

This article was downloaded by:
On: 29 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>

REACTION DES BASES CONJUGUEES DE PHOSPHORANES A LIAISON P-H SUR LES α -CETOACIDES. STABILISATION DES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS

Aurelio Munoz^a, Lydia Lamandé^a

^a Laboratoire de Synthèse, Structure et Réactivité des Molécules phosphorées, UA au CNRS N° 454 Université Paul Sabatier, Toulouse Cedex, France

To cite this Article Munoz, Aurelio and Lamandé, Lydia(1992) 'REACTION DES BASES CONJUGUEES DE PHOSPHORANES A LIAISON P-H SUR LES α -CETOACIDES. STABILISATION DES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 70: 1, 263 — 272

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509208049175

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509208049175>

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.

REACTION DES BASES CONJUGUEES DE PHOSPHORANES A LIAISON P-H SUR LES α -CETOACIDES. STABILISATION DES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS

AURELIO MUÑOZ et LYDIA LAMANDÉ

*Laboratoire de Synthèse, Structure et Réactivité des Molécules phosphorées, UA
au CNRS N° 454 Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne 31062
Toulouse Cedex, France*

(Received February 28, 1992; in final form April 23, 1992)

Triethylammonium salts of unusual α -phosphoranyl- α -hydroxyacids have been prepared by reacting hydridophosphoranes with pyruvic, phenylpyruvic and keto-2-glutaric acids, in the presence of triethylamine. These compounds react with phosphorus trichloride or (and) chloro-2-dioxaphospholane-1,3,2 giving new polynuclear spirophosphoranes.

Les sels de triéthylammonium d' α -phosphoranyl- α -hydroxyacides ont été préparés en faisant réagir des phosphoranes à liaison P—H sur les acides pyruvique, phénylpyruvique et céto-2-glutarique, en présence de triéthylamine. Ces composés réagissent sur le trichlorure de phosphore ou (et) le chloro-2-dioxaphospholane-1,3,2 pour donner de nouveaux spirophosphoranes polynucléaires.

Key words: Hydridophosphoranes; α -phosphoranyl- α -hydroxyacids; polynuclear spirophosphoranes.

I. INTRODUCTION

Dans un travail précédent nous avons montré que l'acide benzoylformique réagit avec les bases conjuguées du spirophosphorane **1** pour conduire à des adduits à atome de phosphore hexacoordonné.¹ Nous avons étendu cette étude au phosphorane bicyclique **2** et aux acides pyruvique, phénylpyruvique et céto-2-glutarique.

II. RESULTATS ET DISCUSSION

Les composés **1** et **2** réagissent immédiatement, à la température ordinaire, en solution dans le chlorure de méthylène et en présence d'une base (triéthylamine, quinuclidine) sur les acides pyruvique, phénylpyruvique et céto-2-glutarique, pour donner d'autres phosphoranes à liaison P—C et non des adduits à atome de phosphore hexacoordonné (Schémas 1 et 2). Les déplacements chimiques en RMN³¹P, très proches de ceux des composés isologues **3** et **4**, permettent de conclure dans ce sens (Tableau I).^{1,2} Les phosphoranes obtenus à partir du composé **1** donnent lieu à deux signaux d'intensité comparable, alors que le mélange de la réaction avec le phosphorane **2** présente un seul pic. Les structures **5–10** sont effectivement confirmées par les spectres de RMN¹³C et les analyses élémentaires. On observe, notamment, les couplages caractéristiques ¹J_{P-C} (Tableau I). Pour les composés **5–7**, le dédoublement des signaux confirme l'existence de deux isomères, déjà observée en RMN³¹P. En fait, ces dérivés existent sous la forme de deux couples

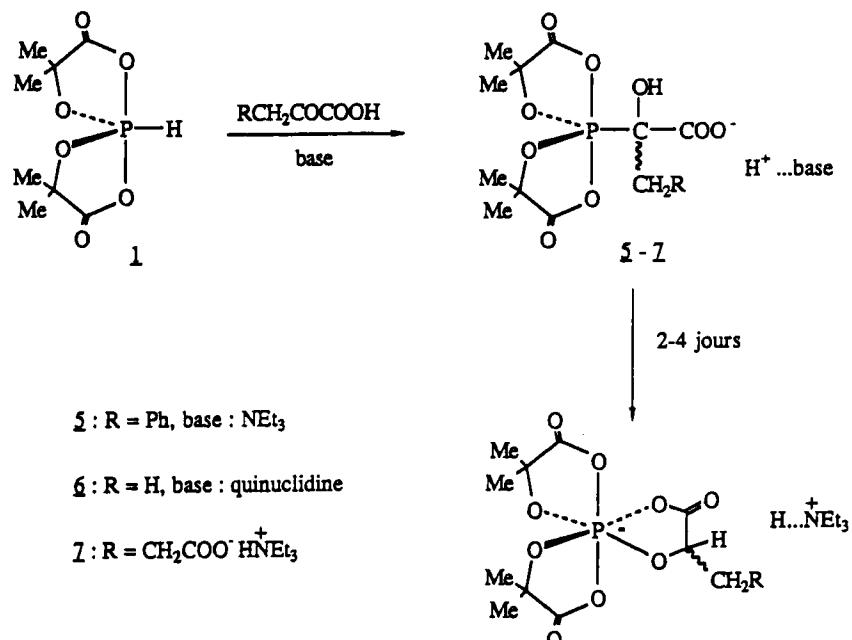


Schéma 1

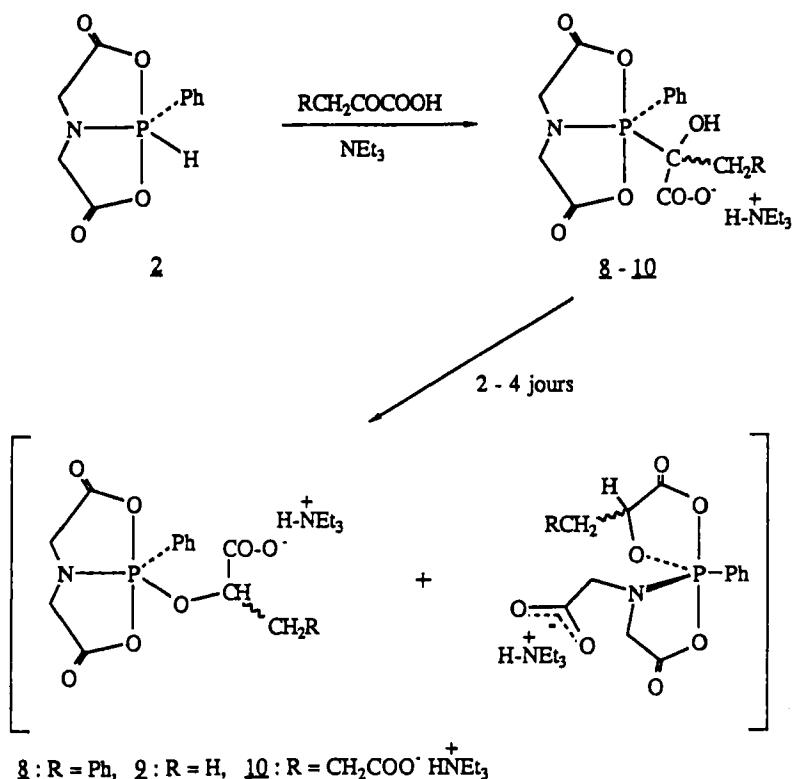


Schéma 2

TABLEAU I

Paramètres de RMN(³¹P, ¹³C) des anions des composés 5-10 et des composés 11-13. Les valeurs soulignées correspondent aux isomères majoritaires

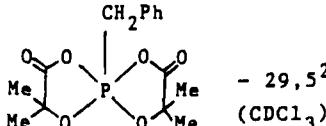
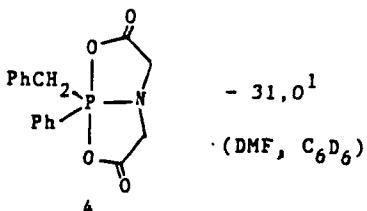
Composés	³¹ P ppm (J_{P-H} Hz)	¹³ C ppm (J_{P-C} Hz)
	- 29,5 ² (CDCl ₃)	
<u>3</u>		
	- 31,0 ¹ (DMF, C ₆ D ₆)	
<u>4</u>		
<u>5</u>	- 30, t, $J_{P-H} = 7,6$ (C ₆ D ₆)	173,6, d, $J_{P-C} = 5$, O=C-O ⁻
	- 33,6, t, $J_{P-H} = 5$	<u>172,6</u> , d, $J_{P-C} = 5,2$, O=C-O ⁻
		172,9, d, $J_{P-C} = 7,4$, O=C-O-P
		137,8 - 126,5, m, C aromatiques
		<u>84,4</u> , d, $J_{P-C} = 178$, P-C
		84,1, d, $J_{P-C} = 183$, P-C
		80,6, d, $J_{P-C} = 5,5$, C-O-T
		<u>44,2</u> , d, $J_{P-C} = 7,5$, CH ₂ -Ph
		42,3, d, $J_{P-C} = 7$, CH ₂ -Ph
		26,9 CH ₃
		24,0, d, $J_{P-C} = 7,8$, CH ₃
		23,9, d, $J_{P-C} = 8$, CH ₃
		(C ₆ D ₆)

TABLEAU I (*suite*)

Composés	^{31}P ppm ($J_{\text{P-H}}$ Hz)	^{13}C ppm ($J_{\text{P-C}}$ Hz)
<u>6</u>	- 30,5, q, $^3J_{\text{P-H}} = 21,4$ - <u>33,5</u> , q, $^3J_{\text{P-H}} = 22,4$	<u>176,6</u> , d, $J_{\text{P-C}} = 6,7$, $\text{O}=\text{C}-\text{O}^-$ 175,3, d, $J_{\text{P-C}} = 5$, $\text{O}=\text{C}-\text{O}^-$ 172,8, d, $J_{\text{P-C}} = 7,8$, $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{P}$ (C_6D_6) 81,8, d, $J_{\text{P-C}} = 185$, P-C 80,7, d, $J_{\text{P-C}} = 185,3$, P-C 80,8, d, $J_{\text{P-C}} = 5,5$, $\text{C}-\text{O}-\text{P}$ 80,7, d, $J_{\text{P-C}} = 5,5$, $\text{C}-\text{O}-\text{P}$ 25,4, d, $J_{\text{P-C}} = 6$, $\underline{\text{CH}_3}-\text{C}-\text{P}$ 26,6 $\underline{\text{CH}_3}-\text{C}-\text{O}$ 24,0, d, $J_{\text{P-C}} = 7,5$, $\underline{\text{CH}_3}-\text{C}-\text{O}$ (C_6D_6)
<u>7</u>	- 30,1 - 33,7	177,5, $\text{CH}_2-\underline{\text{CO}-\text{O}}^-$ 174,4, d, $J_{\text{P-C}} = 10,7$, $-\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}^-$ 173,5, d, $J_{\text{P-C}} = 4,3$, $-\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}^-$ (CH_2Cl_2) 172,9, d, $J_{\text{P-C}} = 7,1$, $\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{P}$ 172,6, d, $J_{\text{P-C}} = 8,2$, $\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{P}$ 83,8, d, $J_{\text{P-C}} = 181,2$, $\text{C}-\text{P}$ 83,2, d, $J_{\text{P-C}} = 184,2$, $\text{C}-\text{P}$ 80,4, d, $J_{\text{P-C}} = 5,8$, $\text{C}-\text{O}-\text{P}$ 35,0, d, $J_{\text{P-C}} = 7$, $\underline{\text{CH}_2}-\text{CO}-\text{O}^-$ 32,8, d, $J_{\text{P-C}} = 7,3$, $\underline{\text{CH}_2}-\text{CO}-\text{O}^-$ 31,8, d, $J_{\text{P-C}} = 13,3$, $\underline{\text{CH}_2}-\text{C}-\text{P}$ 30,9, d, $J_{\text{P-C}} = 17$, $\underline{\text{CH}_2}-\text{C}-\text{P}$ (C_6D_6 , CH_2Cl_2)

TABLEAU I (*suite*)

Composés	^{31}P ppm ($J_{\text{P}-\text{H}}$ Hz)	^{13}C ppm ($J_{\text{P}-\text{C}}$ Hz)
<u>8</u>	- 33,6	174,3, d, $J_{\text{P}-\text{C}} = 2$, $\text{O}=\text{C}-\text{O}^-$ 169,2, d, $J_{\text{P}-\text{C}} = 3$, $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{P}$ 138,5 - 127, m, C aromatiques 85,8, d, $J_{\text{P}-\text{C}} = 131$, C-P 47,9, d, $J_{\text{P}-\text{C}} = 6,1$, $\underline{\text{CH}_2-\text{N}-\text{P}}$ 43,9, d, $J_{\text{P}-\text{C}} = 9,1$, CH_2-Ph (CD ₃ CN)
<u>9</u>	- 31,7	176,3, d, $J_{\text{P}-\text{C}} = 2$, $\text{O}=\text{C}-\text{O}^-$ 169,3, d, $J_{\text{P}-\text{C}} = 4$, $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{P}$ 136,1 - 128,8, m, C aromatiques 82,6, d, $J_{\text{P}-\text{C}} = 133,9$, C-P 47,9, d, $J_{\text{P}-\text{C}} = 5$, $\text{CH}_2-\text{N}-\text{P}$ 47,8, d, $J_{\text{P}-\text{C}} = 4,9$, $\text{CH}_2-\text{N}-\text{P}$ 26,5, d, $J_{\text{P}-\text{C}} = 8,5$, CH ₃ (CD ₃ CN)
<u>10</u>	- 33,4	177,2, $\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{CO}}}-\text{O}^-$ 175,0, d, $J_{\text{P}-\text{C}} = 2,2$, $-\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{CO}}}-\text{O}^-$ 169,7, d, $J_{\text{P}-\text{C}} = 1,5$, $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{P}$ 136,4 - 129,0, m, C aromatiques 85,1, d, $J_{\text{P}-\text{C}} = 133,4$, C-P 48,0, d, $J_{\text{P}-\text{C}} = 5,5$, $\text{CH}_2-\text{N}-\text{P}$ 34,8, d, $J_{\text{P}-\text{C}} = 11,1$, $\underline{\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}^-}$ 31,4, d, $J_{\text{P}-\text{C}} = 13,6$, $\underline{\text{CH}_2-\text{C}-\text{P}}$ (CD ₃ CN)

TABLEAU I (*suite*)

Composés	^{31}P ppm ($J_{\text{P}-\text{H}}$ Hz)
<u>11</u>	- 28,9, $^1J_{\text{P}-\text{H}} = 907$ $^3J_{\text{P}-\text{P}} = 37,2$ - <u>32,4</u> , $^1J_{\text{P}-\text{H}} = 900$, $^3J_{\text{P}-\text{P}} = 10$ $(\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{C}_6\text{D}_6)$
<u>12</u>	- 44, $^1J_{\text{P}-\text{H}} = 973$ (valeur moyenne) - 43,7 (valeur moyenne) (CD_3CN)
<u>13</u>	- 42,4, $^1J_{\text{P}-\text{H}} = 939$ (valeur moyenne) - 45,9 (valeur moyenne) $(\text{CH}_3\text{CN}, \text{C}_6\text{D}_6)$

d'enantiomères, alors que dans le cas des composés **8–10**, il faut s'attendre à un seul couple. Cette différence est due à la chiralité de l'atome de phosphore du phosphorane **1**, alors que pour le composé **2**, le plan équatorial de la bipyramide trigonale est plan de symétrie de la molécule.

Si tous ces composés ont été isolés suffisamment purs pour être identifiés par l'analyse élémentaire et la RMN, ils sont toutefois instables en solution se transformant progressivement en adduits à atome de phosphore hexacoordonné (composés préparés à partir de **1**) ou en d'autres phosphoranes (composés préparés à partir de **2**). La disparition des signaux des phosphoranes **5–10** est constatée après deux à quatre jours. Les spectres de RMN ^{31}P permettent d'affirmer que les composés à phosphore hexacoordonné s'apparentent à ceux obtenus à partir de l'acide benzoylformique, alors que les produits finals des réaction avec le phosphorane **2** doivent être d'autres phosphoranes résultant de la transposition de la liaison P—C exocyclique en liaison P—O—C (Schémas 1 et 2).

Remarquons que la formation d'adduits à atome de phosphore hexacoordonné n'a jamais été observée avec le composé **2**, même en le faisant réagir sur l'acide benzoylformique. On observe, dans ce dernier cas, les mêmes phénomènes qu'avec

les α -cétoacides énolisables. Cependant, la stabilité du phosphorane à liaison P—C exocyclique est moindre, ce qui n'a pas permis son isolement.

Soulignons qu'aucune réaction immédiate n'est observée en l'absence de bases.

Les composés 5–10 peuvent être considérés comme des α -hydroxyacides d'un type particulier. Il était intéressant de vérifier s'ils présentaient les propriétés des α -hydroxyacides usuels, notamment en tant que ligands pour la préparation de spirophosphoranes.³ C'est ainsi que nous avons fait réagir les composés 6 et 9 sur le chloro-2-dioxaphospholane-1,3,2 et sur le trichlorure de phosphore, en espérant la formation des spirophosphoranes bi et trinucléaires 11, 12 et 13 (Schémas 3 et 4).

Les réactifs ont été ajoutés à la solution dans le THF des phosphoranes 6 et 9, préparés *in situ*. Après l'élimination du chlorhydrate de triéthylamine, des poudres hygroscopiques ont été isolées dont l'analyse élémentaire est compatible avec les structures 11–13. Les spectres de RMN³¹P présentent des doublets correspondant à la partie spirophosphorane à liaison P—H et des multiplets dûs aux substituants phosphorane de 6 et de 9 (Tableau I). On remarque, également, les pics peu intenses des composés de départ et de phosphonates.

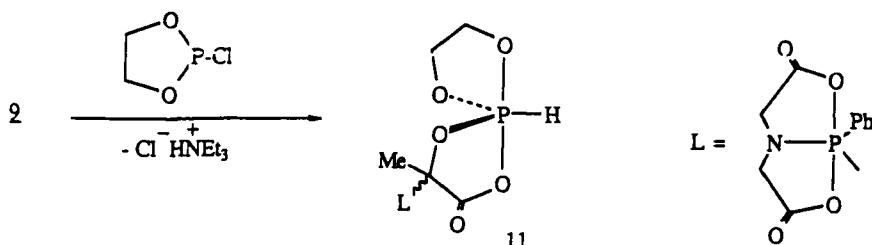


Schéma 3

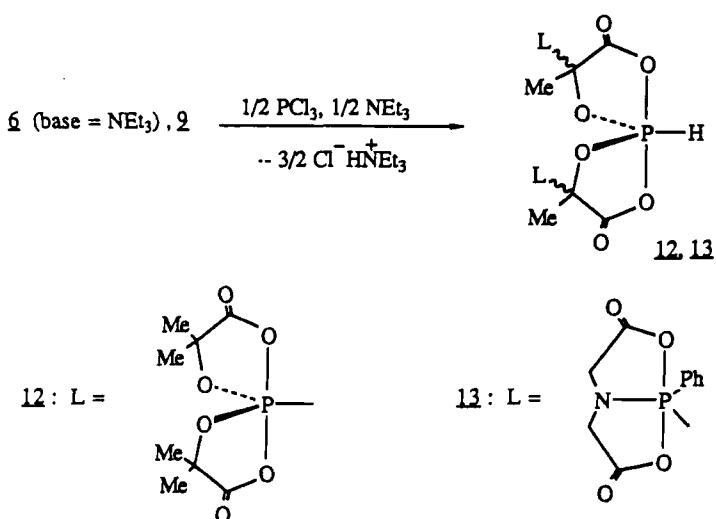


Schéma 4

Le spectre du composé **11** fait apparaître deux doublets P—H correspondant aux deux couples d'énantriomères diastéréoisomères attendus³ (Tableau I). En RMN³¹P {¹H}, on observe pour chaque partie phosphorée deux signaux dédoublés par des couplages J_{P,P} de valeur différente, correspondant aux deux positions cis et trans du substituant bicyclophosphorane par rapport à la liaison P—H (Tableau I). Nous pensons que la valeur la plus élevée doit revenir aux composés trans. En effet, l'encombrement créé par le substituant en position endo, dans le dièdre formé par les deux hétérocycles du spirophosphorane à liaison P—H, a pour résultat d'écartier ce dièdre et par là même d'accroître la caractére s de la liaison P—H. Il doit s'en suivre une augmentation de la constante de couplage J_{P,H}. Par conséquent, le couple d'énantriomères ayant la plus forte constante de couplage J_{P,H} doit également avoir la plus forte constante de couplage J_{P,P}. C'est effectivement ce qui est observé (Tableau I).

L'analyse des spectres des composés **12** et **13** est plus délicate à cause de l'existence possible d'un nombre d'isomères plus important, notamment en ce qui concerne le second composé qui peut exister sous la forme de dix couples d'énantriomères. La stéréochimie du composé **13** est plus simple avec l'existence possible de trois couples d'énantriomères, le plus abondant devant être le composé endo-exo.³ Le recouvrement des signaux, dédoublés ou détriplés par des couplages J_{P,P}, rendent leur attribution incertaine, aussi nous sommes-nous contentés des valeurs moyennes (Tableau I).

III. CONCLUSION

Ce travail apporte, à notre sens, une information décisive sur le mécanisme des réactions des composés à atome de phosphore nucléophile sur les α -cétoacides. Dans le cas des phosphites ou des phosphonites, les auteurs ont postulé une attaque du doublet de l'atome de phosphore au niveau de l'atome d'oxygène cétonique,⁴ alors que pour rendre compte de la réaction du phosphorane **1**, en présence de bases, sur l'acide benzoylformique, nous avons envisagé l'attaque du doublet du phosphoranure, base conjuguée du phosphorane, sur l'atome de carbone cétonique.¹ Il nous paraît évident que les deux réactions doivent relever d'un même mécanisme. Les phosphoranes **5–10** représentent le premier stade de ces réactions, leur évolution vers l'état final, contrairement au cas des phosphites ou phosphonites, étant suffisamment lente pour qu'ils puissent être isolés et identifiés sans ambiguïté. Nous pouvons donc conclure que les réactions des composés à atome de phosphore nucléophile sur les α -cétoacides consistent en une attaque de l'atome de phosphore sur l'atome de carbone cétonique, suivie d'un réarrangement.

Les composés **5–10** présentent également de l'intérêt au plan synthétique en tant qu' α -hydroxyacides fonctionnalisés par des groupements phosphoranyle. Ils ouvrent la voie à la préparation de composés nouveaux comme par exemple des polyesters à chaînes phosphorées.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur des appareils BRUKER: ³¹P: AC 80 (32,44 MHz), AC 200 (81,0 MHz) ¹³C: AC 200 (50,32 MHz). Références externes: ³¹P: acide phosphorique; ¹³C: tétraméthylsilane.

Les phosphoranes **1** et **2** ont été préparés suivant le mode opératoire décrit dans des travaux précédents.^{1,3} Cependant, en ce qui concerne **1**, nous avons simplifié la préparation en faisant réagir un équivalent de trichlorure de phosphore sur deux équivalents d'acide α -hydroxyisobutyrique, en solution dans le chlorure de méthylène, à la température ambiante et pendant 17 heures. Le phosphorane est obtenu pratiquement pur après évaporation du solvant sous pression réduite, séchage sous 10^{-2} torr et stockage pendant 24 heures dans un excicteur, sous vide et en présence de soude en pastilles. Le rendement est quantitatif.

1. Préparation des phosphoranes 5–10. Toutes les préparations ont été conduites sous atmosphère d'argon.

5 m.moles de phosphorane **1** ou **2**, et de cétoacide sont dissous dans 10 ml de dichlorométhane. 5 m.moles de triéthylamine (réactions de **1** avec l'acide phénylpyruvique, de **2** avec les acides phénylepyruvique et pyruvique) ou de quinuclidine (réaction de **1** avec l'acide pyruvique), ou encore 10 m.moles de triéthylamine (réactions de **1** et **2** avec l'acide céto-2-glutarique) sont ajoutés d'un seul coup. Un échauffement modéré a lieu qui est contrôlé en refroidissant dans l'eau.

Les phosphoranes sont précipités par 30 ml de pentane, sous la forme d'huiles qui, une fois décantées et séchées pendant deux ou trois heures sous 10^{-2} torr se transforment en poudres hygroscopiques. Les rendements sont pratiquement quantitatifs.

Le phosphorane **6** préparé en prenant comme base la triéthylamine a été obtenu sous la forme d'une mousse très hygroscopique qui n'a pu être débarrassée complètement des solvants. En remplaçant la triéthylamine par la quinuclidine, nous avons isolé une poudre qui a été convenablement séchée.

Analyses

Composé **5**: $C_{23}H_{36}NO_9P$ Calc. % C 55,08 H 7,18 N 2,79 P 6,18 Tr. C 54,42 H 7,51 N 3,39 P 6,80.

Composé **6**: $C_{18}H_{30}NO_9P$ Calc. % C 49,65 H 6,90 N 3,22 P 7,13 Tr. C 49,63 H 7,63 N 3,59 P 6,00.

Composé **7**: $C_{25}H_{49}N_2O_{11}P$ Calc. % C 51,37 H 8,39 N 4,79 P 5,30. Tr. C 50,63 H 8,43 N 4,91 P 5,34.

Composé **8**: $C_{25}H_{33}N_2O_7P$ Calc. % C 59,52 H 6,54 N 5,55 P 6,15 Tr. C 59,26 H 6,98 N 5,61 P 6,42.

Composé **10**: $C_{27}H_{46}N_3O_9P$ Calc. % C 55,19 H 7,83 N 7,15 P 5,28. Tr. C 54,69 H 7,74 N 7,21 P 5,82.

2. Préparation des phosphoranes polynucléaires:

—Composé **11**: 5 m.moles de phosphorane **2** et d'acide pyruvique sont dissous dans 10 ml de THF. 5 m.moles de triéthylamine sont ajoutés d'un seul coup. Après une demi-heure, 5 m.moles de chloro-2-dioxaphospholane-1,3,2 sont ajoutés rapidement. Le chlorhydrate de triéthylamine précipite et est séparé 20 à 30 minutes plus tard, par centrifugation. Le phosphorane **11** est précipité par addition de 30 ml de pentane. C'est une poudre blanche qui est purifiée par dissolution dans 10 ml de dichlorométhane et reprécipitation par 30 ml d'éther. Il est finalement séché pendant une heure, à la température ambiante puis quinze minutes à 50°C, sous 10^{-2} torr. Rdt: 70%.

Analyse

$C_{15}H_{17}NO_9P_2$ Calc. % C 43,16 H 4,07 N 3,35 P 14,86 Tr. C 43,25 H 4,61 N 3,33 P 13,60.

—Composés **12** et **13**: 5 m.moles d'acide pyruvique et de phosphorane **1** (composé **12**) ou **2** (composé **13**) sont dissous dans 10 ml de THF. 5 m.moles de triéthylamine sont ajoutés rapidement. Après vingt minutes, on verse instantanément 2,5 m.moles de trichlorure de phosphore, en refroidissant dans un mélange glace, eau. Une précipitation abondante de chlorhydrate a lieu. On rajoute 2,5 m.moles de triéthylamine et on laisse trente minutes à la température ambiante. Le chlorhydrate est éliminé par centrifugation, et le filtrat repris par 30 ml de pentane. Un précipité abondant se forme qui est séparé par centrifugation, après vingt minutes d'agitation. Il est purifié par dissolution dans 10 ml de dichlorométhane et reprécipitation par 40 ml d'éther, séché pendant une heure à 50–60°C sous 10^{-2} torr. Rdt: 60%.

Analyses

Composé **12**: $C_{22}H_{31}O_{18}P_3$ Calc. % C 39,05 H 4,58 P 13,75. Tr. C 39,47 H 5,23 P 13,29.

Composé **13**: $C_{26}H_{25}N_2O_{14}P_3$ Calc. % C 45,74 H 3,66 N 4,10 P 13,63. Tr. C 45,51 H 4,38 N 3,91 P 13,16.

REMERCIEMENTS

Nous remercions M.M. Tran Le Tran, A Dall'Ava et G. Pelletier pour l'enregistrement des spectres de RMN. Les analyses élémentaires ont été effectuées au Laboratoire de Chimie de Coordination, 205 route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex. Nous remercions vivement son Directeur M. I. Tkatchenko et Mlle H. Magna qui a exécuté les analyses.

BIBLIOGRAPHIE

1. B. Garrigues et A. Muñoz, *Can. J. Chem.*, **62**, 2179 (1984).
2. L. Lamandé et A. Muñoz, *Phosphorus and Sulfur*, **32**, 1 (1987).
3. M. Koenig, A. Muñoz, B. Garrigues et R. Wolf, *Phosphorus and Sulfur*, **6**, 435 (1979).
4. S. Kobayashi, T. Kobayashi, et T. Saegusa, *Chem. Lett.*, 393 (1979) et références incluses.
5. L. Labaudinière, Y. Leroux et R. Burgada, *J. Org. Chem.*, **52**, 157 (1987).