

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 ET ETUDE DE NOUVEAUX HETEROCYCLES PHOSPHORES DE TYPE CLOSO

Malika Benhammou^a; Jean-Pierre Majoral^a; Jacques Navech^a

^a Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote, Université Paul Sabatier, Toulouse Cédex

To cite this Article Benhammou, Malika , Majoral, Jean-Pierre and Navech, Jacques(1981) 'SYNTHESE ET ETUDE DE NOUVEAUX HETEROCYCLES PHOSPHORES DE TYPE CLOSO', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 11: 2, 211 – 219

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648108077418

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648108077418>

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.

SYNTHESE ET ETUDE DE NOUVEAUX HETEROCYCLES PHOSPHORES DE TYPE CLOSO

MALIKA BENHAMMOU, JEAN-PIERRE MAJORAL
et JACQUES NAVECH

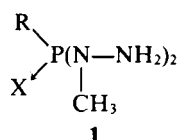
*Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote, Université Paul Sabatier,
118, route de Narbonne 31062 Toulouse Cédex*

(Received December 10, 1980; in final form March 26, 1981)

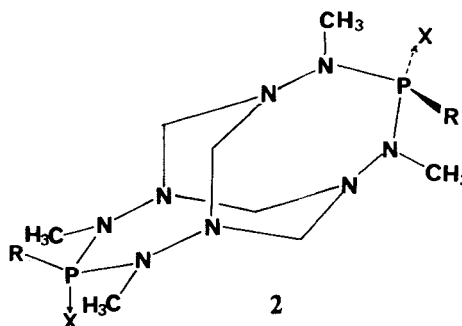
The action of two phosphorhydrazidic derivatives **3** and **8** with formaldehyde gives rise to new *closo* type compounds **5a** and **10**. The structure of these compounds is discussed.

L'action de deux phosphorhydrazides **3** et **8** sur le formaldéhyde conduit à des nouveaux composés du type *closo* **5a** et **10**. La structure des composés obtenus est discutée.

Dans un précédent mémoire,¹ nous avons montré que l'action des phosphordihydrazides **1** sur le formaldéhyde, dans la proportion de une mole pour deux, conduit à des composés du type *closo* **2** dont les deux énantiomères sont en équilibre en solution, par suite d'un processus rapide de coupure et de fermeture des liaisons N—C intracycliques.



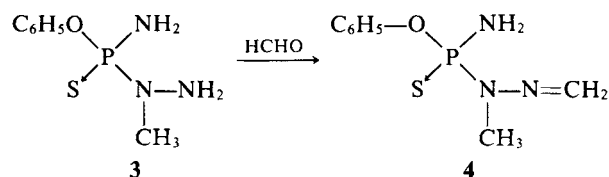
(R = C₆H₅—O ou C₆H₅)
(X = O ou S)



Il était intéressant d'étudier le comportement vis-à-vis du formaldéhyde de phosphorhydrazides différant notablement des composés **1** et permettant soit de comparer la réactivité des groupements amino et hydrazino phosphorés, soit de synthétiser des composés macrocycliques phosphorés.

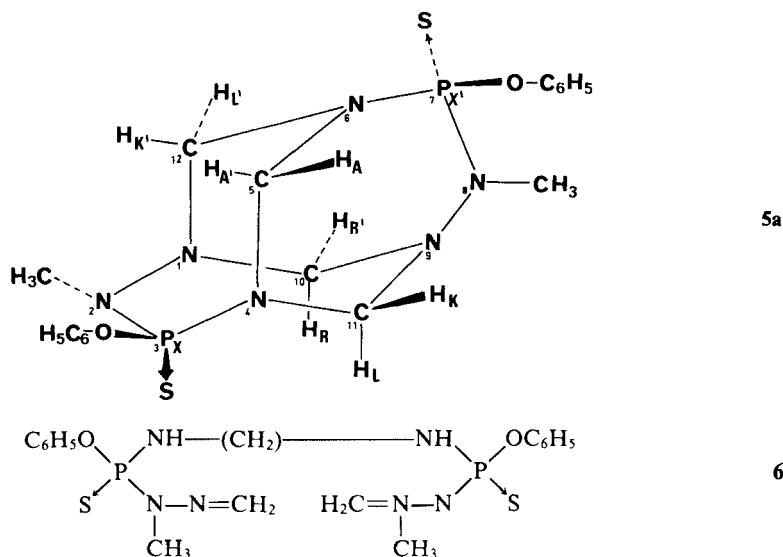
RÉSULTATS

Nous avons déjà montré que l'action de l'amidophosphorhydrazide **3** sur le formaldéhyde en proportions équimoléculaires conduit à l'amidophosphorhydrazone **4**.²

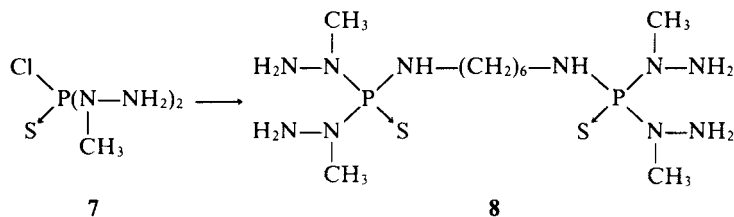


Par action de ce composé **4** sur une deuxième molécule de formaldéhyde, il y a formation d'un nouveau composé **5** qui peut être obtenu directement en faisant réagir deux moles de formaldéhyde sur une mole de **3**.

La spectrométrie de masse, les analyses centésimales et les résultats de la r.m.n. ^1H (voir Tableau I) montrent que ce composé **5** provient de la condensation de deux molécules de l'amidophosphorhydrazide **3** avec quatre molécules de formaldéhyde. Ceci élimine la structure **6**, qui est d'ailleurs incompatible avec l'absence de bandes de vibration ν_{NH} en infrarouge. Le composé obtenu ici possède donc une structure *closo* analogue à celle de **2**, c'est-à-dire, par exemple, à celle que représente la formule **5a** (et son énantiomère).



L'action du diamino-1,6 hexane sur le chlorophosphorhydrazide **7** précédemment préparé³ conduit facilement à un composé dont les résultats spectrographiques (voir Tableau II) correspondent bien à la formule **8**.



L'action de ce diphosphortétrahydrazide **8** sur le formaldéhyde, dans les proportions de une mole pour deux, permet d'obtenir un composé **9** qui n'a pas pu être isolé mais qui a été identifié grâce à la r.m.n. ^{31}P (+76 ppm).

TABLEAU I

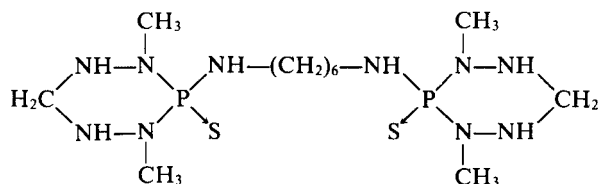
Résultats spectrographiques concernant le composé **5a**

RMN ^1H (solvant CDCl_3)	$\delta\text{CH}_3 = 2,90$
	$\delta\text{CH}_2 \text{ en } 5 \text{ (A et A')} = 5,6$
	$\delta\text{CH}_2 \text{ en } 11 \text{ et en } 12 \left\{ \begin{array}{l} (\text{K et K}') = 4,33 \\ (\text{L et L}') = 4,13 \end{array} \right.$
	$\delta\text{CH}_2 \text{ en } 10 \text{ (R et R')} = 4,14$
	$J_{\text{P-N-CH}_3} = 8,5$
	$J_{\text{H}_\text{A}-\text{H}_\text{A}'} = -6,9$
	$J_{\text{H}_\text{A}-\text{H}_\text{L}'} = J_{\text{H}_\text{A}'-\text{H}_\text{L}} = 5,9$
	$J_{\text{H}_\text{A}-\text{P}_\text{X}} = J_{\text{H}_\text{A}'-\text{P}_\text{X}'} = 18,75$
	$J_{\text{H}_\text{A}-\text{P}_\text{X}'} = J_{\text{H}_\text{A}'-\text{P}_\text{X}} = 9,25$
	$J_{\text{H}_\text{K}-\text{H}_\text{L}} = J_{\text{H}_\text{K}'-\text{H}_\text{L}'} = -15,25$
	$J_{\text{H}_\text{K}-\text{H}_\text{R}'} = J_{\text{H}_\text{K}'-\text{H}_\text{R}} = 5,9$
	$J_{\text{H}_\text{K}-\text{P}_\text{X}} = J_{\text{H}_\text{K}'-\text{P}_\text{X}'} = 35,5$
	$J_{\text{H}_\text{L}-\text{P}_\text{X}} = J_{\text{H}_\text{L}'-\text{P}_\text{X}'} = 10,5$
	$J_{\text{H}_\text{R}-\text{H}_\text{R}'} = -7$
RMN ^{31}P (solvant: CHCl_3)	$\delta = +81$
RMN ^{13}C (solvant: CDCl_3)	$\delta\text{CH}_3 = 37,3$
	$\delta\text{C}_{\text{en } 5} = 57,5$
	$\delta\text{C}_{\text{en } 10} = 134,7$
	$\delta\text{C}_{\text{en } 11 \text{ et en } 12} = 150,8$
	$J_{\text{P-N-CH}_3} = 15,4$
	$J_{\text{P-N-C}_{\text{en } 5}} = 3,2$
	$J_{\text{P-N-C}_{\text{en } 11 \text{ et en } 12}} = 8,1$

TABLEAU II

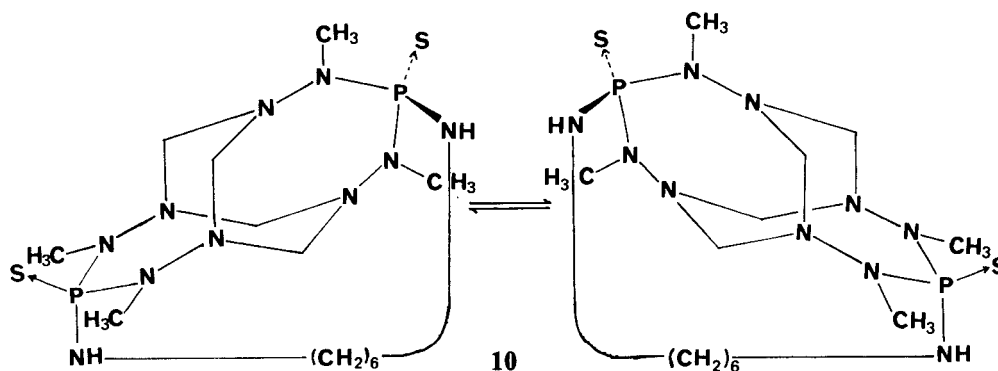
Résultats spectrographiques concernant les composés **8** et **10**

Composé		8	10
RMN ^1H (solvant CDCl_3)	δCH_3	2,8	2,94
	δNH	3,6	vers 3,6
	$\delta\text{N-CH}_2\text{-N}$		$\left\{ \begin{array}{l} 6,29 \\ 6,38 \end{array} \right.$
	$\delta\text{C-CH}_2\text{-C}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{entre } 2,8 \text{ et } 3,2 \\ \text{entre } 1,2 \text{ et } 1,7 \end{array} \right.$	vers 2,8
	$\delta\text{N-CH}_2\text{-C}$		
	$J_{\text{P-N-CH}_3}$	11,1	9,6
	$J_{\text{H-C-H}}$		-11,3
RMN ^{31}P (solvant C_6H_6)	δ	+82	+72



9

Cette di(tétrazaphosphorine) **9** réagit sur deux autres molécules de formaldéhyde. L'étude du produit obtenu par spectrométrie de masse et par r.m.n. ^1H (voir Tableau II) suggère une structure *closo* **10** analogue à celle du composé tricyclique **2**.



10

Etude par r.m.n. ^1H et ^{13}C des composés **5a** et **10**

La structure **5a** est chirale et possède—comme la structure **2**—un axe de symétrie C_2 qui passe par les carbones en 5 et en 10. La présence de cet axe de symétrie explique que les deux groupes méthyle se traduisent en r.m.n. ^1H par un doublet unique.

Si les deux énantiomères étaient ici en équilibre en solution comme dans le cas du composé **2** par suite d'un processus rapide de coupure et de fermeture des liaisons $\text{N}-\text{C}$ intracyclique, les quatre groupes méthylène devraient se présenter en r.m.n. ^1H sous forme de deux systèmes AB. Or ils apparaissent sous forme de signaux que l'on peut grouper en trois séries, correspondant respectivement à deux, deux et quatre protons. Ceci ne s'explique que si l'on admet que ce composé possède la même structure en solution. En effet, il existe alors trois sortes de protons méthyléniques:

1—à cause de l'axe de symétrie C_2 , les deux protons portés par le carbone en 5 sont équivalents;

2—pour une raison identique, il en est de même des protons portés par le carbone en 10;

3—les groupes portés par les carbones en 11 et 12 sont également équivalents mais les protons géminés sont diastéréotopiques.

Les protons portés par les carbones en 5 seront bien évidemment couplés avec les deux atomes de phosphore ($^3\text{J}_{\text{PH}}$). Au contraire, l'étude des modèles moléculaires montre que les constantes de couplage des protons en 10 avec les phosphores ($^4\text{J}_{\text{P-H}}$) sont pratiquement nulles, car les liaisons ne présentent pas la conformation en W.

Ceci permet de faire correspondre les différents protons méthyléniques avec les différents massifs: la partie AA' correspond aux deux protons en 5, la partie KK'LL' aux quatre protons en 11 et 12 et la partie RR' aux protons en 10.

Avec les deux atomes de phosphore (X et X'), nous avons donc affaire à un système AA'KK'LL'RR'XX' très complexe et impossible à calculer, même à l'aide d'un ordinateur. Fort heureusement, un grand nombre de constantes de couplage sont nulles.

C'est ainsi que l'examen des modèles moléculaires montre que la disposition des liaisons est telle que les protons K et L ne sont pas couplés avec le phosphore X' ($^4J_{P-H}$), ni K' et L' avec X, car les liaisons ne sont pas disposées en W. Pour la même raison, toutes les constantes de couplages à longue distance entre protons méthyléniques sont nulles à l'exception de $J_{AL'}$, $J_{A'L}$, $J_{KR'}$ et $J_{K'R}$.

Dans ces conditions, on peut penser que K, K', R et R' sont sans influence sur la partie AA'; A et A' sur la partie KK'; R et R' sur la partie LL'; X et X' sur la partie RR'. Cette hypothèse permet, en première approximation, d'analyser séparément des fragments bien choisis du système AA'KK'LL'RR'XX' et de combiner les résultats.

Dans la mesure où la constante de couplage $J_{RR'}$ n'est pas trop grande en valeur absolue, le système KK'RR' considéré doit se présenter à 250 MHz sous forme de 4 groupes bien distincts de 4 transitions: les 4 autres transitions attendues dans un tel système et de faible intensité sont perdues dans le bruit de fond ou cachées par les autres bandes du spectre. Compte tenu de la proximité des raies dans chacun des 4 groupes et de la superposition de la partie RR' avec certaines transitions LL', ceci explique que cette partie RR' ait l'aspect d'une bande unique et large parce que mal résolue.

Au contraire, la partie KK' fait apparaître les deux groupes de 4 transitions prévus. Il est donc possible de calculer $J_{RR'}$ et $J_{KR'} = J_{K'R}$. L'irradiation des transitions RR' perturbe en même temps certaines transitions LL' et ne permet pas de simplifier expérimentalement la partie KK'. Il est quand même possible de "réapparier les raies 4 par 4" et de construire artificiellement ce fragment de spectre dans lequel les protons KK' sont "découplés des protons R, R'" et qui doit être très voisin du spectre qui aurait été obtenu en l'absence des protons R et R' si les effets du deuxième ordre sont peu importants.

Par effet de solvant, nous avons mis en évidence certaines raies LL' cachées par la bande RR'.

Si l'on considère la partie AA'LL', on arrive à un résultat analogue à celui de la partie KK'RR'. On peut donc calculer $J_{AA'}$, $J_{AL'} = J_{A'L}$ et simplifier les parties AA' et LL' comme précédemment.

Comme il n'y a aucun couplage entre K et K', L et L', K et X', K' et X, L et X', L' et X, la partie KK'LL' du système KK'LL'XX' est en fait, après les simplifications décrites ci-dessus, la superposition de la partie KL de deux systèmes KLX identiques. Ceci peut être analysé de la manière habituelle.

La partie AA' se présente après réappariement des raies sous forme d'un sextuplet dû aux couplages avec X et X'. C'est un système bien connu d'où il est facile d'extraire les paramètres.

L'ensemble des paramètres ainsi obtenus ne peut pas être affiné au moyen du programme itératif LAOCOON III, en raison du trop grand nombre de spins. La valeur des constantes de couplage ne peut donc pas être donnée avec la précision habituelle. Cependant, si l'on admet que l'hypothèse de départ est justifiée, les valeurs obtenues (voir Tableau I) correspondent à un ordre de grandeur significatif.

Les résultats de la r.m.n ^{13}C concernant le composé 5a (voir Tableau I) sont en bon accord avec la structure proposée. Les carbones méthyliques apparaissent sous forme d'un doublet unique. Les carbones méthyléniques se présentent sous forme

de 3 séries de signaux: un triplet pour le carbone en 5 car il est couplé à la fois avec X et avec X'; un singulet pour le carbone en 10 car la valeur des angles dièdre $C_{10}-N-N-P$, voisine de 90° , doit correspondre à un couplage nul avec les phosphores; un doublet pour les carbones en 11 et 12 car C_{11} n'est couplé qu'avec le phosphore X' et C_{12} avec X pour la même raison que précédemment.

Dans le cas du composé **10** qui possède lui aussi une structure chirale (groupe de symétrie C_2), on retrouve un seul doublet pour les quatre groupes méthyliques et un seul système AB pour les quatre groupes méthyléniques. Ceci signifie que ce composé se présente en solution sous la forme d'un équilibre entre ses deux énantiomères par suite d'un processus rapide de coupure et de fermeture des liaisons N—C intracycliques comme dans le cas du tricyclotétradécane **2**.

DISCUSSION

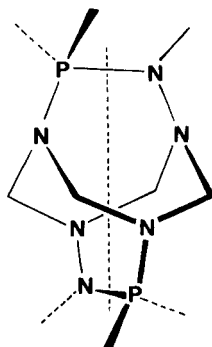
Si l'on considère les résultats de r.m.n 1H concernant le composé **5a** on voit que $J_{AX} = J_{A'X'}$ est plus grand que $J_{AX'} = J_{A'X}$. Ce résultat est logique: en effet, on peut voir sur un modèle moléculaire que les angles dièdres $H_A-C-N-P_X = H_{A'}-C-N-P_{X'}$ sont voisins de 150° , alors que les angles dièdres $H_A-C-N-P_{X'} = H_{A'}-C-N-P_X$ sont voisins de 30° . De même, les constantes $J_{KX} = J_{K'X'}$ sont beaucoup plus grandes que $J_{LX} = J_{L'X'}$ car $H_K-C-N-P_X$ est voisin de 180° et $H_L-C-N-P_X$ de 30° .

On peut noter la valeur assez faible en valeur absolue des constantes entre protons géminés $J_{AA'}$ et $J_{RR'}$ alors que la constante J_{KL} est assez grande. Peut-être est-ce dû à une déformation de la structure et par suite des angles H—C—H.

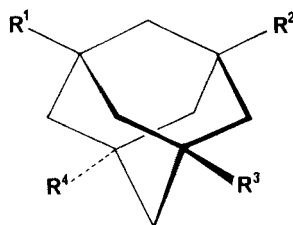
La valeur des constantes de couplage à longue distance est assez surprenante. Elle s'explique sans doute par une conformation en W parfaite et par la structure *closa*.

Nous avons montré que la structure **5a** était en bon accord avec les résultats spectrographiques. On peut se demander s'il n'existe pas d'autres isomères qui présentent le même accord. Considérons donc la stéréoisométrie de cette structure tricyclique.

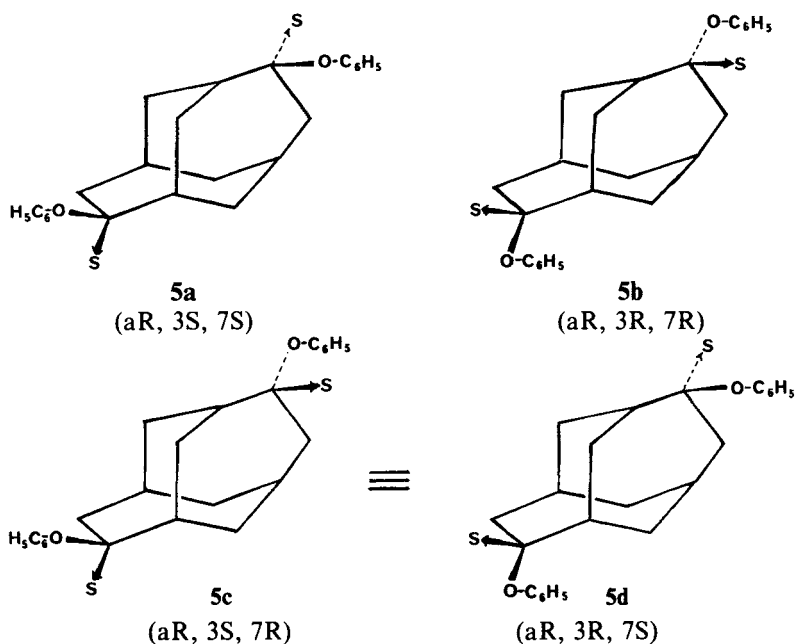
Il s'agit d'un pseudo adamantane, ce qui entraîne des problèmes particuliers de topologie. En effet, si l'on fait abstraction des substituants portés par les deux atomes de phosphore, on s'aperçoit que cette structure possède un axe de chiralité qui provient de la "dissymétrisation" de l'axe impropre S_4 présent dans le tricyclo[4.4.1.1^{3,8}]-dodécane. Mais, à la différence des adamantanes qui possèdent un axe de chiralité, l'axe de stéréoisométrie des structures **5** passe au milieu des liaisons phosphoreazote non tête de pont, c'est-à-dire à des endroits où il n'y a pas d'atomes, donc pas de centre de stéréoisométrie.



Un tel axe de stéréoisomérisation ne répond pas entièrement à la définition donnée par Hirschmann et Hanson⁴ puisqu'il n'existe pas d'atomes *terminaux*. La présence de deux centres généraux de stéréoisomérisation n'est donc pas indispensable à l'existence d'un axe de stéréoisomérisation: il peut y avoir simplement deux centres fictifs. Il y a ici une analogie certaine avec le cas de l'adamantane tétrasubstitué **11** chez lequel il existe un centre de stéréoisomérisation fictif.⁵

**11**

En plus de cet atome de stéréoisomérisation, les structures **5** possèdent deux centres de chiralité (les deux atomes de phosphore). Ceci suggère l'existence de quatre isomères **5a**, **5b**, **5c** et **5d** (et de leurs énantiomères).



(dans un but de simplification, ne sont explicités que les atomes extracycliques).

La forme **5b** (et son énantiomère) possède un axe de symétrie C_2 comme la forme **5a**: elle est donc compatible avec les résultats expérimentaux. Un examen attentif des formes **5c** et **5d** montre qu'il s'agit en fait de la même structure: on peut passer, en effet, de l'une à l'autre par une simple rotation autour d'un axe passant par les carbones en 5 et en 10 (même numération que celle utilisée plus haut pour la structure **5a**). Cependant, précisément, cet axe n'est plus axe de symétrie: cette forme, qui pourrait être considérée comme une forme "*pseudo-méso*",[†] correspond au

[†] Elle ne peut être assimilée à une forme *méso* puisqu'elle est chirale.

groupe de symétrie C_1 . Il n'y a donc aucune équivalence entre les différents groupes méthyléniques qui devraient apparaître en r.m.n 1H sous forme de quatre séries de signaux et entre les deux groupes méthyliques qui devraient donner deux doublets. Cette forme **5c** est donc à rejeter.

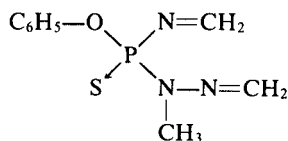
Deux formes, **5a** et **5b**, sont donc en bon accord avec les résultats spectrographiques. Or nous avons observé la formation d'un seul racémique. Rien ne permet, pour le moment, de savoir lequel a été obtenu.

La différence de longueur des liaisons P—N, N—N et N—C provoque peut-être le gauchissement des parties phosphorées de la molécule. Les effets stériques consécutifs pourraient alors expliquer la stéréosélectivité de la réaction.

Les trois composés de type *closo* que nous avons synthétisés présentent un comportement différent en solution: alors que le tricyclododécane **5a** conserve la même structure en solution, les deux autres (**2** et **10**) sont sous forme d'équilibre entre énantiomères.

On peut penser que les facteurs stériques favorisent la coupure des liaisons P—N dans le composé **10** et, par conséquent, l'équilibre. D'un autre côté, le composé **5a** est certainement stabilisé par le fait que deux des azotes têtes de pont sont des azotes en α du phosphore et présentent donc un fort caractère sp^2 . Par ailleurs, le fait que ce dernier composé *closo* possède une structure assez proche de celle d'un adamantane[‡] explique qu'il possède la stabilité de l'hexazaphosphoradamantane.⁶

Alors que la réaction de formation du composé **10** doit avoir lieu selon un mécanisme identique à celui que nous avons précédemment décrit pour **2**¹ celle du tricyclododécane **5a** doit s'expliquer différemment. Nous avons vu que, dans une première étape, l'action de l'amidophosphorhydrazide **3** sur le formaldéhyde conduisait à une amidophosphorhydrazone **4**. L'intermédiaire suivant est vraisemblablement le composé **6** et non pas l'imidophosphorhydrazone **12**; cependant, il ne nous a pas été possible de mettre en évidence la diphosphorhydrazone **6**.



12

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de r.m.n. 1H ont été enregistrés sur des spectromètres Varian HA 100 (100 MHz) et Cameca (250 MHz) avec le tétraméthylsilane pris comme référence interne. Les spectres de r.m.n. ^{31}P ont été obtenus sur un spectromètre Perkin-Elmer R 32 (36,43 MHz avec transformée de Fourier); les déplacements chimiques sont comptés en ppm positivement vers les champs faibles par rapport à H_3PO_4 85% pris comme référence externe. Les spectres de r.m.n. ^{13}C ont été enregistrés sur un spectromètre Brucker (15,08 MHz) avec le tétraméthylsilane pris comme référence interne. Les spectres infrarouge ont été réalisés sur un spectromètre Perkin-Elmer 125. Les spectres de masse ont été obtenus sur un spectromètre quadrupolaire Riber (énergie d'ionisation de 70 eV) Les points de fusion ont été déterminés sur un appareil Büchi.

Synthèse du diméthyl-2,8 diphénoxy-3,7 dithio-3,7 hexaza-1,2,4,6,8,9 diphospha-3,7 tricyclo[4.4.1.1^{4,9}] dodécane **5a**

A une solution chloroformique de 4,34 g de l'amidophosphorhydrazide **3** refroidie à 0°C, on ajoute goutte à goutte 7 cm d'une solution aqueuse de formaldéhyde à 30% en agitant énergiquement. Au bout

[‡] Il peut être considéré comme un homoadamantane si l'on conserve le préfixe "homo" pour désigner l'incorporation de deux chaînons CH_2 supplémentaires (au lieu d'un seul) à une structure cyclique.

de 2 heures, on évapore le solvant. Le résidu est recristallisé dans l'alcool. Rendement: 60%, F = 155–6°C, M⁺ 482. Analyse: calc. pour C₁₈H₂₂N₆O₂P₂S₂, C, 44,81; H, 5,01; N, 17,42; P, 12,84; tr., C, 44,53; H, 4,95; N, 17,51; P, 12,76. IR = pas de bande ν_{NH}.

Synthèse du diphosphortétrahydraside **8**

A une solution étherée fraîchement préparée de chlorothiophosphordihydraside **7**³ (9,4 g), on ajoute lentement une solution de 2,9 g de diamino-1,6 hexane et de 5 g de triéthylamine dans le benzène, en agitant énergiquement. Au bout de un jour et demi, on filtre, on concentre. Le résidu est recristallisé dans le mélange benzène-hexane (1/3–2/3). Rendement: 70%. F = 63–4°C. Analyse: calc. pour C₁₀H₃₄N₁₀P₂S₂, C, 28,56; H, 8,15; N, 33,31; P, 14,73; tr., C, 28,68; H, 8,25; N, 33,41; P, 14,55.

Synthèse du tétraméthyl-2,13,21,23 dithioxo-3,12 décaza-1,2,4,11,13,14,16,18,21,22 diphospha-3,12 tétracyclo[12.5.1.1.^{3,16}1^{18,21}]docosane **10**

Le composé **8** (1/20 mole) est dissous dans l'acétonitrile. On refroidit à 0°C puis on ajoute lentement 10 ccm d'une solution aqueuse de formaldéhyde à 30%, en agitant énergiquement. Au bout de 6 heures, le mélange est concentré et le résidu recristallisé dans le mélange hexane-benzène (2/3–1/3). Rendement: 50%, F = 94–6°C, M⁺ = 468. Analyse: calc. pour C₁₄H₃₄N₁₀O₂PS₂, C, 35,89; H, 7,31; N, 29,89; P, 13,22; tr., C, 35,92; H, 7,24; N, 29,72; P, 13,78.

BIBLIOGRAPHIE

1. J. P. Majoral, M. Revel et J. Navech, *J. Chem. Research*, S, p. 129, M, p. 2001 (1980).
2. J. P. Majoral, M. Revel et J. Navech, *Phosphorus and Sulfur*, **4**, 317 (1978).
3. J. P. Majoral, R. Kraemer, J. Navech et F. Mathis, *J. Chem. Soc., Perkin I*, p. 2093 (1976).
4. H. Hirschmann et K. R. Hanson, *J. Org. Chem.*, **36**, 3293 (1971).
5. R. S. Cahn, C. Ingold et V. Prelog, *Angew. Chem., Internat. Edit.*, **5**, 385 (1966).
6. J. P. Majoral, R. Kraemer, J. Navech et F. Mathis, *Tetrahedron*, **32**, 2633 (1976).