction, protègent ainsi le pont à deux carbones.



Les tétra oxydes 6 et 7 ont été identifiés en spectrométrie de masse par impact électronique dans le cas du composé 6, par méthode FAB en utilisant le glycérol comme matrice dans le cas du composé 7 ($M = 650$ pour 6 et 664 pour 7) et par les données spectrométriques IR, RMN ^1H , ^{31}P .

Notons enfin que ces oxydes cristallisent sous forme d'hydrates, en particulier 6 est obtenu, comme le démontre l'analyse et l'infrarouge, sous forme de trihydrate. Ce résultat est cohérent avec ceux de L. HORNER (4) qui isole 7 sous forme de pentahydrate.

DISCUSSION

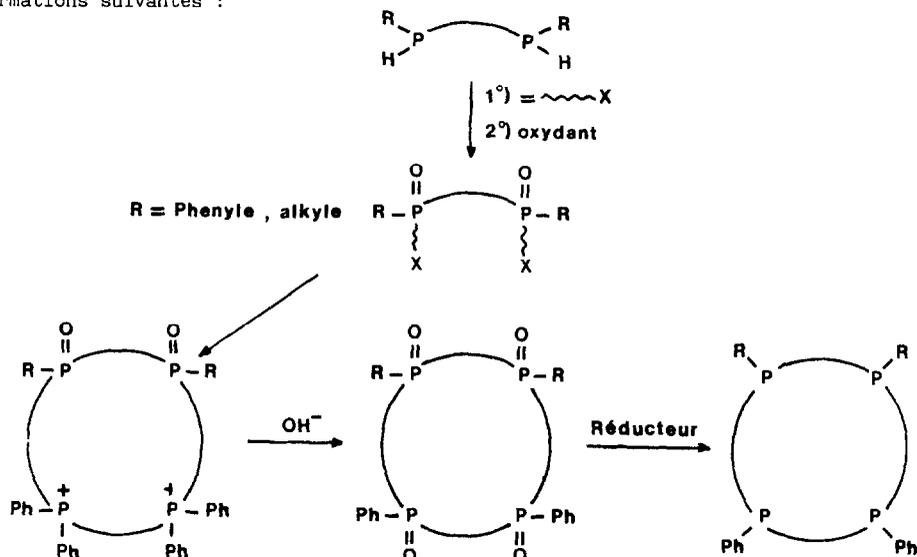
--- Les réactions de cyclisation des dibromures 1 et 2 avec la diphosphine 3 sont réalisées avec de bons rendements : il est à noter que de tels rendements sont exceptionnels lorsque les ponts entre atomes de phosphore sont des chaînes hydrocarbonées saturées ; ils sont voisins de ceux obtenus avec des synthons à pont benzénique et éthylénique. On constate donc que dans la compétition entre les réactions de cyclisation bimoléculaire et les réactions de polycondensation la présence des groupements phosphoryles favorise la formation des macrocycles tétraphosphorés au détriment des oligomères.

Ces rendements de cyclisation élevés font que cette méthode constitue, dans la série macrocyclique, une nouvelle voie de synthèse de dérivés bifonctionnels en permettant par ailleurs d'accéder à toute une gamme de composés dissymétriques. Cette stratégie de synthèse que nous avons appliquée aux dibromures diphosphorés 1 et 2 avec des ponts à 2 ou 3 carbones, est vraisemblablement générale ; elle doit permettre de préparer d'autres composés macrocycliques dont la cavité présente des rayons variables.

--- Si la réactivité des sels de mono- et bisphosphonium acycliques lors de l'hydrolyse basique est bien connue, elle n'a que peu été étudiée en série tétraphosphorée cyclique. On constate que, comme en série acyclique diphosphorée, dans les conditions expérimentales utilisées, l'hydrolyse basique des sels de bisphosphonium macrocycliques 4 et 5 où le phosphore est engagé dans deux ponts à 3 atomes de carbone, est hautement sélective et conduit à l'oxyde de phosphine macrocyclique homologue sans rupture de pont. En série cyclique, lorsque $n = 2$, le phényle conserve donc le même ordre de priorité qu'en série acyclique dans le classement des groupes partants portés par le phosphore. Ces observations sont à rapprocher de celles faites par H. CRISTAU et Coll. en série phosphorée

hétérocyclique ; les auteurs ont mis en évidence la fragilité des enchainement P-C-C-O, fragilité que l'on ne retrouve pas pour l'enchainement à trois carbones P-C-C-C-O.

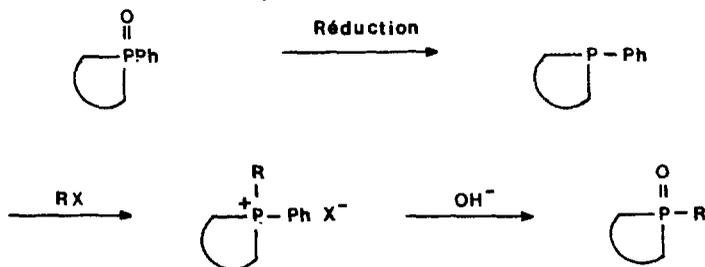
--- Nous avons mis en oeuvre au cours de ce travail une notion nouvelle, la protection d'un pont diphosphoré. D'une manière formelle, on peut la schématiser par la suite de transformations suivantes :



On peut ainsi accéder aux tétra oxydes de phosphine et aux tétraphosphines cycliques en passant par l'intermédiaire d'un sel de bisphosphonium macrocyclique. Ce schéma mis en oeuvre en série phénylée devrait également s'appliquer aux séries alkylées sur le phosphoryle.

Cette protection de pont s'est avérée, comme on pouvait s'y attendre particulièrement efficace : les ponts triméthyléniques mais également les ponts à 2 atomes de carbone ne sont pas affectés par l'hydrolyse basique des groupements phosphonium de la molécule ; le groupement phosphoryle inerte dans les conditions d'hydrolyse ne subit pas les réactions de type S_Np et E_p qui sont responsables des ruptures de pont dans les sels de phosphonium.

En conclusion, la synthèse de macrocycles organophosphorés dont le rayon de la cavité soit adapté à la complexation du technétium nous a conduits à mettre au point une voie d'accès à des macrocycles de tailles variables phénylés sur le phosphore. Les déphénylations réalisées avec ces macrocycles montrent que le caractère nucléofuge des phényles, bien connu en série acyclique, n'est pas modifié par la présence du cycle. La généralisation de cette réaction devrait permettre d'accéder aux macrocycles alkylés sur le phosphore selon le schéma suivant :



Cette voie, bien que relativement longue éviterait, jusqu'à la dernière étape, de mettre en oeuvre des phosphines alkylées très oxydables ; actuellement nous poursuivons nos études dans ce sens.

Partie Expérimentale

Synthèse des di oxydes de phosphine 1 et 2

- Dans un tricol, on introduit sous argon 40,6 mmoles de bis(phénylphosphino)-1,2 éthane ou de bis(phénylphosphino)-1,3 propane, 10 mg de AIBN et 86 mmoles d'alcool allylique. Le mélange est maintenu à 0°C pendant 1 heure et à 75°C pendant 24 heures puis l'alcool allylique en excès est éliminé sous vide (100°C/0,01 mm Hg). Le produit visqueux obtenu présente, dans le cas de 2', des caractéristiques identiques à celles indiquées par O. STELZER et Coll. (5). Ces phosphines très sensibles à l'air sont utilisées in situ.

bis (hydroxy-3 propyl)phénylphosphino -1,2 éthane 1'. RMN³¹P-|¹H| ; C₆D₆ ; 32,44 MHz , δ en ppm δ = -23,50 et -23,10, s : 2 stéréoisomères 60/40

bis (hydroxy-3 propyl)phénylphosphino -1,3 propane 2'. RMN³¹P-|¹H| C₆D₆ ; 32,44 MHz ; δ en ppm δ = -28,60 et - 28,0, s : 2 stéréoisomères 30/70

- Aux diphosphines 1' et 2' ainsi préparées on ajoute 60mL de CH₂Cl₂ sec, puis goutte à goutte une solution de 86,6 mmoles de brome dissous dans 20mL de CH₂Cl₂ sec, en refroidissant le mélange réactionnel dans un mélange eau-glace et en agitant vigoureusement. La réaction est poursuivie à température ambiante pendant 24 heures. Le mélange réactionnel est lavé 5 fois, sous forte agitation, par 50mL d'une solution aqueuse saturée en KHCO₃. Après séchage sur Na₂SO₄ on évapore les solvants sous vide (60°C/0,1 mm Hg). Rendement 70 à 75%.

- Dioxyde de bis (bromo-3 propyl)phénylphosphino -1,2 éthane 1. Purifié sur colonne de silice : MeOH/CHCl₃/n-hexane (1:3:2), 1 g de 1 pour 50 g de silice. R_f = 0,39. F = 169-171°C. IR(CHCl₃) : ν(P-Ph) = 1440 cm⁻¹ ; ν(P=O) = 1180 cm⁻¹

RMN¹H : CDCl₃/TMS ; 80 MHz ; δ en ppm. δ(CH₂CH₂-P-CH₂CH₂-P) = 2,04-m large-12H ; δ(CH₂Br) = 3,34-t-4H ; J = 5,9 Hz ; δ(Ph) de 7,2 à 7,9-m-10H

RMN³¹P : CDCl₃/H₃PO₄- |¹H| ; 32,44 MHz ; δ = 39,54 et 39,71 ppm ; 2 stéréoisomères : 1/1

- Dioxyde de bis (bromo-3 propyl)phénylphosphino -1,3 propane 2. Purifié sur colonne de silice : Cf. 1. R_f = 0,52. F = 150-152°C

RMN¹H : CDCl₃/TMS ; 300 MHz ; δ en ppm. (CH₂CH₂P(CH₂)₃P) de 2,65 à 2,20-m-14H ; δ(CH₂Br) = 3,37 et 3,50-2t-4H ; J = 5,7 et 5,4 Hz respectivement ; δ(Ph) de 7,40 à 7,80-m-10H ; présence de 2 triplets correspond à 2 stéréoisomères 60/40

RMN³¹P . CDCl₃/H₃PO₄- |¹H| ; 32,44 MHz ; 3 pics δ = 37,41 ; 37,17 et 36,94 ppm

Synthèse du dibromure d'hexaphényl-1,1,5,5,9,12 dioxo-9,12 diphospha-9,12 diphosphonia-1,5 cyclopentadécane 4 et du dibromure d'hexaphényl-1,1,5,5,9,13 dioxo-9,13 diphospha-9,13 diphosphonia-1,5 cyclohexadécane 5

Pour ces deux composés les modes opératoires sont identiques. Nous décrivons la synthèse de 4.

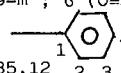
Dans un tricol de 1 litre, on introduit sous atmosphère d'argon, 3,84 mmoles (1,57 g) de bis(diphénylphosphino)-1,3 propane 3, 500mL de toluène fraîchement séché et dégazé, puis 3,84 mmoles (2 g) de dioxyde de phosphine 1 (1 et 3 doivent être utilisés très purs). Le mélange est porté à reflux sous vive agitation pendant 5 jours. La solution est filtrée à chaud et le solide recueilli est lavé avec 50mL de méthanol puis séché sous vide. La recristallisation est effectuée dans un mélange MeOH/CHCl₃/CH₃CO₂Et (1-1,5-3) puis le solide est maintenu 48 heures sous vide (120°C/0,01 mm Hg). Rendements 4 : 50% ; F = 354-356°C. 5 : 57% ; F = 363-365°C.

Composé 4

IR(KBr) : $\nu(\text{P}^+-\text{Ph}) = 1120$ et 1440 cm^{-1} ; $\nu(\text{P}=\text{O}) = 1160 \text{ cm}^{-1}$ - UV (voir dans le texte).

RMN¹H : CDCl₃/TMS ; 300 MHz ; δ en ppm. Larges massifs à 1,6 et 3,1 et vers 3,8 ; δ (Ph) entre 7,2 et 8,2 ; 2 pics larges.

RMN¹³C . CDCl₃-CF₃CO₂D : (90/10)/TMS- |¹H| ; 75,46 MHz ; δ en ppm.

$\delta(\text{O}=\text{P}-\text{C}-\text{C}-\text{P}^+)$ et $\delta(\text{P}^+-\text{C}-\text{C}-\text{P}^+)$ entre 14,9 et 15,9-m ; $\delta(\text{O}=\text{P}-\text{C}-\text{C}-\text{P}=\text{O})$ et $\delta(\text{P}^+-\text{CH}_2)$ vers 21,5- pic très large ; $\delta(\text{O}=\text{P}-\text{CH}_2)$ de 28 à 30-m ; P⁺  . $\delta(\text{P}^+-\text{C}_1) = 115,96\text{-d-J} = 81,5 \text{ Hz}$; $\delta(\text{C}_2-\text{C}_3-\text{C}_4)$: 129,28 ; 130,44 ; 132,82 ; 135,12

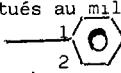
RMN³¹P : CD₃OD/H₃PO₄-|¹H| ; 101,25 MHz ; δ en ppm. $\delta(\text{P}^+-\text{Ph}) = 26,85$ (a) et 27,55 (b) ; $\delta(\text{P}=\text{O}) = 45,34$ (a) et 46,82 (b) ; 2 stéréoisomères (a/b . 20/80).

Composé 5

IR(KBr) . $\nu(\text{P}-\text{Ph}) = 1120$ et 1440 cm^{-1} ; $\nu(\text{P}=\text{O}) = 1160 \text{ cm}^{-1}$ - UV (voir dans le texte).

RMN¹H . CDCl₃-CF₃CO₂D : (90/10)/TMS ; 300 MHz ; δ en ppm. Larges massifs entre 2,0 et 3,1 et vers 4,0 ; δ (Ph) = 7,7 ; 2 pics.

RMN¹³C : CDCl₃-CF₃CO₂D : (90/10)/TMS- |¹H| ; 75,46 MHz ; δ en ppm. $\delta(\text{P}-\text{C}-\text{C}-\text{P})$: 13,95-m , 14,88-m ; 15,27-m (δ de tous les CH₂ situés au milieu des ponts) ; $\delta(\text{P}^+-\text{CH}_2) = 21,30\text{-m}$ large ;

$\delta(\text{O}=\text{PCH}_2)$ de 28 à 29,5-m large ; P  . $\delta(\text{P}-\text{C}_1) . 116,44\text{-d-J} = 85,0 \text{ Hz}$ et 117,43-d- J = 84,52 Hz (ces déplacements chimiques des ¹³C situés en α de P⁺ correspondent aux 2 stéréoisomères détectés par ailleurs en RMN³¹P) , $\delta(\text{C}_2-\text{C}_3-\text{C}_4) . 129, 27 ; 130,08 ; 130,46 ; 132,44 ; 133,24 ; 135,17 ; 135,49$.

RMN³¹P : CDCl₃-CF₃CO₂D : (90/10)/H₃PO₄-|¹H| ; 32,44 MHz ; δ en ppm. $\delta(\text{P}^+) = 22,20$ et 22,45 ; $\delta(\text{P}=\text{O}) = 47,24$ et 47,47 ; 2 stéréoisomères (1/1).

Les caractéristiques en ultraviolet des composés 4 et 5 sont résumées dans le Tableau I.

Composés	(nm)	Bande E		Bande B	
4		218,5	262	267,5	274,5
	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	79,77	3,61	4,45	3,58
5		218,5	262	267,5	274,5
	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	95,2	3,65	4,47	4,49

Tableau I Spectrométrie UV des sels de bisphosphonium 4 et 5 :

$C = 1,70 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$. Solvant EtOH 95 %.

La bande E subit dans ce type de macrocyle un effet bathochrome par rapport à celle du benzène (203,5 nm) et l'augmentation de la taille du cycle provoque un effet hyperchrome. La bande B met en évidence des effets bathochrome et hyperchrome, importants par rapport au benzène (254 nm, $\epsilon = 204$), qui ne sont pas affectés par la taille du cycle.

Synthèse des tétraphényl-1,4,8,12 tétraoxo-1,4,8,12 tétraphospha-1,4,8,12 cyclopentadécane 6 et tétraphényl-1,5,9,13 tétraoxo-1,5,9,13 tétraphospha-1,5,9,13 cyclohexadécane 7

Composé 6

Un mélange de 1,072 mmole (1 g) de sel de phosphonium 4 dissous dans 10mL d'éthanol et 10,72 mmoles (0,43 g) de soude en solution dans 14mL d'eau est porté au reflux pendant 12 heures. Le solvant est éliminé sous vide (100°C/1 mm Hg) et le solide est traité 4 fois par 15mL de chloroforme à ébullition puis filtré à chaud. Après élimination de CHCl_3 sous vide le produit 6 est purifié par chromatographie sur colonne d'alumine neutre : $\text{MeOH/CH}_3\text{CO}_2\text{Et}$ (9-1). $R_f = 0,45$. Après séchage (100°C/0,01 mm Hg) on obtient 96. Rendement : 75 %. $F = 203-205^\circ\text{C}$. $\text{IR}(\text{CHCl}_3) : \nu(\text{P-Ph}) = 1440 \text{ cm}^{-1} ; \nu(\text{P=O}) = 1170 \text{ cm}^{-1}$. Données en accord avec la référence 4.

$\text{RMN}^1\text{H} : \text{CDCl}_3/\text{TMS} ; 80 \text{ MHz} ; \delta$ en ppm $\delta(\text{CH}_2) : \text{large massif entre } 1,3 \text{ et } 2,8 ; \delta(\text{Ph}) = 7,1 \text{ à } 8,1\text{-m}$. $\text{RMN}^{13}\text{C} : \text{CDCl}_3/\text{TMS}-|{}^1\text{H}| ; 75,46 \text{ MHz} ; \delta$ en ppm. $\delta(\text{C-C-C}) = 14,5 \text{ à } 16\text{-m large} ; \delta(\text{P-C-C-P}) = 29 \text{ à } 31\text{-m large} ; \delta(\text{P-C-C-P})$ de 19,5 à 22-m large ; $\delta(\text{Ph}) : 128,78 ; 130,33, 131,79\text{-3 massifs complexes}$.

$\text{RMN}^{31}\text{P} : \text{CDCl}_3/\text{H}_3\text{PO}_4^- |{}^1\text{H}| ; 32,44 \text{ MHz} ; \delta$ en ppm. $\delta = 37,25 \text{ et } 37,82$

Analyse : Calc. C : 64,71 H : 6,50 P : 19,04

6, $3\text{H}_2\text{O}$: Calc. 59,66 6,86 17,58

Tr. 60,29 6,82 17,60

Cette analyse confirme que le composé 6 est sous forme de trihydrate.

Composé 7

Même méthode opératoire mais l'éluant utilisé en chromatographie est le mélange : $\text{MeOH/CH}_3\text{CO}_2\text{Et}$ (1-1). $R_f = 0,60$. Rendement : 71 %. $F = 199-201^\circ\text{C}$.

IR(CHCl₃) : ν (P-Ph) = 1440 cm⁻¹ ; ν (P=O) = 1170 cm⁻¹

RMN¹H : CDCl₃/TMS ; 80 MHz ; δ en ppm. δ (CH₂) : large massif entre 1,5 et 2,7 , δ (Ph) = 7,2 à 7,9-m.

RMN¹³C : CDCl₃/TMS-|¹H| ; 75,46 MHz ; δ en ppm. δ (C-C-C) de 14 à 16-m large ; δ (P-C) = 29 à 31-m large ; δ (Ph) : 128,81 ; 130,47 ; 131,83-3 massifs complexes

RMN³¹P : CDCl₃/H₃PO₄-|¹H| ; 32,44 MHz ; δ en ppm. δ = 37,25 ; pic large.

BIBLIOGRAPHIE

- 1-a) R. MUENZE, B. GROSSMANN, J. Radioanal. Nucl. Chem., **86**, 89 (1984).
- b) E. DEUTSCH, W. BUSHONG, K.A. GLAVAN, R.C. ELDER, V.J. SODD, K.L. SCHOLZ, D.L. FORTMAN, S.J. LUKES, Science, **214**, 85 (1981).
- c) J.L. VANDERHEYDEN, M.J. HEEG, E. DEUTSCH, Inorg. Chem., **24**, 1666 (1985).
- 2-a) E.P. KYBA, C.W. HUDSON, M.J. McPHAUL, A.M. JOHN, J. Amer. Chem. Soc., **99**, 8053 (1977).
- b) R.E. DAVIS, C.W. HUDSON, E.P. KYBA, J. Amer. Chem. Soc., **100**, 3642 (1978).
- c) E.P. KYBA, R.E. DAVIS, C.W. HUDSON, A.M. JOHN, S.B. BROWN, M.J. McPHAUL, L.K. LIU, A.C. GLOVER, J. Amer. Chem. Soc., **103**, 3868 (1981).
- d) E.P. KYBA, S.S.P. CHOU, J. Org. Chem., **46**, 860 (1981).
- e) T.A. DELDONNO, W. ROSEN, J. Amer. Chem. Soc., **99**, 8051 (1977).
- f) L. MAIER, Helv. Chem. Acta., **48**, 1034 (1965).
- g) S.D. VENKATARAMU, M. EL-DEEK, K.D. BERLIN, Tetrahedron Letters, 3365 (1976).
- h) M. CIAMPOLINI, P. DAPPORTO, N. NARDI, F. ZANOBINI, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 177 (1980).
- i) M. CIAMPOLINI, P. DAPPORTO, A. DEI, N. NARDI, F. ZANOBINI, Inorg. Chem., **21**, 489 (1982).
- j) F. MATHEY, F. MERCIER, F. NIEF, J. FISCHER, A. MITSCHLER, J. Amer. Chem. Soc., **104**, 2077 (1982).
- k) J. FISCHER, A. MITSCHLER, F. MATHEY, F. MERCIER, J. Chem. Soc., Dalton Trans., **841** (1983).
- l) E.M. TSVETKOV, A.N. BOVIN; V. Kh. SYUNDYUKOVA, Russ. Chem. Rev., **57**, 776 (1988).
- 3- M.VINCENS, J.T. GRIMALDO-MORON, R. PASQUALINI, M. VIDAL, Tetrahedron Letters, **28**, 1259, 1987.
- 4-a) L. HORNER, P. WALACH, H. KUNZ, Phosphorus and Sulfur, **5**, 171 (1978).
- b) L. HORNER, H. KUNZ, P. WALACH, Phosphorus, **6**, 63 (1975).
- 5- M. BAACKE, O. STELZER, V. WRAY, Chem. Ber., **113**, 1356 (1980).
- 6- A.M. AGUIAR, M.G. RAGHANAN NAIR, J. Org. Chem., **33**, 579 (1968).
- 7- H.J. CRISTAU, L. CHICHE, F. FALLOUH, P. HULLOT, G. RENARD, H. CHRISTOL, Nouv. J. Chim., **8**, 191 (1984).