

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

SYNTHESE DE SPIROPHOSPHORANES CONTENANT UNE LIAISON P-C

M. Willson^a; R. Burgada^b

^a Laboratoire des Heterocycles du Phosphore et de l'Azote, Université Paul Sabatier, Toulouse Cedex, France ^b Department of Chemistry, Laboratoire des Organoéléments, Université Pierre et Marie Curie, Paris Cedex 05, France

To cite this Article Willson, M. and Burgada, R.(1978) 'SYNTHESE DE SPIROPHOSPHORANES CONTENANT UNE LIAISON P-C', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 7: 1, 115 — 121

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086647808069931

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086647808069931>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

SYNTHÈSE DE SPIROPHOSPHORANES CONTENANT UNE LIAISON P-C

M. WILLSON et R. BURGADA†

*Laboratoire des Heterocycles du Phosphore et de l'Azote, Université Paul Sabatier,
118 Route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex (France)*

*†Laboratoire des Organoéléments, Université Pierre et Marie Curie,
Tour 44, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05 (France)*

(Received November 16, 1978)

Les réactions des oxa et oxazaspirophosphoranes à liaison P-H (1)-(4) avec les doubles liaisons activées C=C conduisent aux spirophosphoranes à liaison P_vC (9)-(20). Nous considérons les composés (9)-(20) comme des précurseurs de phosphonates. Le mécanisme de ces réactions a été examiné.

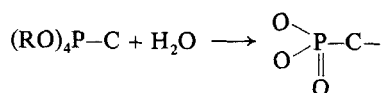
The reaction of oxa and oxazaspirophosphoranes containing P-H bond (1)-(4) with C=C activated double bond lead to spirophosphoranes containing P_v-C bond (9)-(20). We consider compounds (9)-(20) as phosphonates precursors. The mechanism of these reactions has been examined.

INTRODUCTION

L'étude de modèles stables pentacoordinés contenant 5 liaisons P-O a largement contribué à une meilleure connaissance du mécanisme des réactions intervenant dans la chimie des phosphates.

Les pentaoxyspirophosphoranes stables sont des précurseurs de phosphates auxquels ils conduisent par hydrolyse,¹ inversement la substitution nucléophile sur les phosphates se réalise par l'intermédiaire d'une structure pentacoordinée; si le réactif nucléophile est OH, l'intermédiaire pourra être un pentaoxyphosphorane.²

Il nous a paru intéressant de transposer ce concept à la chimie des phosphonates et de synthétiser des modèles pentacoordinés contenant 4 liaisons P-O et une liaison P-C qui sont des précurseurs de phosphonates comme le montre leur hydrolyse.³



L'étude de ces modèles doit permettre une approche de mécanisme de la substitution nucléophile sur les phosphonates. La réactivité et l'évolution (chimique et stéréochimique) du modèle pentacoordiné ainsi que les réactions éventuelles de coupure de la liaison P-C dépendent de la nature des 4 ligands liés au phosphore et des substituants

fixés sur l'atome de carbone. De ceci découle la nécessité de synthétiser des molécules comportant différents substituants.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Dans un précédent travail, nous avons décrit les réactions d'addition des spirophosphoranes à liaison P-H sur la double liaison C=O⁴ et sur la double liaison C=N.⁵ Nous allons envisager ici les réactions d'addition sur la double liaison C=C selon le schéma général A. Pour cela nous avons choisi quatre modèles de spirophosphoranes à liaison P-H (Schéma B), et quatre modèles d'éthyléniques à double liaison "activée" par des

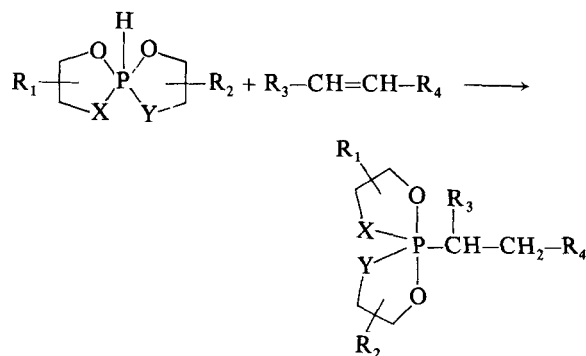


SCHÉMA A

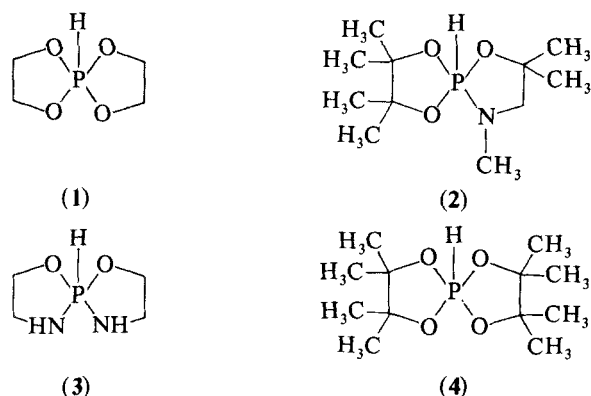
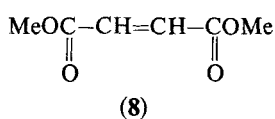
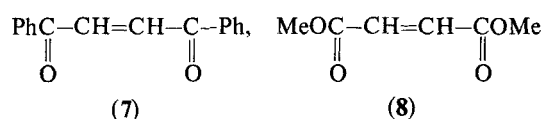
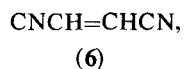
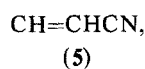


SCHÉMA B

substituants électroattracteurs l'acrylonitrile, le dicyanoéthylène, le dibenzoyléthylène et le maléate diméthylque.



A partir de ces huit réactifs, nous avons préparé 12 spiroposphoranes nouveaux (Tableau I) selon le schéma général A. Les preuves de structure sont fondées sur l'analyse pondérale, les déplacements chimiques en RM de ^{31}P et sur une analyse structurale détaillée par RM de ^1H qui fait l'objet d'un autre article.⁶

Les phosphoranes (1), (2) et (3) réagissent dans des conditions voisines avec (5), (6), (7) et (8), le spiroposphorane (2) étant le plus réactif, par contre le spiroposphorane (4) ne s'additionne qu'en présence d'initiateurs de radicaux, ce qui entraîne en même temps une polymérisation en particulier dans le cas de l'acrylonitrile, de telle sorte que dans cette série seul le composé (20) résultant de la réaction (4) + (8) a été isolé.

Dans les composés (10), (11), (12), (14), (15), (16), (18), (19) et (20) l'atome de carbone directement lié au phosphore est chiral, dans les composés (14), (15) et (16) l'atome de phosphore est également un centre chiral aussi bien dans le cas d'une géométrie bipyramidale trigonale que dans le cas d'une géométrie pyramidale à base carrée; on peut donc s'attendre à trouver pour (14), (15), et (16) deux diastéréoisomères, ce qui est bien observé pour (15) et (16) qui montrent en ^{31}P (Tableau I) 2 signaux (un par diastéréoisomère), deux séries de

signaux sont également observables⁶ en RM de ^1H ; sans entrer ici dans les détails disons à titre d'exemple que le composé (16) montre pour les groupes méthyle fixés sur le cycle 2 séries de 6 signaux distincts.⁶ Par contre, nous n'avons pu déceler qu'un seul diastéréoisomère pour le composé (14).

Deux mécanismes peuvent être envisagés pour expliquer ces réactions d'addition un mécanisme ionique⁵ (Schéma C) et un mécanisme radicalaire faisant intervenir probablement le radical spiroposphoranyle.⁷ Dans le mécanisme ionique, c'est la forme tautomère tricoordinée du spiroposphorane, agissant comme nucléophile, qui intervient pour (1) et (2) qui donnent respectivement (1') et (2') (Schéma D). A 100° et en l'absence de réactifs (1) existe à 50% sous la forme (1')⁸ et (2) à 25% sous la forme (2').⁹ Inversement les spiroposphoranes (3) et (4) sont très stables sous la forme pentacoordinée, par exemple la forme tautomère tricoordinée de (4) n'a jamais pu être décelée. Précisément le spiroposphorane (4) ne s'additionne sur les doubles liaisons qu'en présence

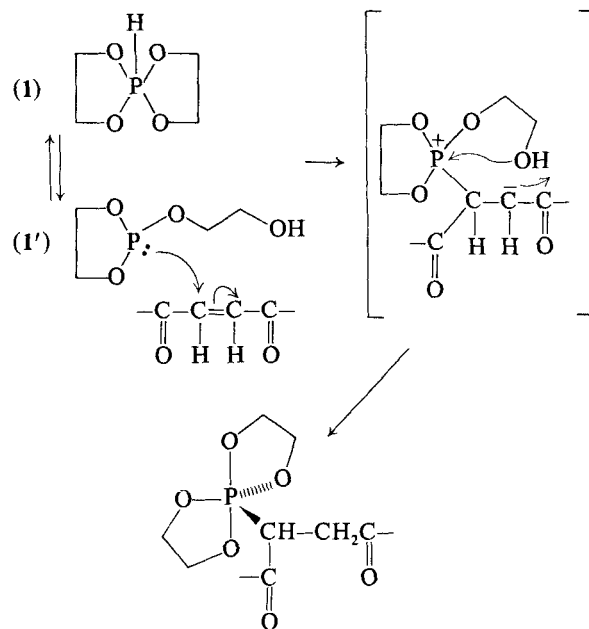


SCHÉMA C

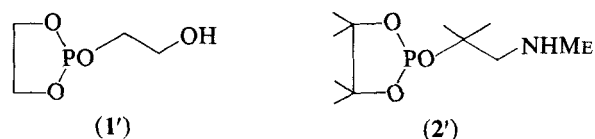


SCHÉMA D

TABLEAU I
L'atome d'azote du cycle de (13) à (16) est substitué par un groupement Me

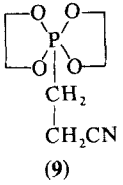
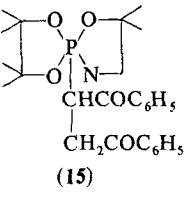
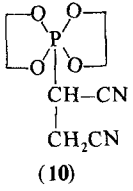
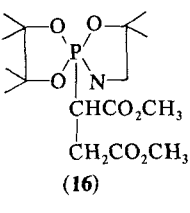
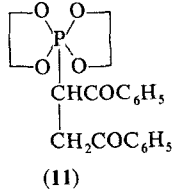
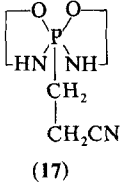
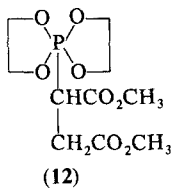
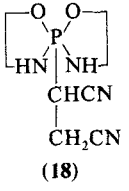
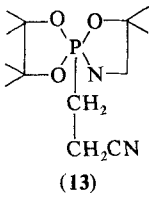
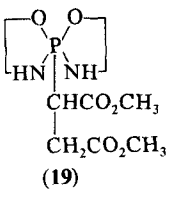
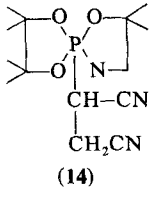
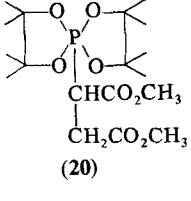
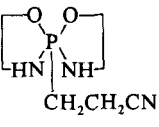
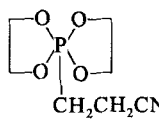
Composés	$\delta^{31}\text{P}$ ppm	Rdt %	Eb ou F °C	Composés	$\delta^{31}\text{P}$ ppm	Rdt %	Eb ou F °C
 (9)	-12	90	108 (0,05 mm)	 (15)	-39 -42	100	163
 (10)	-27	40	non isolé	 (16)	-40 -41	100	hygrosc.
 (11)	-12	50	très hygros.	 (17)	-38	90	non isolé
 (12)	-13,5	100	très hygros.	 (18)	-42 -43	90	132
 (13)	-38	100	128 (0,05 mm)	 (19)	-38 -39	80	96
 (14)	-46,5	100	125	 (20)	-29	90	124

TABLEAU II

Taux de formation des phosphoranes (17) et (9) en fonction du temps, de la température, de la dilution et de la présence d'AIBN

Composes formes	Sans solvant	Sans solvant + AIBN	Dans CH ₂ Cl ₂	Dans CH ₂ Cl ₂ + AIBN	Sans solvant 80°	Sans solvant + AIBN 80°
 (17)	72 h-33%	65 h-70%	70 h-0%	70 h-30%	15 mn-80%	15 mn-80%
 (9)	72 h-0%	72 h-0%			2 h-30% 21 h-60%	2 h-30% 21 h-60%

d'initiateurs de radicaux. Dans les cas extrêmes, dans lesquels seule la présence d'un initiateur de radicaux permet d'obtenir une transformation (cas du spiroposphorane (4)) ou au contraire quand la réaction est catalysée par les agents basiques et que les initiateurs de radicaux sont sans effet. Le choix du mécanisme prédominant est clair.

Le spiroposphorane (3) présente la particularité de donner à la fois une réaction d'addition radicalaire (comme (4)) et une réaction d'addition acidobasique (comme (1) et (2)).

Le Tableau II montre le rendement obtenu dans l'action du phosphorane (3) sur l'acrylonitrile dans diverses conditions. A titre de comparaison nous rappelons aussi, les données relatives à l'addition de l'acrylonitrile sur le spiroposphorane (1).

— Il est clair que le diazadioxaphosphorane (3) réagit beaucoup plus vite que le tétraoxaphosphorane (1).

— L'addition du phosphorane (3) sur l'acrylonitrile à température ordinaire est accélérée en

présence d'initiateur de radicaux (AIBN), ce qui n'est pas le cas pour le phosphorane (1), cet effet très sensible à température ordinaire n'apparaît plus à 80°.

Ceci suggère la concurrence entre deux réactions l'une ionique, l'autre radicalaire dont les vitesses varient selon les conditions opératoires:

D'autre part, nous voyons que le spiroposphorane (2) réagit rapidement avec le dicyanoéthylène sans initiateur de radicaux. Tandis que nous avons montré antérieurement¹⁰ qu'il ne réagit sur l'éther d'éthyle et de vinyle qu'en présence d'azobisisobutyronitrile (Schéma E). Enfin l'addition ionique ou radicalaire peuvent donner des produits totalement différents (Schéma F); comme nous l'avons observé¹⁰ dans le cas du spiroposphorane (1) qui en présence d'AIBN conduit au phosphorane (21)¹¹ et en l'absence de catalyseur au phosphite (22). La formation du phosphite (22) s'explique bien: le spiroposphorane (1) est en équilibre avec sa forme tautomère tricoordinée (1')

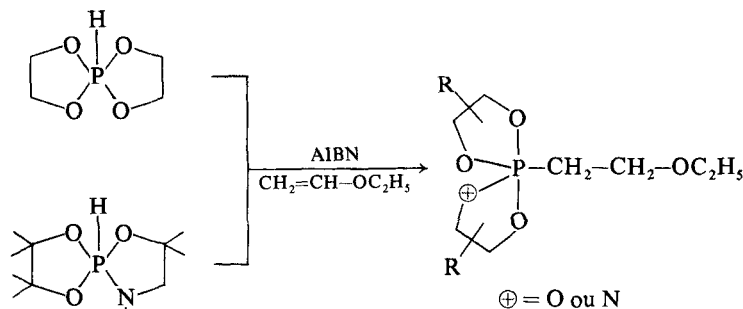
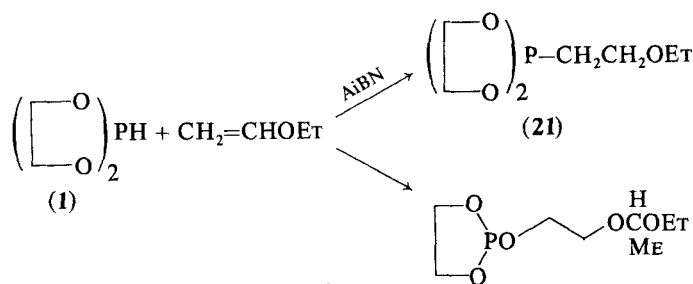


SCHÉMA E



(Schéma D), cette forme tricoordinée présente deux centres nucléophiles. Le phosphore et la fonction —OH qui entrent en compétition pour attaquer les centres électrophiles.⁵

En conclusion, nous voyons que en fonction des réactifs des substrats et des conditions expérimentales il est possible de favoriser l'un ou l'autre des deux mécanismes.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les analyses (CHNP) ont été effectuées par le Service Central de Microanalyses du CNRS.

Les points de fusion sont pris en tube capillaire non scellé avec un appareil Büchi.

Les spectres d'absorption infrarouge ont été réalisés à l'aide d'un spectrographe Perkin-Elmer à double faisceau modèle 125.

Les spectres de RMN du ³¹P ont été enregistrés sur des appareils Perkin-Elmer modèle R10 à 24,3 MHz et Brucker modèle WH 90 à 36,43 MHz. Les déplacements chimiques sont mesurés en millièmes (ppm dans le texte) à partir du signal d'une solution d'acide phosphorique à 85%, négativement vers les champs forts.

Spirophosphorane (9)

A 3,06 g (2/100 de mole) d'hydrospirophosphorane (1) on additionne 1,06 g (2/100 de mole) d'acrylonitrile, le mélange est chauffé à l'aide d'un bain d'huile jusqu'à ébullition de l'acrylonitrile 77°–78°C. Après 8 heures de chauffage, le spectre de résonance magnétique du ³¹P réalisé sur le mélange réactionnel après retour à la température ordinaire, montre la composition suivante: $\delta = -2$ ppm (90%) et $\delta = -25$ ppm ($J_{P-H} = 826$ Hz) (10%). Après distillation sous vide on isole le phosphorane (9)

Rdt = 80%; Eb_{0,05 mm} = 108–110°C; $n_D^{21} = 1,4805$; C₇H₁₂N₄O₄P₁ (205).

Calc. %	C	40,97	H	5,85	N	6,87	P	15,12
Exp.	39,68	5,91	5,57	15,68				

Spirophosphorane (10)

A 1,52 g (1/100 de mole) d'hydrospirophosphorane (1) on additionne 0,78 g (1/100 de mole) de dicyanoéthylène. Le mélange chauffé quelques minutes à 110°C devient rapidement noir. La réaction n'est terminée qu'après deux heures de chauffage à 110°C mais le mélange est alors noir

et pâteux. Le spectre de résonance magnétique du ³¹P indique la composition suivante:

$\delta = -27$ ppm (40%) $\delta = -25$ ppm ($J_{P-H} = 820$ Hz) (40%)
 $\delta = +138$ ppm (20%)

Spirophosphorane (11)

A 1,52 g (1/100 de mole) d'hydrospirophosphorane (1) on additionne 2,36 g (1/100 de mole) de dibenzoyléthylène dans 10 ml de chlorure de méthylène anhydre en présence de 0,1 g d'AIBN. Le mélange est agité, et maintenu à 36°C à l'aide d'un bain d'huile pendant 5 jours. Le spectre de résonance magnétique du ³¹P du mélange réactionnel indique que la transformation du phosphorane (1) est incomplète.

$\delta = -12$ ppm (40%) $\delta = -25$ ppm ($J_{P-H} = 820$ Hz) (50%)
 $\delta = -17$ ppm (10%)

Chauffé deux jours de plus à 36°C le mélange réactionnel a la composition suivante:

$\delta = -12$ ppm (50%) $\delta = -2$ ppm (20%) $\delta = 17$ ppm (30%)

Après évaporation sous vide du solvant, le résidu pâteux est gardé au froid (+5°C) et le résidu solide formé est filtré et lavé avec de l'hexane anhydre. On isole des cristaux jaunes en très faible quantité qui sont le phosphorane (11)

Rdt = 20%; F = les cristaux au contact de l'air deviennent pâteux; RMN ³¹P $\delta = -12$ ppm; C₂₀H₂₁O₆P₁ (388).

Calc. %	C	61,85	H	5,41	P	7,98
Exp.	61,01	5,73	6,15			

Spirophosphorane (12)

A 2,78 g (1,8/100 de mole) d'hydrospirophosphorane (1) on additionne 2,70 g (1,8/100 de mole) de maléate diméthylque. Le mélange est chauffé (à l'aide d'un bain d'huile) à 110°C pendant 6 heures. Le spectre de résonance magnétique du ³¹P du mélange réactionnel est alors constitué d'un seul signal $\delta = -12,5$ ppm. A température ordinaire le composé solide qui se forme peut être conservé plusieurs semaines dans un dessiccateur en présence d'anhydride phosphorique, sans qu'il subisse d'altération. Ce solide est recristallisé dans le benzène anhydre bouillant et les cristaux qui se forment sont filtrés et séchés sous vide. A l'état pur ce phosphorane très hygroscopique s'hydrolyse rapidement.

Rdt = 90%; RMN ³¹P $\delta = -13,5$ ppm; C₁₀H₁₇O₈P₁ (296).

Calc.	C	40,54	H	5,74	P	10,47
Exp.	39,67	5,59	10,43			

Spirophosphorane (13)

A 2,50 g (1/100 de mole) d'hydrospiroposphorane (2) on additionne 0,53 g (1/100 de mole) d'acrylonitrile. Le mélange est agité et chauffé pendant 22 heures à 40°C. Après retour à température ambiante le spectre de résonance magnétique du ^{31}P indique un seul signal à $\delta = -39$ ppm. Après distillation on isole le phosphorane (13).

Si l'on opère avec un excès d'acrylonitrile, l'addition a lieu à température ordinaire et la réaction est complète après 3 heures de contact des réactifs. L'excès d'acrylonitrile est chassé par évaporation sous vide et le résidu liquide distillé sous vide.

Rdt = 90%; $E_{b,0,05\text{ mm}} = 128^\circ\text{C}$; $n_D^{21} = 1,470$; $\text{RMN}^{31}\text{P}\delta = -38$ ppm; $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_1$ (302).

Calc. %	C	55,62	H	8,94	N	9,27	P	10,26
Exp.		54,92		9,01		9,15		10,57

Spirophosphorane (14)

A 2,50 g (1/100 de mole) d'hydrospiroposphorane (2) on additionne 0,78 g (1/100 de mole) de dicyanoéthylène. Le contact des réactifs est légèrement exothermique et après 10 minutes à température ordinaire le mélange réactionnel est liquide et son spectre de résonance magnétique du ^{31}P indique un seul signal $\delta = -47$ ppm. Lentement à température ambiante il se forme un composé solide qui est recristallisé dans le tétrachlorure de carbone anhydre. Les cristaux blancs sont filtrés et séchés sous vide.

Rdt = 90%; $f = 125^\circ\text{C}$; $\text{RMN}^{31}\text{P}\delta = -46,5$ ppm; $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}_1$ (327).

Calc. %	C	55,04	H	7,95	N	12,84	P	9,48
Exp.		55,09		7,98		12,87		9,43

Spirophosphorane (15)

A 2,50 g (1/100 de mole) d'hydrospiroposphorane (2) on additionne lentement 2,36 g (1/100 de mole) de dibenzoyl-éthylène dans 8 ml de tétrahydrofur anhydre. Le contact des réactifs est légèrement exothermique. Lorsque le mélange réactionnel est stabilisé à température ordinaire, le spectre de résonance magnétique du ^{31}P montre deux signaux à $\delta = -39$ ppm et $\delta = -42$ ppm. Le solvant est chassé sous vide et le résidu solide qui se forme est recristallisé dans le benzène anhydre. Les cristaux filtrés et séchés sous vide sont constitués par les deux isomères du spiroposphorane (15).

Rdt = 80%; $F = 163^\circ\text{C}$; $\text{RMN}^{31}\text{P}\delta = -39$ ppm et -42 ppm; $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_5\text{P}_1$ (485).

Calc. %	C	66,80	H	7,42	N	2,88	P	6,39
Exp.		66,67		7,50		2,93		6,60

Spirophosphorane (16)

A 2,49 g (1/100 de mole) d'hydrospiroposphorane (2) on additionne 1,44 g (1/100 de mole) de maléate diméthylque. Le mélange réactionnel est gardé sous agitation à température ordinaire. Après 48 heures le spectre de résonance magnétique du ^{31}P à 24,3 MHz indique un seul signal à $\delta = -41$ ppm. Il en est de même lorsque le mélange des deux réactifs est chauffé pendant 1 heure à 90°C.

Après plusieurs jours à basse température (+5°C) il se forme un composé solide qui est recristallisé dans un minimum de chlorure de méthylène anhydre et les cristaux formés sont filtrés et séchés sous vide.

Rdt = 80%; $F =$ les cristaux au contact de l'air deviennent pâteux; $\text{RMN}^{31}\text{P}(36,4\text{ MHz})\delta = -40$ ppm, -41 ppm; $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_7\text{P}_1$.

Calc. %	C	50,39	H	8,39	N	3,67	P	8,13
Exp.		50,21		7,63		2,53		8,53

Spirophosphorane (17)

A 3 g (2/100 de mole) d'hydrospiroposphorane (3) on additionne 1,06 g (2/100 de mole) d'acrylonitrile; le mélange est agité et l'évolution de la réaction est suivie en RM du ^{31}P .

A 20°C après 72 h.	$\delta = -38$ ppm (33%)
	$\delta = -53$ ppm ($J_{\text{P-H}} = 740$ Hz) (66%)
A 70°C après 15'	$\delta = -38$ ppm (80%)
	$\delta = -53$ ppm ($J_{\text{P-H}} = 740$ Hz) (20%)
A 110°C après 5'	$\delta = -38$ ppm (90%).

En fin de réaction le composé solide formé n'a jamais pu être purifié et tous les essais de recristallisation sous atmosphère d'azote sec dans les solvants anhydres: benzène, hexane, chloroforme, chlorure de méthylène, conduisent à la formation d'une huile.

Spirophosphorane (18)

A 3 g (2/100 de mole) d'hydrospiroposphorane (3) dissout dans 10 ml de benzène anhydre, on additionne 1,60 g (2/100 de mole) de dicyanoéthylène dans 10 ml de benzène anhydre. Le mélange est chauffé pendant 1 heure à 70°C. Après retour à température ordinaire le précipité qui apparaît lentement est filtré sous atmosphère d'azote sec et lavé avec du benzène anhydre: il se forme une glue jaune qui est séparée du composé cristallisé. La recristallisation dans le benzène anhydre permet d'isoler les cristaux des deux isomères du phosphorane (18).

Rdt = 70%; $F = 132^\circ\text{C}$; $\text{RMN}^{31}\text{P}(36,4\text{ MHz})\delta = -42$ ppm et -43 ppm; $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_1$ (228)

Calc. %	C	42,10	H	5,70	N	13,52	P	24,56
Exp.		43,33		5,94		12,29		24,63

Spirophosphorane (19)

A 1 g d'hydrospiroposphorane (3) on additionne 1 g de maléate diméthylque. Le mélange est chauffé à l'aide d'un bain marie (94°C) pendant 30 minutes. Après retour à température ordinaire, le mélange devient lentement un solide pâteux: il est lavé avec du benzène anhydre puis avec du chlorure de méthylène anhydre. Une fraction huileuse reste insoluble, elle est séparée de la solution. Dans cette solution gardée à basse température (-10°C) il se forme lentement un composé solide qui est filtré sous azote sec et séché sous vide.

Rdt = 70%; $F = 94-98^\circ\text{C}$; $\text{RMN}^{31}\text{P}(36,4\text{ MHz})\delta = -38$ ppm et -39 ppm; $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_1$ (294).

Calc. %	C	40,81	H	6,64	N	9,52	P	10,54
Exp.		40,84		6,66		9,30		10,50

Spirophosphorane (20)

A 2,64 (1/100 de mole) d'hydrospirophosphorane (**4**) dans 5 ml de benzène anhydre, on additionne 1,44 g (1/100 de mole) de maléate diméthylque en solution dans 5 ml de benzène anhydre et 0,1 g d'AIBN. Le mélange est agité et maintenu à 80°C pendant 10 heures. On concentre la solution en évaporant sous vide le solvant et le résidu solide est recristallisé dans le benzène anhydre bouillant.

Cette addition peut être faite sans solvant en présence d'AIBN dans les mêmes conditions de temps et de température que précédemment:

Les cristaux sont filtrés sous azote sec et séchés sous vide.

Rdt = 80%; F = 124°C; RMN³¹P(36,4 MHz) δ = -29 ppm; C₁₈H₃₃O₈P₁ (408).

Calc. %	C	52,94	H	8,09	P	7,60
Exp.		52,59		8,13		7,62

BIBLIOGRAPHIE

1. F. Ramirez, O. P. Madan et C. P. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 670 (1965).
2. F. H. Westheimer, *Acc. Chem. Res.* **1**, 70 (1968).
3. H. Goncalves et J. P. Majoral, *Phosphorus and Sulfur* **4**, 343 (1978); et **4**, 357 (1978).
4. R. Burgada et H. Germa, *C.R. Acad. Sci., Paris* **267**, C, 270 (1968); H. Germa et R. Burgada, *Bull. Soc. chim.*, Fr. 2607 (1975).
5. (a) C. Laurencio et R. Burgada, *Tetrahedron* **32**, 2089 (1976); (b) R. Burgada, *Bull. Soc. chim., Fr.* 407 (1975); (c) R. Burgada, *Phosphorus and Sulfur* **2**, 237 (1976); Plenary Lecture, The Vth International Conference of Organic Phosphorus Chemistry, Gdansk Poland, 1974.
6. M. Willson, J. Navech et R. Burgada, *Phosphorus and Sulfur*, in press.
7. D. Griller et B. P. Roberts, *J. Organometal. Chem.* **42**, 47 (1972); *J. Chem. Soc., Perkin II*, 1416 (1973).
8. D. Bernard, C. Laurencio et R. Burgada, *J. Organometal. Chem.* **47**, 113 (1973).
9. R. Burgada et C. Laurencio, *J. Organometal. Chem.* **66**, 255 (1974).
10. C. Laurencio et R. Burgada, *Tetrahedron* **32**, 2253 (1976).
11. N. P. Grechkin et G. S. Gubanov, *Izest. Akad. Nauk, SSSR* **12**, 2803 (1970).