

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>

### HYDROLYSE ET ALCOOLYSE DE SPIROPHOSPHORANES CONTENANT LE LIGAND $\alpha$ AMINOACIDE

Bernard Garrigues<sup>a</sup>; Aurelio Munoz<sup>a</sup>; Michel Mulliez<sup>b</sup>

<sup>a</sup> E.R. 82, Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote, Toulouse Cédex, France <sup>b</sup> CERCO A, THIAIS, France

**To cite this Article** Garrigues, Bernard , Munoz, Aurelio and Mulliez, Michel(1980) 'HYDROLYSE ET ALCOOLYSE DE SPIROPHOSPHORANES CONTENANT LE LIGAND  $\alpha$  AMINOACIDE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 9: 2, 183 — 188

**To link to this Article:** DOI: [10.1080/03086648008078237](https://doi.org/10.1080/03086648008078237)

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648008078237>

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.

## HYDROLYSE ET ALCOOLYSÉE DE SPIROPHOSPHORANES CONTENANT LE LIGAND $\alpha$ AMINOACIDE

BERNARD GARRIGUES, AURELIO MUÑOZ

E.R. 82, Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote,  
118, route de Narbonne 31077 Toulouse Cédex, France

et

MICHEL MULLIEZ

CERCOA, 2 rue Henry Dunant 94320 THIAIS, France

(Received December 12, 1979; in final form February 25, 1980)

Les spirophosphoranes **1–3** sont hydrolysés et alcoolysés pour conduire respectivement à des composés du phosphore tétracoordiné à liaison P-H et des phosphites; dans tous les cas, l' $\alpha$  aminoacide est libéré. Des entités à phosphore hexacoordiné se formant de façon réversible à basse température lors de l'alcoolysé, ont été mises en évidence.

Water and alcohol react with spirophosphoranes **1–3** to give respectively tetracoordinated phosphorus compounds with a P-H bond and phosphites; in all cases the  $\alpha$  aminoacid is removed. Hexacoordinated entities are observed at low temperature during alcoholysis.

### 1 INTRODUCTION

Si les recherches sur les réactions d'hydrolyse et d'alcoolysé des composés organiques du phosphore tétracoordiné représentent une part très importante de l'ensemble des travaux que la communauté scientifique consacre à l'étude des composés phosphorés, les mêmes réactions ont été moins étudiées dans le cas des composés où le phosphore présente la coordinance V.

Les premiers travaux sur l'hydrolyse de phosphoranes ont été décrits par Ramirez *et coll.*<sup>1–5</sup> Par la suite, il convient de signaler les recherches de Westheimer *et coll.*,<sup>6</sup> de Petrov *et coll.*,<sup>7</sup> de Gonçalves *et coll.*<sup>8</sup> et de Cadogan *et coll.*<sup>9</sup> De l'ensemble de tous ces résultats, se dégagent les points suivants:

- dans tous les cas, l'hydrolyse conduit à un mélange de composés du phosphore tétracoordiné,
- pour les spirophosphoranes porteurs d'une liaison P-C extracyclique “activée,” la coupure de cette dernière a été parfois observée;<sup>8</sup>
- des composés intermédiaires à phosphore hexacoordiné ont été postulés par Ramirez<sup>3,10</sup> tandis que des mécanismes supposant le passage par

de telles entités ont été proposés par Westheimer<sup>6</sup> et Bel'skii *et coll.*<sup>11</sup>

Les travaux décrivant des alcoolyses de phosphoranes sont encore moins nombreux que les précédents. Signalons les recherches de Denney,<sup>12</sup> Ramirez,<sup>13,14</sup> Burgada *et coll.*<sup>15–17</sup>

Contrairement à l'hydrolyse, les produits de la réaction ne sont pas toujours des composés à phosphore tétracoordiné. Ainsi, l'alcoolysé des spirophosphoranes à liaison P—N $\swarrow$  conduit à d'autres spirophosphoranes.<sup>16,17</sup>

Pour des phosphoranes à liaison P—C, l'alcoolysé a pour conséquence la coupure de cette liaison.<sup>18</sup> Enfin, un intermédiaire à phosphore hexacoordiné  $\overline{\text{P}}(\text{O}-\text{Ph})_6$  a pu être caractérisé par Westheimer,<sup>19</sup> grâce à la conductimétrie et à la RMN de  $^{31}\text{P}$ .

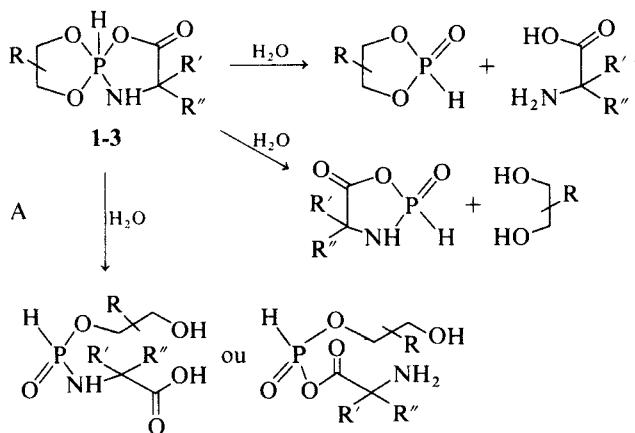
Nous avons préparé des spirophosphoranes à liaison P—H contenant un ou deux ligands  $\alpha$  aminoacide<sup>20</sup>, dont nous avons entrepris l'étude physicochimique.<sup>21</sup>

On sait que les spirophosphoranes à liaison P—H peuvent exister sous forme d'équilibre tautomère  $\text{P}^{\text{III}} \rightleftharpoons \text{P}^{\text{V}}-\text{H}^{22,23}$ . Dans de nombreux cas, il semble que l'entité réactive soit l'espèce chimique à phosphore tricoordiné. Un exemple

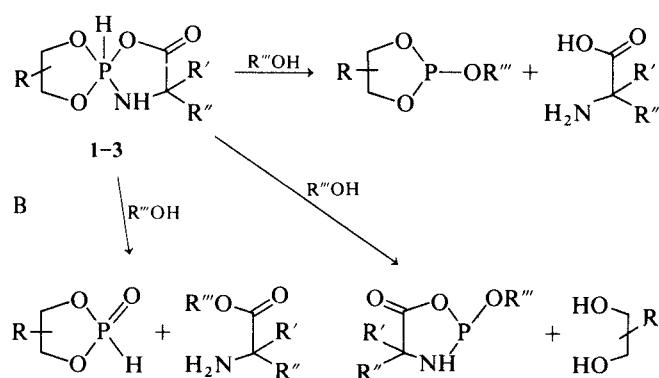
caractéristique est fourni par l'alcoolysé qui conduit à un composé cyclique du phosphore tricoordiné avec élimination de ligand.<sup>15</sup>

Les composés étudiés **1–3** ne présentent pas, au regard de la RMN de  $^{31}\text{P}$ , même à température élevée, de forme  $\text{P}^{\text{III}}$  tautomère.<sup>20</sup> Cependant, la participation de cette dernière dans des réactions ne peut être écartée, à priori.

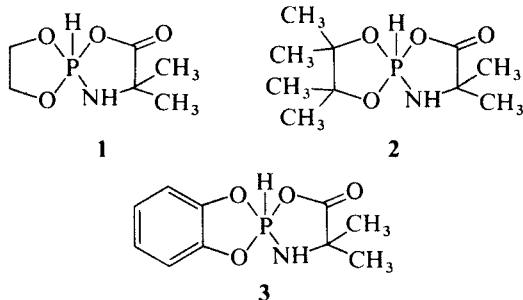
L'hydrolyse et l'alcoolysé de **1** à **3** présentent un intérêt particulier par rapport aux spirophosphoranes déjà envisagés, qui tient à la présence du reste  $\alpha$  aminoacide. Ainsi, l'hydrolyse peut conduire à des composés du phosphore tétracoordiné où cet atome serait directement lié à l' $\alpha$  aminoacide (équation A).



Les phosphoranes **1–3**, présentent deux sites électrophiles susceptibles d'être attaqués par des nucléophiles: l'atome de phosphore et le groupement carbonyle. Par conséquent, l'alcoolysé peut conduire soit à un phosphite cyclique et à un ligand libre, soit à un phosphonate à liaison  $\text{P}-\text{H}$  et à l'ester d'alphaaminoacide (équation B).



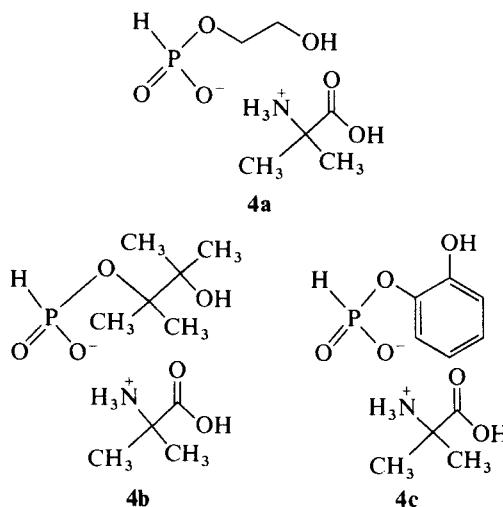
Nous avons étudié l'hydrolyse et l'alcoolysé des spirophosphoranes **1**, **2**, **3**.



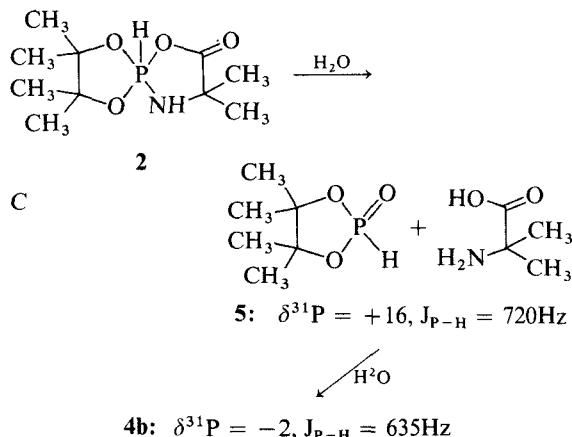
## II RESULTATS

### 1 Hydrolyse

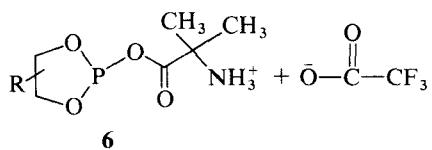
En solution dans le DMF, à la température ambiante, les composés **1–3** sont transformés quantitativement en phosphonate salifié par l' $\alpha$  aminoacide (composés **4a–4c**).



En présence d'un excès d'eau, le produit final de la réaction est inchangé. Dans le cas du composé **2**, le phosphonate cyclique intermédiaire **5** a été observé (équation C).

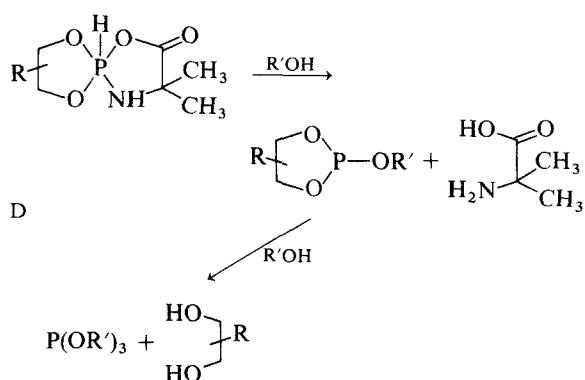


Les composés **4** ont été également obtenus par hydrolyse des phosphites anhydrides mixtes **6**:



## 2 Alcoolyse

En milieu faiblement basique (DMF), neutre ou faiblement acide (traces de  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ), les composés **1** et **3** réagissent avec les alcools, en donnant le phosphite cyclique correspondant et l'amino-acide libre; en présence d'un excès d'alcool, on obtient le phosphite acyclique (équation D).

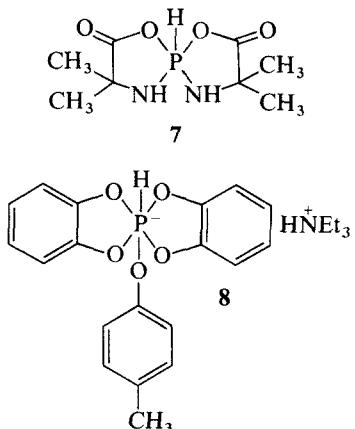


La réaction est plus rapide avec le méthanol (temps de demi-réaction: 20 minutes) qu'avec

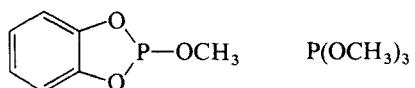
l'isopropanol (temps de demi-réaction: 210 minutes).

En solution dans le DMF, le composé **3** ne réagit pas avec le paracrésol.

En présence de triéthylamine, les composés **1** et **2** sont également alcoolysés suivant la réaction D. Toutefois, la vitesse de celle-ci est nettement moins grande. Dans le cas du composé **3**, le paracrésol qui était inactif en milieu faiblement basique, réagit pour conduire à un mélange du phosphorane symétrique **7** et du composé à phosphore hexacoordiné **8** tous deux identifiés par leurs paramètres de RMN  $^{31}\text{P}$  caractéristiques.<sup>20,24</sup>



A basse température, ( $-60^\circ\text{C}$ ) et en solution dans le DMF, le composé **3** en présence de méthanol présente un signal de RMN  $^{31}\text{P}$  situé dans le champ de résonance des composés du phosphore hexacoordiné à liaison P—H ( $\delta^{31}\text{P} = -110$ ,  $J_{\text{P}-\text{H}} = 765$  Hz). Ce pic disparaît quand la température remonte et, à la température ordinaire, le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  présente les signaux correspondant aux produits d'alcoolyse:



Si les expériences sont réalisées en solution dans le chlorure de méthylène, on n'observe pas, à basse température de signaux RMN  $^{31}\text{P}$  à champ fort.

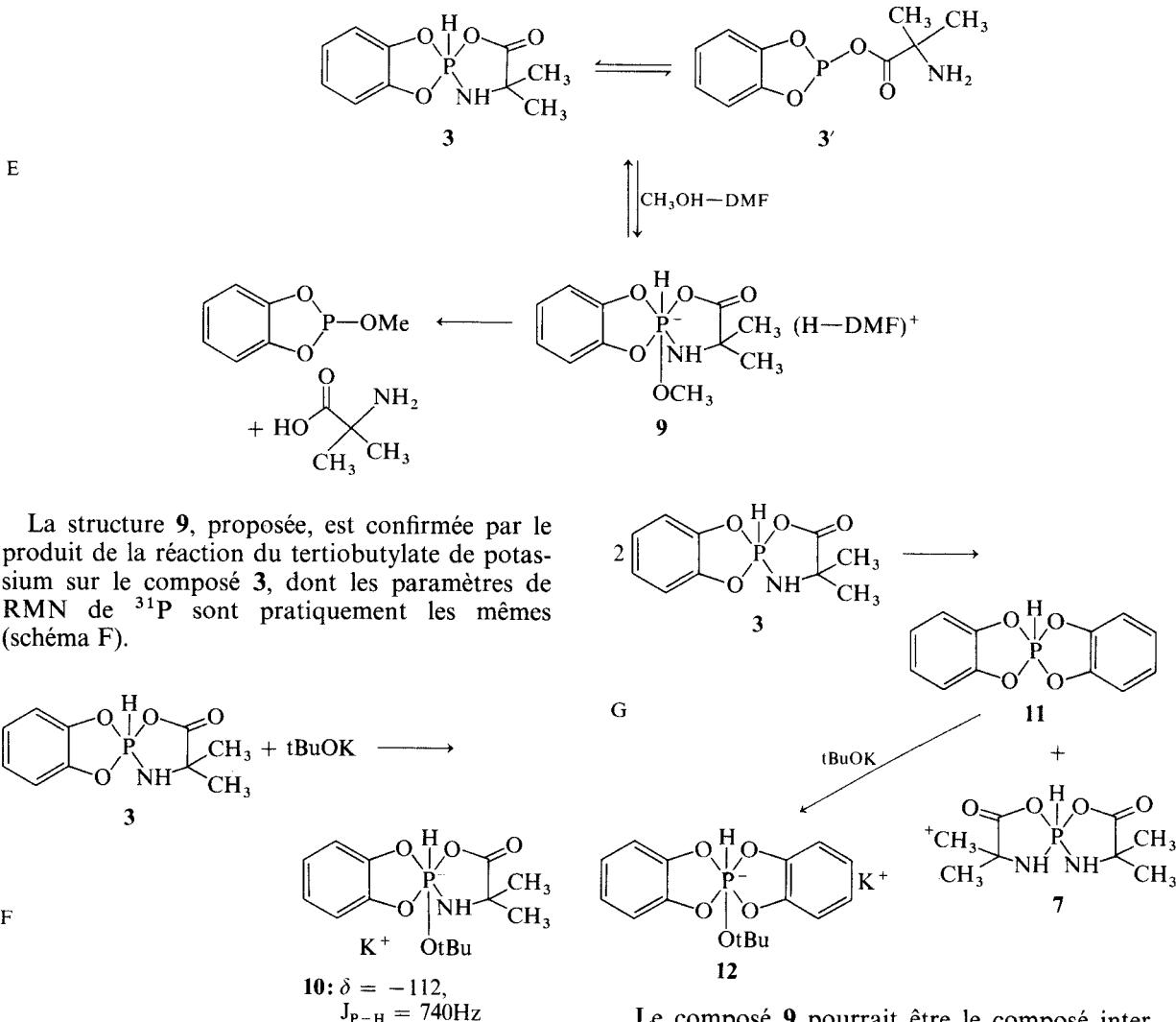
## III DISCUSSION ET CONCLUSION

Les produits de la réaction d'alcoolyse montrent sans ambiguïté que les réactifs attaquent l'atome de phosphore des composés **1–3** et non le groupement carbonyle du reste  $\alpha$  aminoacide. Ce résultat

met en évidence le caractère acide de Lewis de l'hétéroatome. L'observation d'espèces à phosphore hexacoordiné renforce cette constatation.

Nous pensons que ces entités proviennent de l'addition du méthanol assistée par le DMF, sur le phosphorane à liaison P—H **3**, ou sa forme tricoordinée tautomère **3'** (schéma E). De telles

réactions ont été décrites dans le cas des spirophosphoranes à liaison P—H contenant deux ligands pyrocatechol,<sup>24,25</sup> un ligand acide hydroxamique,<sup>26</sup> ou amidoxime,<sup>27</sup> ou deux ligands  $\alpha$ -hydroxyacide ou tartrate d'alcoyle.<sup>28</sup> En revanche, elles sont originales en ce qui concerne les phosphoranes contenant le ligand  $\alpha$ -aminoacide.



La structure **9**, proposée, est confirmée par le produit de la réaction du tertiobutylate de potassium sur le composé **3**, dont les paramètres de RMN de  $^{31}\text{P}$  sont pratiquement les mêmes (schéma F).

Signalons la formation, à côté du composé principal **10**, des dérivés **7**<sup>20</sup> et **12**. Ce dernier résulte de la fixation de tBuOK sur le spirophosphorane à liaison P—H **11**, provenant de la redistribution des ligands de **3** (équation G). En effet, pour des composés homologues de **12**, on observe des paramètres de RMN  $^{31}\text{P}$  comparables.<sup>24</sup>

Le composé **9** pourrait être le composé intermédiaire de la réaction de substitution nucléophile du méthanol sur le phosphorane **3** (schéma E). A ce titre, sa mise en évidence représente un progrès intéressant, les entités à phosphore hexacoordiné étant caractérisées<sup>19,29</sup> ou postulées<sup>10,13</sup> comme intermédiaires dans les réactions d'alcoolysé de substrats phosphorés. Les qualités d'acide de Lewis nécessaires à la fixation d'un anion sont apportées

à l'atome de phosphore du composé **3**, par le cycle benzo-4,5-dioxaphospholane-1,3,2. En effet, le complexe tel que **9** n'a pas été observé dans le cas de l'alcoolysé du phosphorane **1**.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les chromatographies ont été effectuées sur couche mince de gel de silice Merk G60 sans indicateur fluorescent avec le mélange éluant suivant: *n* butanol/éthanol/ammoniaque concentrée (*d* = 0.90)/eau (4/4/1/1). Trois révélateurs sont employés successivement: ninhydrine en solution acétone à 0.1% (amines), tolidine (amides), acide molybdique-H<sub>2</sub>S (phosphore). Les spectres de RMN <sup>31</sup>P sont enregistrés à l'aide de deux appareils Perkin-Elmer R10 à la température de 33°C à onde continue et R32 en transformée de Fourier. Les spectres de RMN <sup>1</sup>H sont effectués sur un R32 (Perkin-Elmer) ou T60 (Varian).

Les déplacements chimiques sont comptés négatifs à champ fort du signal de l'acide phosphorique.

### Hydrolyse

*1)* Composé **1** 1/100 de mole (1.93 g) de spirophosphorane **1** est dissous dans 2cc de DMF. Un excès d'eau (1/10 de mole, 1.8 g) est ajouté en une seule fois. Au bout de quelques minutes la réaction est terminée, la solution dans le DMF à 33°C présente en RMN <sup>31</sup>P un seul signal à  $\delta^{31}\text{P} = +6$ ,  $^1\text{J}_{\text{P}-\text{H}} = 640$  Hz. Par addition de 20cc de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> des cristaux précipité qui sont séchés sous 10<sup>-2</sup> mm de Hg. Spectre de RMN <sup>1</sup>H (sol, DMSO d<sup>6</sup>) signaux:  $\delta$ : 7.7 (4H, s, NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, COOH) 6.76 (1H, d,  $^1\text{J}_{\text{P}-\text{H}} = 636$  Hz, P—H) 3.5 (4H, m, CH<sub>2</sub>) 2.52 (1H, s, OH) 1.45 (6H, s, CH<sub>3</sub>).

La structure **4a** a été confirmée par RMN <sup>1</sup>H en ajoutant une trace de glycol ou d'acide  $\alpha$  amino isobutyrique à la solution du produit hydrolysé. Dans le P cas, une différence de déplacement chimique et une allure différente des signaux méthéniques excluent la présence de glycol libre dans la solution et corroborent la présence d'une chaîne glycolique liée au phosphore. Dans le second cas, on note une identité de déplacement chimique ce qui confirme la présence d'aminoacide libre dans la solution. Il est intéressant de signaler que les paramètres du composé **4a** sont très sensibles au solvant: lorsque l'hydrolyse est effectuée dans D<sub>2</sub>O on obtient  $\delta^{31}\text{P} = +7.2$   $^1\text{J}_{\text{P}-\text{H}} = 610$  Hz, tandis que dans un mélange D<sub>2</sub>O, DMF (50/50)  $\delta^{31}\text{P} = +5.4$   $^1\text{J}_{\text{P}-\text{H}} = 625$  Hz; ces valeurs sont à comparer à celles obtenues dans le DMF (Rdt. 80%).

Le produit d'hydrolyse donne deux taches en chromatographie: l'une de *rf* = 0.20 (se révèle à la ninhydrine et pas au réactif molybdique, il s'agit de l'acide  $\alpha$  amino isobutyrique) l'autre de *rf* 0.32 (qui ne se révèle pas à la ninhydrine mais se révèle au réactif molybdique).

C <sub>4</sub> H <sub>16</sub> NPO <sub>6</sub>	M 229
C	H
Calculé    31.44	7.03
Trouvé    31.54	7.10
N	
Calculé    6.11	
Trouvé    6.01	
P	
Calculé    13.51	
Trouvé    13.26	

*2)* Hydrolyse du composé **2** Même mode opératoire que pour le composé **1**. Le spectre de RMN <sup>31</sup>P en solution dans le DMF montre la formation transitoire d'un dérivé tétracoordiné **5** à liaison P—H à  $\delta^{31}\text{P} = +16$   $^1\text{J}_{\text{P}-\text{H}} = 720$  Hz.

Le produit **4b** de la réaction a pour paramètres  $\delta^{31}\text{P} = -2$   $^1\text{J}_{\text{P}-\text{H}} = 635$  Hz.

La chromatographie montre deux taches bien résolues de *rf* 0.22 (acide  $\alpha$  amino isobutyrique) et 0.56 (phosphore).

*3) Hydrolyse du composé **3*** Même mode opératoire que pour le composé **1**. Le rendement est de l'ordre de 80 %. On observe lors de la chromatographie une hydrolyse sur la plaque. Le produit est très fragile et ne peut être conservé, sans décomposition, plus de quelques heures.

RMN <sup>31</sup>P dans le DMF  $\delta^{31}\text{P} = +2$   $^1\text{J}_{\text{P}-\text{H}} = 640$  Hz  
RMN <sup>1</sup>H dans le DMSO d<sup>6</sup>: 8.0 (5H, s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> et OH) 6.8 (4H, s, NH<sub>3</sub><sup>+</sup> et H-COOH) 6.75 (1H, d,  $^1\text{J}_{\text{P}-\text{H}} = 620$  Hz) 1.44 (6H, s).

### Alcoolysé

*a) Méthanolyse du Composé **1*** A 2 mmol (420 mg) du spirophosphorane **1**, on ajoute 0.73 cm<sup>3</sup> de DMF puis 6.5 mmol (0.265 cm<sup>3</sup>) de méthanol. Après 5 minutes, on note la précipitation de l'acide  $\alpha$  amino isobutyrique. Le spectre de RMN <sup>31</sup>P à 33°C, montre la présence du produit de départ **1** et du méthoxy-2 dioxaphospholane-1,3,2 dans des rapports de 5/1, 2/1 et 2/3 respectivement au bout de 15, 20 et 30 minutes. Après une heure, le produit de départ n'est plus détectable et on note l'apparition de triméthylphosphite à  $\delta^{31}\text{P} = +140$  à côté du méthoxy-2 dioxaphospholane-1,3,2 dans le rapport 1/5 (rapport identique au bout de 15h).

Le précipité formé a été caractérisé comme étant l'acide  $\alpha$  amino isobutyrique (spectre IR et RMN <sup>1</sup>H strictement identique à un échantillon témoin de cet acide).

*Composé **3** à température ambiante* A 1/100 de mole (2.41 g) du composé **3** dissous dans 3 cc de DMF, on ajoute 1/100 de mole (0.32 g) de méthanol à la température ambiante. Au bout de 30 minutes, un produit insoluble a été isolé et caractérisé: il s'agit de l'acide  $\alpha$  amino isobutyrique. Dans le filtrat, nous avons caractérisé par RMN <sup>1</sup>H et <sup>31</sup>P:

- le spirophosphorane **3** (10%)
- le triméthylphosphite (5%)
- le méthoxy-2 dioxaphospholane-1,3,2 (85%)

Ce pourcentage ne varie plus en fonction du temps.

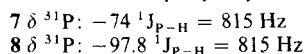
Si l'on opère avec un excès de méthanol on obtient un seul composé: le triméthylphosphite qui a été isolé. Signalons enfin que les produits de la réaction ne sont pas affectés si on remplace le DMF par CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

à -60°C Si l'on mélange en solution dans 3cc de DMF à -60°C, 1/100 de mole du spirophosphorane **3**, à 10 équivalents de méthanol le spectre de RMN <sup>31</sup>P révèle la présence de deux entités.

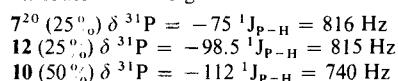
- le produit de départ (99%)  $\delta^{31}\text{P} = -47$   $^1\text{J}_{\text{P}-\text{H}} = 885$  Hz  
- un dérivé hexacoordiné (1%)  $\delta^{31}\text{P} = -110$   $^1\text{J}_{\text{P}-\text{H}} = 765$  Hz pour lequel nous proposons la structure **9**. Ce pic disparait quand la température remonte et, à la température ambiante, on observe brièvement le méthoxy-2 dioxaphospholane-1,3,2 puis le triméthylphosphite.

*b) Crésolysé* 0.5 mmol (122 mg) du spirophosphorane **3** et 1.5 mmol (180 mg) de p. crésol sont dissous dans 0.44cc de DMF à la température ambiante. Après 2 jours, seul le spirophosphorane à liaison P—H est détecté. On ajoute 0.5 mmol (0.07 cm<sup>3</sup>) de triéthylamine (On sait par ailleurs que cette

dernière ne réagit pas avec le spirophosphorane<sup>20</sup>). Dans le spectre de RMN <sup>31</sup>P apparaissent à côté des signaux du composé 3 les signaux des entités 7<sup>20</sup> et 8<sup>24</sup> qui résultent de la redistribution du spirophosphorane.



c) Action du tertiobutylate de potassium A la température ambiante, on ajoute à une solution de 0.4cc de DMF 0.5 mmol (60 mg) de tertiobutylate de potassium et 0.5 mmol (122 mg) du spirophosphorane 3, le spectre de RMN <sup>31</sup>P présente au bout de 24h les signaux suivants qui ont pu être attribués sans ambiguïté:



Le pourcentage respectif des trois entités ne varie pas pendant 3 jours.

## BIBLIOGRAPHIE

1. F. Ramirez, N. Desai, et N. Ramanathan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 1874 (1963).
2. F. Ramirez, O. Madan, N. Desai, S. Meyerson, et E. Banas, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 2681 (1963).
3. F. Ramirez, R. Ramanathan, et N. Desai, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3465 (1963).
4. F. Ramirez, A. Patwardhan, N. Desai, et S. Heller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 549 (1965).
5. F. Ramirez, S. Bhatia, et C. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 3026 (1967).
6. W. Archi et F. H. Westheimer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 5955 (1973).
7. N. Kurshalova, N. Razumova, A. Petrov, et V. Yunov, *Zh. Obshch. Khim.*, **46**, 1742 (1976).
8. H. Gonçalves et J. P. Majoral, *Phosphorus and Sulfur*, **4**, 343 et 357 (1978).
9. J. Cadogan, D. Grace, et P. Hodgson, *J. Chem. Res.*, M 0701-0727 (1978).
10. F. Ramirez, K. Tasaka, et R. Hershberg, *Phosphorus*, **2**, 41 (1972).
11. V. Bel'skii, L. Khismatullina, T. Bykova, A. Burykina, et B. Ivanov, *Zh. Obsch. Khim.*, **49**, 344 (1979).
12. B. C. Chang, W. E. Conrad, D. B. Denney, D. Z. Denney, R. Edelman, R. L. Powell, et D. W. White, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 4004 (1971).
13. F. Ramirez, K. Tasaka, N. Desai, et C. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 751 (1968).
14. F. Ramirez, G. V. Loewengart, E. A. Tsolis, et K. Tasaka, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 3531 (1972).
15. H. Germa, M. Willson, et R. Burgada, *C.R. Acad. Sci.*, **270C**, 1426 (1970).
16. D. Bernard et R. Burgada, *C.R. Acad. Sci.*, **277C**, 433 (1973).
17. R. Burgada, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 407 (1975).
18. R. Burgada, A. Mohri, et Y. El Khoshniah, *C.R. Acad. Sci.*, **288C**, 165 (1978).
19. C. Lerman et F. H. Westheimer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 179 (1976).
20. B. Garriques, A. Muñoz, M. Koenig, M. Sanchez, et R. Wolf, *Tetrahedron*, **33**, 635 (1977).
21. B. Garriques, D. Houalla, J. F. Brazier, et R. Wolf, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 65 (1978).
22. R. Burgada et C. Laurenço, *J. Organometal. Chem.*, **66**, 255 (1974) et références incluses.
23. A. Muñoz, M. Sanchez, M. Koenig, et R. Wolf, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2193 (1974) et références incluses.
24. R. Burgada, D. Bernard, et C. Laurenço, *C.R. Acad. Sci.*, **276C**, 297 (1973).
25. L. Lopez, M. T. Boisdon, et J. Barrans, *C.R. Acad. Sci.*, **275C**, 295 (1972).
26. A. Muñoz, M. Koenig, R. Wolf, et F. Mathis, *C.R. Acad. Sci.*, **277C**, 121 (1973).
27. L. Lopez, C. Fabas, et J. Barrans, *Phosphorus and Sulfur*, **7**, 81 (1979).
28. M. Koenig, A. Muñoz, B. Garriques, et R. Wolf, *Phosphorus and Sulfur*, **6**, 435 (1979).
29. C. Bui Cong, A. Muñoz, M. Koenig, et R. Wolf, *Tetrahedron Letters*, 2297 (1977).