

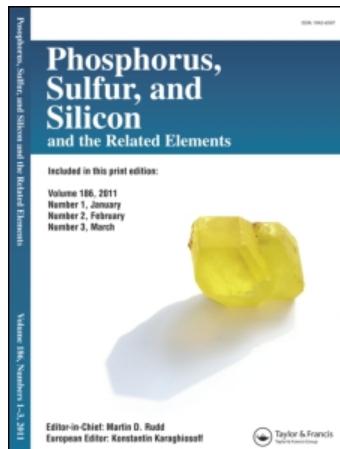
This article was downloaded by:

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>

CARBANIONS α -PHOSPHONYLÉS α -LITHIÉS—STABILISATION PAR LE DIISOPROPYLAMIDURE DE LITHIUM $(iC_3H_7)_2NLi$ ET RÉACTIVITÉ ÉLECTROPHILE

Marie-Paule Teulade^a; Philippe Savignac^a; Elie About-Jaudet^b; Noël Collignon^b

^a Laboratoire de Chimie du Phosphore et des Métaux de Transition DCPH, Palaiseau Cedex, France

^b Laboratoire des Composés Organophosphorés, INSA-IRCOF, Mont Saint Aignan, France

To cite this Article Teulade, Marie-Paule , Savignac, Philippe , About-Jaudet, Elie and Collignon, Noël(1988) 'CARBANIONS α -PHOSPHONYLÉS α -LITHIÉS—STABILISATION PAR LE DIISOPROPYLAMIDURE DE LITHIUM $(iC_3H_7)_2NLi$ ET RÉACTIVITÉ ÉLECTROPHILE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 40: 1, 105 — 116

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648808072900

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648808072900>

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.

CARBANIONS α -PHOSPHONYLÉS α -LITHIÉS—STABILISATION PAR LE DIISOPROPYLAMIDURE DE LITHIUM $(iC_3H_7)_2NLi$ ET RÉACTIVITÉ ÉLECTROPHILE

MARIE-PAULE TEULADE et PHILIPPE SAVIGNAC

*Laboratoire de Chimie du Phosphore et des Métaux de Transition DCPH – Ecole
Polytechnique 91128 Palaiseau Cedex, France*

ELIE ABOUT-JAUDET et NOËL COLLIGNON

*Laboratoire des Composés Organophosphorés INSA-IRCOF – BP 08 76131
Mont Saint Aignan, France*

(Received May 17, 1988)

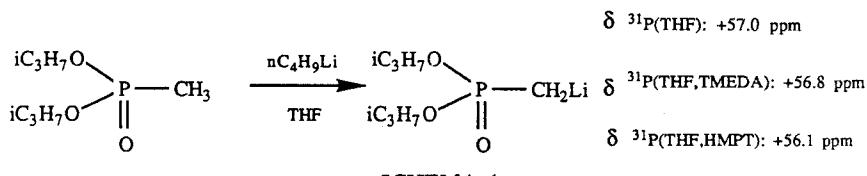
La métallation des alkylphosphonates $(RO)_2P(O)CH_2R^1$ ($R^1 = H$, alkyle, Cl) par le $(iC_3H_7)_2NLi$ en excès (2 equiv) conduit à la formation d'un couple stoéchiométrique amidure-carbanion (1/1). Dans ces conditions les carbanions α -phosphonylés α -lithiés $(RO)_2P(O)CH(R^1)Li$ deviennent thermiquement stables. Cette stabilisation de l'espèce métallée est attribuée à l'association de l'amidure avec le centre électrophile phosphoré ainsi masqué par encombrement stérique.

Metalation of alkylphosphonates $(RO)_2P(O)CH_2R^1$ ($R^1 = H$, alkyl, Cl) with an excess of $(iC_3H_7)_2NLi$ (2 equiv) gives a stoichiometric amid-carbanion (1/1) couple. In these experimental conditions all the so obtained α -lithio-alkylphosphonates $(RO)_2P(O)CH(R^1)Li$ are thermally stable. The resulting stabilizing effect for the carbanion is due to the association of the hindered amide with the phosphorus electrophilic center which is in this way masked.

Key words: α Phosphonylated carbanions; stabilization by diisopropyl amide; electrophilic reactivity at phosphorus.

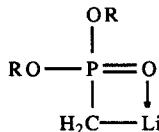
Le groupe phosphoryle ($\text{P}=\text{O}$) constitue certainement le plus puissant coordinat connu du cation lithium; en présence d'un mélange de cations alcalins il reconnaît et extrait sélectivement cet élément.¹ Cette propriété doit avoir des conséquences à la fois sur la structure et la réactivité des espèces métallées: carbanions α -phosphonylés α -lithiés, phosphonoénolates lithiés, β -hydroxyphosphonates lithiés etc... De ce fait il n'est pas concevable d'imaginer une structure de ces espèces en solution qui exclut l'intervention du phosphonyle.

Dans le cas des carbanions α -phosphonylés α -lithiés deux expériences réalisées avec le carbanion lithié du diisopropylméthylphosphonate sont compatibles avec une association phosphoryle-lithium. Ce carbanion stable à température ambiante en solution dans le THF est identifié en RMN de ^{31}P par un signal fin situé à $\delta^{31}\text{P}(\text{THF}) = +57.0$ ppm. Si nous additionnons à la solution soit un agent chélatant du lithium, la TMEDA, soit un coordinat du lithium, le HMPT,² nous n'observons ni déformation du signal ni modification significative du déplacement chimique (schéma 1).



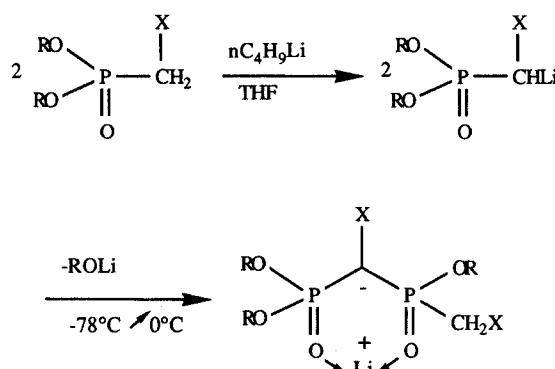
SCHEMA 1

Ces deux observations qui suggèrent à l'évidence une puissante association phosphoryle-lithium intramoléculaire sont favorables à une structure de type chélate dans laquelle le lithium lié à la fois aux atomes de carbone et d'oxygène interagit avec les paires d'électrons localisées sur chacun d'eux (schéma 2).



SCHEMA 2

Cette structure a également le mérite de rendre compte de l'électrophilie du centre phosphoré. En effet l'évolution thermique de ces carbanions procède par une attaque nucléophile du phosphore en donnant une réaction d'autocondensation.³ A titre d'exemple l'α-lithiométhylphosphonate de diéthyle, stable à basse température subit au réchauffement une autocondensation totale (R = C₂H₅, X = H) (schéma 3).



SCHEMA 3

L'autocondensation est contrôlée par la température et l'encombrement des sites phosphorés et carbonés. Elle est ralentie ou même inhibée soit par la présence sur le phosphore de groupes esters ramifiés (R = iC₃H₇) soit par substitution du site carbanionique (X ≠ H).

Un autre mode de protection du centre phosphoré consiste à réduire son électrophilie en remplaçant l'oxygène du phosphoryle (P=O) par le soufre (P=S).

Néanmoins ces solutions sont ponctuelles et incompatibles avec l'emploi des

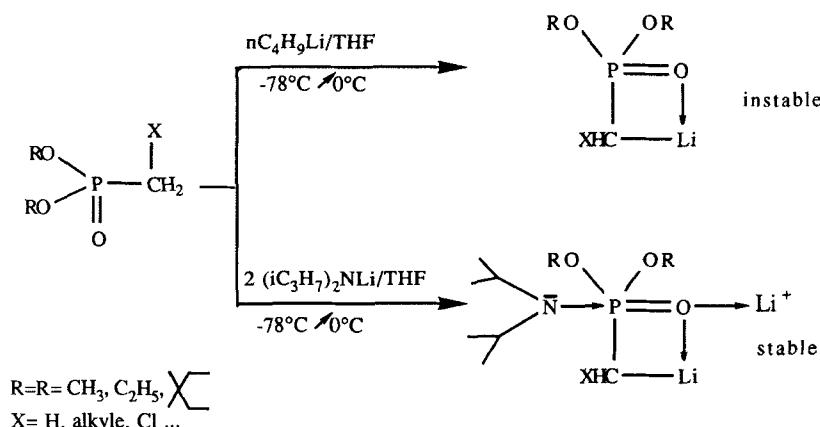
carbanions α -phosphonylés α -lithiés primaires ($X = H$) ou secondaires α -halogénés ($X = Cl$) dont le phosphore est lié à des groupes peu encombrants ($R = CH_3$ ou C_2H_5) ou inclus dans un cycle. C'est effectivement avec ce type d'environnement que le centre phosphoré est le plus exposé et par conséquent le plus sensible aux attaques nucléophiles.

L'étude et l'exploitation des carbanions α -phosphonylés α -lithiés nous a conduits à la mise en évidence d'un phénomène général de stabilisation de ces réactifs, quels que soient les substituants R et X , par addition à l'espèce métallée d'un équivalent de diisopropylamidure de lithium ($iC_3H_7)_2NLi$.

Stabilisation des carbanions α -phosphonylés α -lithiés par le $(iC_3H_7)_2NLi$

Habituellement les carbanions α -phosphonylés α -lithiés sont formés⁴ par métallation des alkylphosphonates avec un équivalent de nC_4H_9Li . Si l'on substitue au nC_4H_9Li le diisopropylamidure de lithium, $(iC_3H_7)_2NLi$, en excès (2 equiv) on constate que quels que soient R et X la durée de vie des espèces métallées est nettement prolongée.

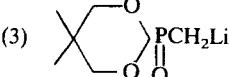
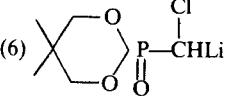
Ce phénomène de stabilisation résulte vraisemblablement d'une interaction entre l'amidure encombré et le centre électrophile phosphoré (schéma 4).



Pour matérialiser ce retard à la dégradation introduit par la présence de l'amidure $(iC_3H_7)_2NLi$ nous avons mis à l'épreuve les carbanions α -phosphonylés α -lithiés les plus fragiles. Ce sont essentiellement les carbanions primaires (1) (2) (3) et secondaires α -halogénés (4) (5) (6) (Tableau). Nous contrôlons leur évolution par RMN de ^{31}P à deux températures choisies en fonction de la fragilité des espèces formées; $0^\circ C$ pour les carbanions α -phosphorylés acycliques et $-10^\circ C$ pour les carbanions α -phosphonylés cycliques. La durée de chaque observation est limitée à une heure.

Les résultats enregistrés sont très spectaculaires. Les carbanions (1) (2) et (5) sont conservés à $0^\circ C$ pendant une heure et même au delà sans dégradation apparente; les carbanions (3) (4) et (6) plus sensibles et habituellement conservés à très basse température deviennent résistants à $-10^\circ C$.

TABLEAU

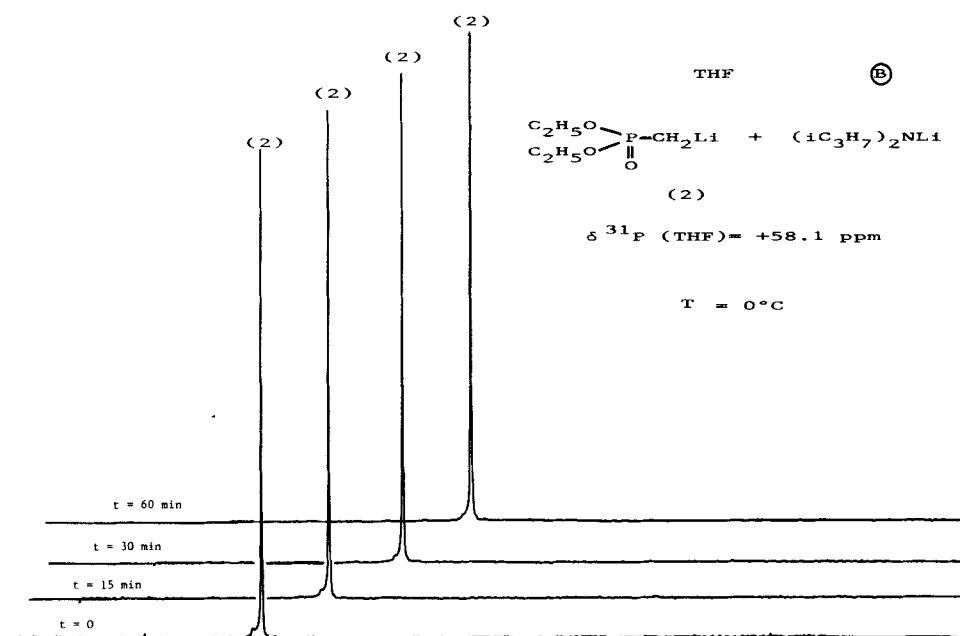
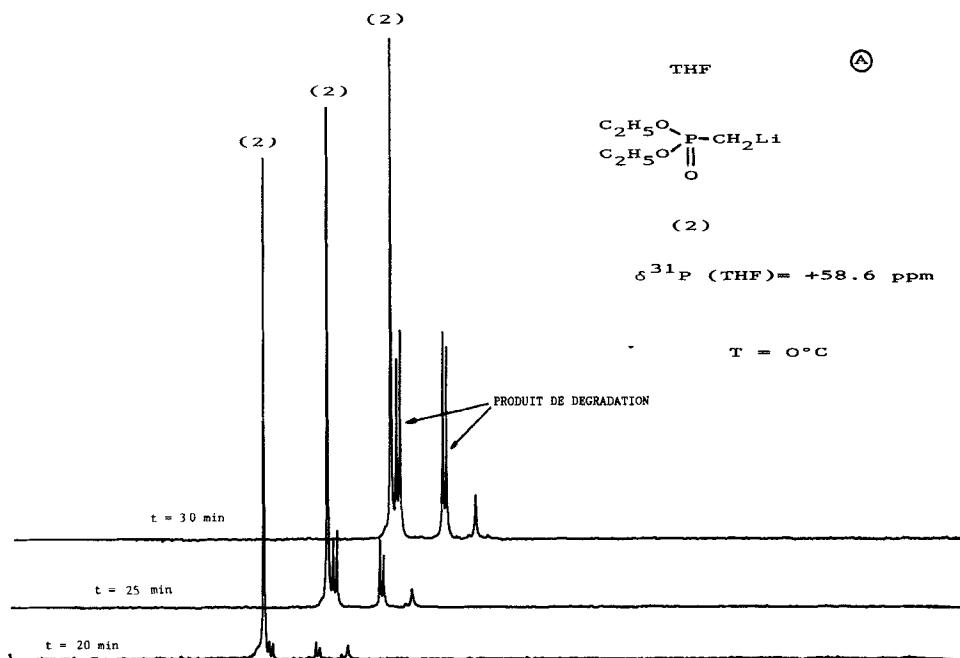
Carbanions α -phosphonylés	RMN ^{31}P (THF) δ (ppm)	durée de vie (min)	
		sans $(\text{iC}_3\text{H}_7)_2\text{NLi}$	avec $(\text{iC}_3\text{H}_7)_2\text{NLi}$
(1) $(\text{CH}_3\text{O})_2\overset{\text{ }}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}-\text{CH}_2\text{Li}$	+60.0	5 min à 0°C	>60 min à 0°C
(2) $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\overset{\text{ }}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}\text{CH}_2\text{Li}$	+58.0	20 min à 0°C	>60 min à 0°C
(3) 	+50.3	dégradation dès -50°C	~60 min à -10°C
(4) $(\text{CH}_3\text{O})_2\overset{\text{ }}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}\text{CHLi}$	+48.1	dégradation à basse température	~60 min à -10°C
(5) $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\overset{\text{ }}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}\text{CHLi}$	+45.3		>60 min à 0°C
(6) 	+39.9		~60 min à -10°C

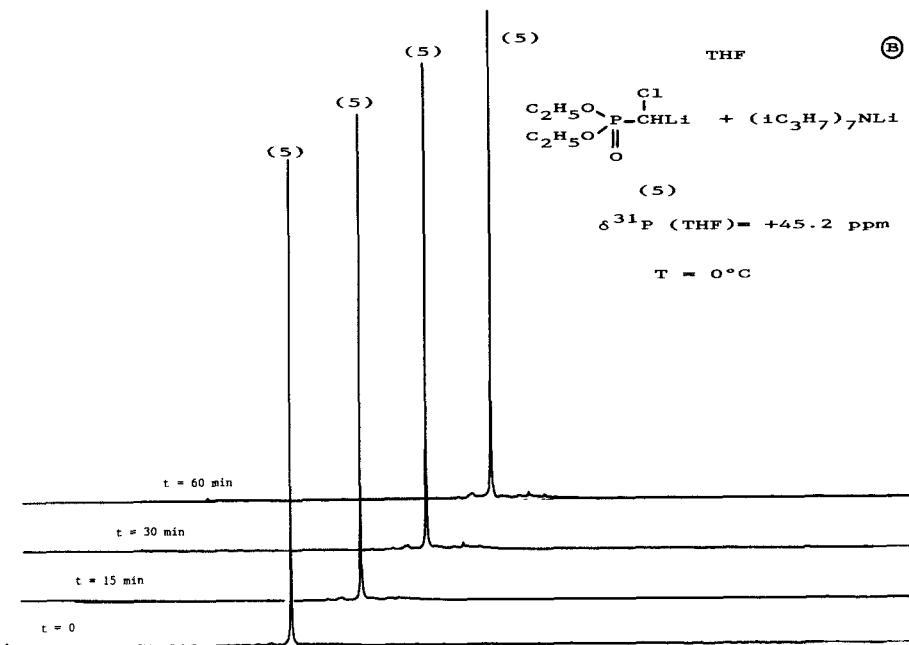
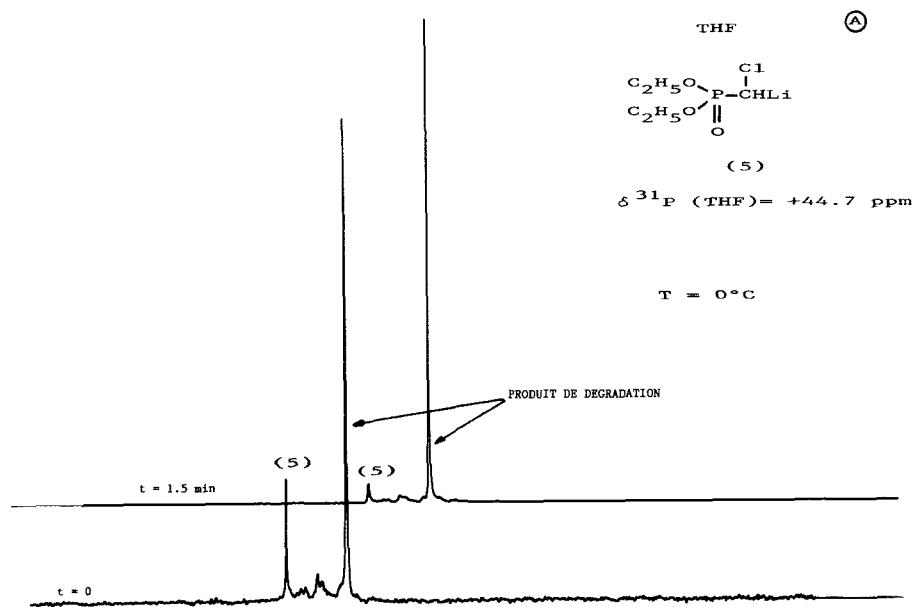
A titre d'illustration nous joignons les spectres de RMN ^{31}P des carbanions (2) et (5) enregistrés en l'absence de $(\text{iC}_3\text{H}_7)_2\text{NLi}$ \textcircled{A} et en présence de $(\text{iC}_3\text{H}_7)_2\text{NLi}$ \textcircled{B} . Après plusieurs enregistrements les signaux demeurent uniques et fins en \textcircled{B} sans qu'il apparaisse de sous produits de dégradation tels qu'ils sont visibles sur les spectres \textcircled{A} . Soulignons ici que les écarts entre les δ de ^{31}P enregistrés avec et sans $(\text{iC}_3\text{H}_7)_2\text{NLi}$ sont trop faibles (~ 0.5 ppm) pour être significatifs.

Réactivité électrophile des carbanions α -phosphonylés α -lithiés

Quand on envisage le mode d'action du $(\text{iC}_3\text{H}_7)_2\text{NLi}$ nous sommes amenés à faire les observations suivantes:

- l'action stabilisante est due spécifiquement à $(\text{iC}_3\text{H}_7)_2\text{NLi}$ puisque ni $\text{nC}_4\text{H}_9\text{Li}$ pris en excès ni la diisopropylamine seule n'ont un effet comparable.
- l'action stabilisante s'exerce à la stoéchiométrie. Si l'on opère avec un défaut d'amidure (1,5 équiv au lieu de 2 équiv) les carbanions α -phosphonylés (2) ou (5) se dégradent lentement mais totalement vers 0°C.
- l'action stabilisante est liée à l'encombrement stérique de l'amidure. Effectivement l'interaction observée entre $(\text{iC}_3\text{H}_7)_2\text{NLi}$ et (2) ou (5) s'observe également avec $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}(\text{Li})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ mais ne s'étend pas aux amidures moins encombrés dont la réactivité nous éclaire sur le rôle joué par $(\text{iC}_3\text{H}_7)_2\text{NLi}$.

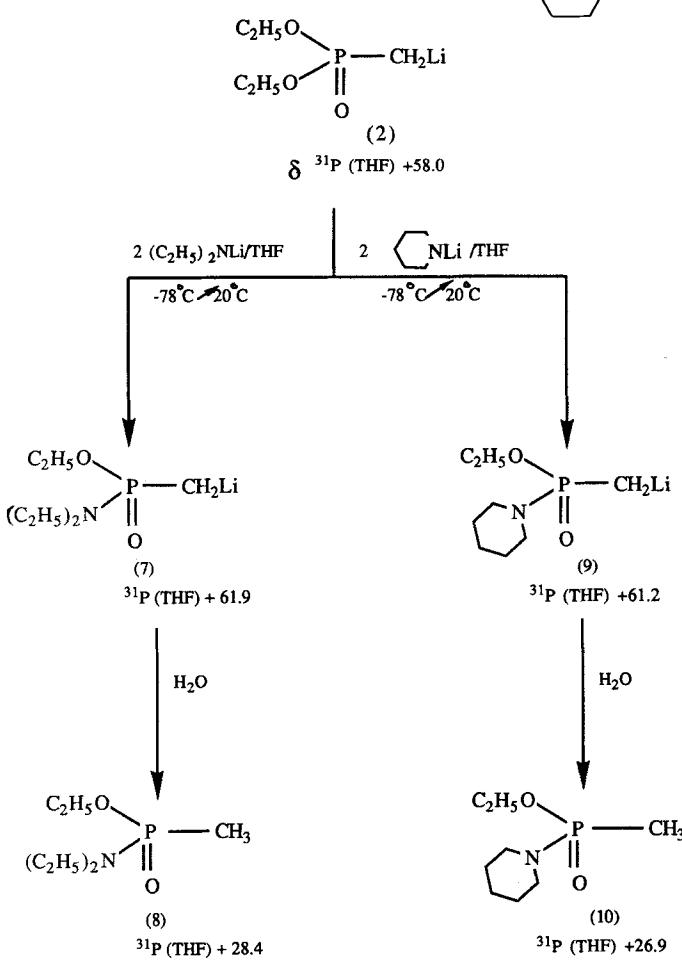




Réchauffé en présence de diéthylamidure de lithium, $(C_2H_5)_2NLi$, (2 équiv), le carbanion α -phosphonylé (2) subit l'attaque du centre phosphoré par l'amidure. On observe la formation d'un nouveau carbanion α -phosphonylé (7) dont le signal RMN ^{31}P distinct de celui de (2) résonne à champ plus faible. L'attaque du centre phosphoré débute lentement à $0^\circ C$; elle est complète après une heure à température ambiante. Malgré la présence de $(C_2H_5)_2NLi$ en excès l'attaque du centre phosphoré est limitée à une seule substitution (schéma 5).

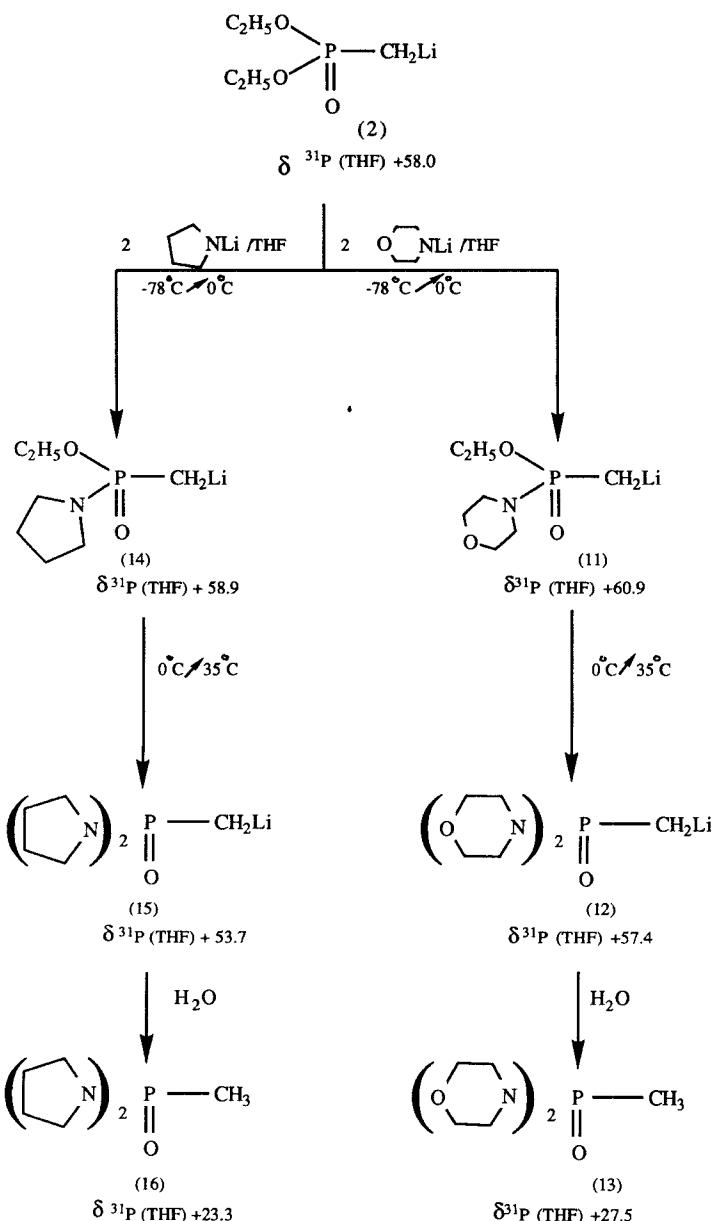
Avec le piperidinure de lithium, $\text{C}_5\text{H}_11\text{NLi}$, le carbanion α -phosphonylé (2) subit une attaque nucléophile identique mais sensiblement plus rapide que la précédente pour conduire sélectivement au carbanion α -phosphonylé (9) (schéma 5). Après hydrolyse on isole et caractérise (RMN ^{31}P , 1H , ^{13}C) les méthylphosphonamides (8) et (10).

Avec les amidures encore moins encombrés tels que $\text{C}_3\text{H}_7\text{NLi}$ et $\text{C}_2\text{H}_5\text{NLi}$ et



SCHEMA 5

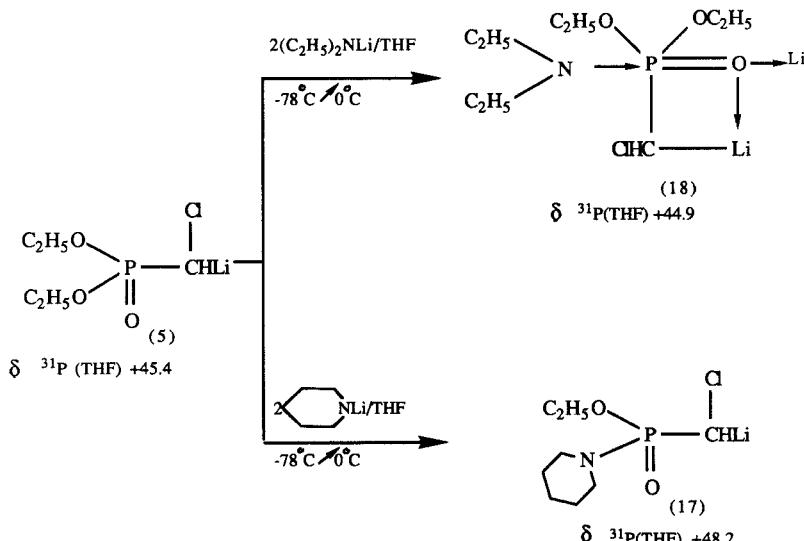
toujours avec le carbanion α -phosphonylé (2) nous observons dès 0°C la formation pratiquement immédiate des carbanions α -phosphonylés (11) et (14). Comme précédemment les signaux RMN ^{31}P de (11) et (14) résonnent à champ plus faible que celui du carbanion d'origine (2). Dès la température ambiante les carbanions (11) et (14) subissent à leur tour l'attaque d'un second équivalent d'amidure pour conduire aux méthylphosphonamides lithiés (12) et (15). Les signaux RMN ^{31}P de (12) et (15) résonnent maintenant à champ plus fort que



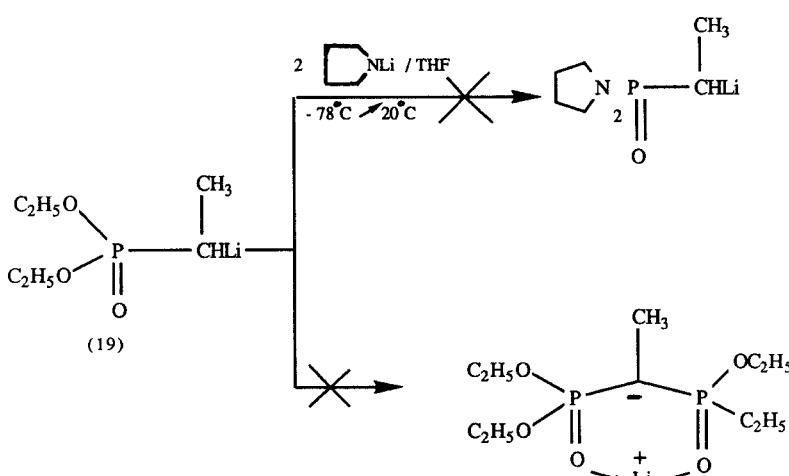
SCHEMA 6

celui du carbanion d'origine (2) (schéma 6). Après hydrolyse on isole et caractérise (RMN ^{31}P , ^1H , ^{13}C) les méthylphosphonodiamides (13) et (16).

Avec le carbanion α -phosphonylé (5) exclusivement stable à basse température on observe également l'attaque du phosphore par les amidures non encombrés mais avec cette différence que la présence du chlore rend cette attaque plus sélective. Ainsi la réaction de (5) avec le $\text{C}_6\text{H}_5\text{NLi}$ conduit à la formation du carbanion α -phosphonylé (17) alors que le $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NLi}$ s'associe à (5) sans attaquer le phosphore (18). La stabilisation de (5) par $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NLi}$ est attribuée au chlore dont la présence concourt à la protection du centre électrophile. (schéma 7).



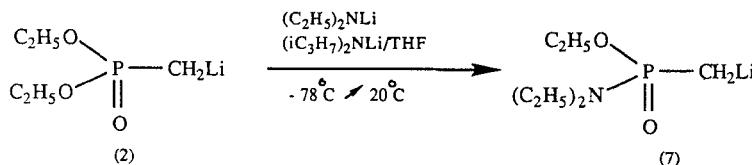
SCHEMA 7



SCHEMA 8

Les carbanions α -phosphorylés secondaires tels que (19) ne réagissent pas avec les amidures (schéma 8). Ce résultat n'est pas surprenant; il confirme l'absence de réactivité du centre phosphoré et par voie de conséquence la résistance à l'autocondensation des carbanions α -phosphorylés secondaires déjà observée.

Enfin si l'on traite le carbanion α -phosphorylé (2) par un mélange de $(C_2H_5)_2NLi$ (1 équiv) et de $(iC_3H_7)_2NLi$ (1 équiv) on observe la formation du carbanion α -phosphorylé (7). Cette expérience confirme la réversibilité de l'association entre le centre électrophile phosphoré et l'amidure (schéma 9).



SCHEMA 9

Soulignons avant de conclure que les méthylphosphonamides (8), (10), (13) et (16) et les carbanions lithiés correspondant (7), (9), (12) et (15) ont tous été préparés par des voies indépendantes et les résultats enregistrés comparés aux précédents. (Voir le schéma 10 dans la partie expérimentale).

CONCLUSION

L'ensemble de ces résultats montre clairement le rôle du diisopropylamidure de lithium dans la stabilisation des carbanions α -phosphorylés. Cet amidure stériquement incapable de réaliser une addition-élimination au niveau du centre électrophile phosphoré s'y associe en le masquant. Cette interaction amidure-phosphoryle réversible ne saurait constituer une protection que vis à vis des nucléophiles au moins aussi encombrés que le diisopropylamidure de lithium; elle s'oppose donc à l'autocondensation qui est l'un des modes principaux de dégradation des carbanions α -phosphorylés.

Cette association met en évidence l'absence de délocalisation de la charge et par conséquent la polarisation de la liaison P-C. Cette polarisation de la liaison P-C jointe à la participation de l'oxygène dans la chélation du lithium renforce très sensiblement l'électrophilie du centre phosphoré.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

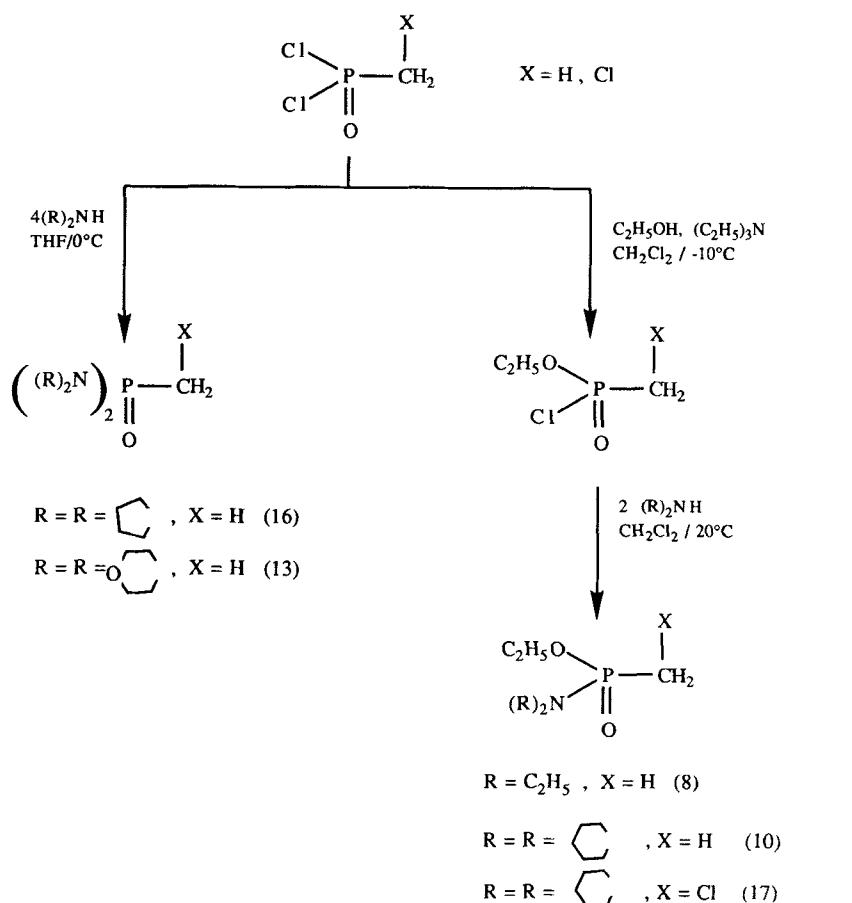
Les spectres de RMN¹H sont enregistrés sur un spectromètre Bruker WP 80; les abréviations suivantes sont utilisées: s, singulet; d, doublet; t, triplet; q, quadruplet; qj, quintuplet; m, multiplet. Les spectres de RMN³¹P sont enregistrés sur un spectromètre Bruker WP 80 et les spectres de RMN¹³C sur un Bruker AC 200.

Stabilisation des carbanions α -phosphorylés par $(iC_3H_7)_2NLi$. Méthode générale. Dans un ballon à quatre cols de 500 ml équipé d'un agitateur, d'un thermomètre, d'une ampoule isolare et d'une entrée d'argon on introduit 70 ml de n-Buli dans l'hexane (0.105 mol). À -65°C on ajoute 7.5 g (0.05 mol) de méthylphosphonate de diéthyle et 11.5 g (0.110 mol) de diisopropylamine dans 70 ml de THF; on maintient l'agitation pendant 10 min à cette température puis réchauffe progressivement jusqu'à 0°C.

La solution est limpide et peu colorée. Dans ces conditions le carbanion α -phosphonylé α -lithié (2) est conservé à cette température sans dégradation. Ce mode opératoire est généralisable aux carbanions (1), (3), (4), (5), et (6); avec les carbanions (4), (5) et (6) on observe un léger brunissement des solutions lors de la remontée en température.

Préparation des méthylphosphonamides (8) et (10) (schéma 5). Dans un ballon à quatre cols équipé comme le précédent on introduit 70 ml de *n* BuLi dans l'hexane (0.105 mol). A -65°C on ajoute 4.5 g (0.03 mol) de méthylphosphonate de diéthyle, 3.1 g (0.03 mol) de diisopropylamine et 3.2 g (0.045 mol) de diéthylamine dans 70 ml de THF. La solution est agitée pendant 15 min à cette température puis réchauffée jusqu'à 20°C . La solution limpide, légèrement collorée est chauffée à $30\text{--}35^{\circ}\text{C}$ pendant une heure, puis refroidie à -20°C et hydrolysée (H_2O , 25 ml). On extrait la phase aqueuse au chlorure de méthylène (3×30 ml) sèche, concentre et isole un liquide moible dont les caractéristiques physiques sont identiques à celles d'un échantillon authentique obtenu selon le schéma 10. $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NP}(\text{O})\text{CH}_3$: RMN ^{31}P (CDCl_3) δ (ppm) +30.6; RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 1.04 (t, 6H) ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$); 1.2 (t, 3H); 1.3 (d, 3H) ($^2J_{\text{PH}} = 17.8$ Hz); 3.0 (dq, 4H); 3.9 (qi, 24). RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm): 12.2 ($J_{\text{CP}} = 136.6$ Hz) (CH_3P); 13.6 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$); 15.6 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 37.8 (CH_2N); 58.2 (CH_2O). Rdt = 65%. Avec la pipéridine, après métallation on revient à température ambiante, puis comme précédemment chauffé une heure à 30°C . On hydrolyse à -20°C (H_2O , 25 ml)

extrait (CH_2Cl_2 , 3×30 ml), séche et concentre. $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\left(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}\right)\text{P}(\text{O})\text{CH}_3$: RMN ^{31}P (CDCl_3)



SCHEMA 10

δ (ppm) + 29.6; RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 1.17 (t, 3H); 1.27 (d, 3H) ($^2J_{\text{PH}} = 16.3$ Hz); 1.45 (m, 4H); 2.8–3.1 (m, 6H); 3.9 (m, 2H). RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm): 10.7 ($J_{\text{CP}} = 132.6$ Hz) ($\text{CH}_3\text{-P}$); 15.6 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 23.9, 25.6 (CH_2); 43.9 (CH_2N); 58.3 (CH_2O). Rdt = 68%.

Préparation des méthylphosphonodiamides (13) et (16) (schéma 6). Dans un ballon à quatre cols équipé comme les précédents on introduit 70 ml de n-Buli dans l'hexane (0.105 mol). A -65°C on ajoute 4.5 g (0.03 mol) de méthyl-phosphonate de diéthyle et 5.4 g (0.075 mol) de pyrrolidine. On maintient l'agitation pendant 15 min entre -70°C et -65°C puis rechauffe jusqu'à 20°C . La solution limpide et légèrement colorée est conservée une heure à $+35^\circ\text{C}$ puis hydrolysée (H_2O , 25 mC). On extrait la phase aqueuse au chlorure de méthylène (3×30 ml) sèche et concentre; on obtient un liquide mobile coloré dont les caractéristiques physiques sont identiques à celles d'un échantillon

authentique préparé selon le schéma 10.  $\text{N}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_3$: RMN ^{31}P (CDCl_3) δ (ppm) + 26.5;

RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 1.3 (d, 3H) ($J_{\text{PH}} = 14.6$ Hz); 1.7 (m, 4H); 3.0 (m, 4H). RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm): 10.2 ($J_{\text{CP}} = 113.7$ Hz) (CH_3P); 25.7 (CH_2); 45.1 (CH_2N). Rdt = 78%. On opère de façon identique avec la morpholine.  $\text{P}(\text{O})\text{CH}_3$: RMN ^{31}P (CDCl_3) δ (ppm) + 24.9; RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 1.4 (d, 3H) ($J_{\text{PH}} = 14.6$ Hz); 3.0 (m, 4H); 3.6 (m, 4H). RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm): 9 ($J_{\text{CP}} = 114.6$ Hz) (CH_3P); 42.6 (CH_2N); 65.7 (CH_2O). Rdt = 70%.

Préparations indépendantes des méthylphosphonamides (8) et (10) et méthylphosphonamides (13) et (16). Les composés obtenus par action des amidures sur les carbanions α -phosphonylés α -lithiés sont préparés indépendamment selon le schéma 10.

BIBLIOGRAPHIE

1. D. A. Lee, W. L. Taylor, W. J. MacDowell and J. S. Drury, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1968, **30**, 2807; T. V. Healy, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1969, **31**, 499; S. Kusukabe and T. Sekno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1980, **53**, 2081; H. B. Flora, Ph.D. Thesis, Univ. of S. Carolina, 1971; *Diss. Abstr.*, 1971–1972, **32**, 6947 B.
2. D. C. Luehrs, and J. P. Kohur, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1974, **36**, 1459; M. S. Greenberg, and A. I. Popov, *Spectrochim. Acta. Part A*, 1966, **31**, 697.
3. M. P. Teulade, P. Savignac, E. E. Aboujaoude, and N. Collignon, *J. Organomet. Chem.*, 1984, **264**, 9.
4. E. J. Corey and G. T. Kwiatkowski, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 6816; F. Mathey and P. Savignac, *Tetrahedron*, 1978, **34**, 649; E. E. Aboujaoude, N. Collignon, and P. Savignac, *Synthesis*, 1983, **634**, M. P. Teulade, P. Savignac, E. E. Aboujaoude, and N. Collignon, *J. Organomet. Chem.*, 1985, **287**, 145; E. E. Aboujaoude, N. Collignon and P. Savignac, *J. Organomet. Chem.*, 1984, **264**, 9; P. Savignac and F. Mathey, *Synthesis*, 1982, 725.