Tetrahedron. Vol. 29, pp. 4199 to 4204. Pergamon Press 1973. Printed in Great Britain

EFFET DE STRUCTURE SUR LA REVERSIBILITE DE LA CONDENSATION ALDOLIQUE

REACTION DES PHOSPHONOESTERS ET DU BENZALDEHYDE*

T. BOTTIN-STRZALKO
Groupe de Recherches No. 12, CNRS, 2 à 8, rue Henri-Dunant, 94320 Thiais, France

(*Received in France* 23 *February* 1973; *Received in the UK for publication* 29 *June* 1973)

Résumé—Lors de la réaction entre benzaldehyde et phosphonoesters ou nitriles, la formation d'oxyanions *RS,RS*†, précurseurs d'oléfines *Z* est beaucoup plus réversible à partir de phosphonoesters que de phosphononitriles. La stéréosélectivité de la réaction des phosphonoesters et des aldéhydes est interprétée.

Abstract—For the reaction between benzaldehyde and phosphonoesters or nitriles, the formation of oxyanions *RS,RS*† is much more reversible starting from phosphonoesters than from nitriles. These anions are precursors of *Z* olefins. The stereoselectivity of the reaction is interpreted.

Le mécanisme de la réaction des phosphononitriles **1** avec le benzaldéhyde a été récemment précisé au laboratoire:[1,2] il est résumé dans le Schéma A.

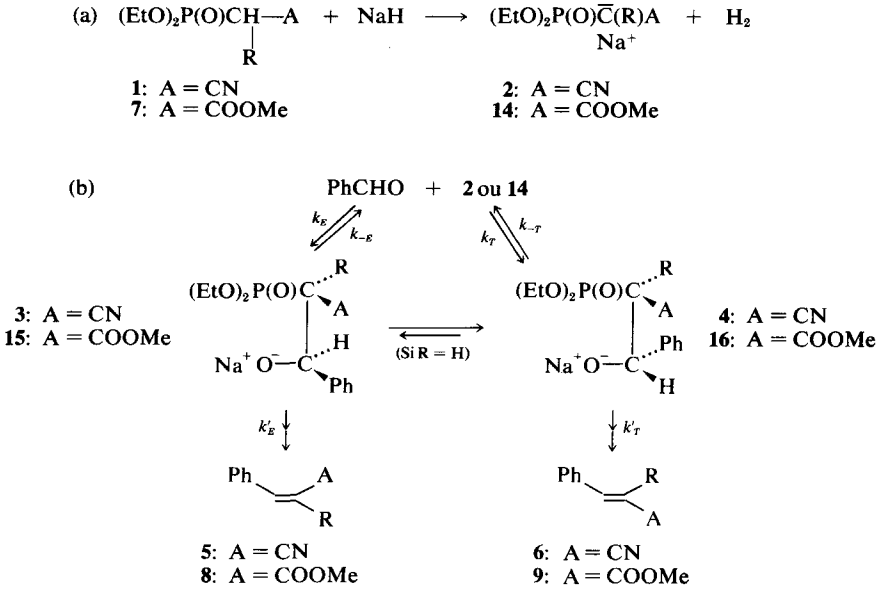
*Mécanisme de la réaction de Horner-Emmons III.

†Cette nomenclature est celle qui est recommandée par l'Iupac (*Bull. Soc. Chim. France, fasc. spécial* 15b, octobre 1970).

Le rapport des oléfines formées **5**/**6**, quand R = CH_3, est donné[1,2] par:

$$\frac{5}{6} = \frac{k_E}{k_T}\left(\frac{1 + k_{-T}/k'_T}{1 + k_{-E}/k'_E}\right).$$

Il dépend par conséquent du degré de réversibilité[3] de formation des oxyanions k_{-T}/k'_T et



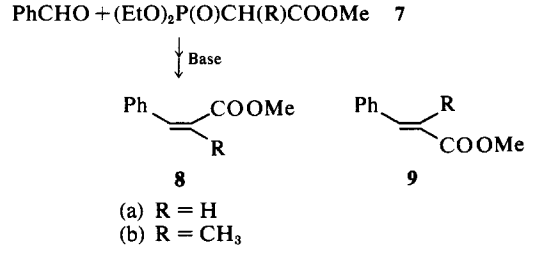
(a) R = H
(b) R = CH_3

SCHEMA A

k_{-E}/k'_E et de la stéréosélectivité cinétique de la condensation aldolique (k_E/k_T). Si R = H, cette équation ne s'applique plus, car on observe alors une équilibration rapide des oxyanions **3** et **4** par interconversion directe, dûe à la mobilité du proton en α du CN.

D'autre part, lors d'une étude de la réaction d'aldéhydes aromatiques avec Cl—CH_2—CO_2R, **10**, et Cl—CH_2—CN, **11**, en présence de base,[4] il a été constaté que la condensation aldolique est partiellement réversible dans le premier cas et irréversible dans le second.

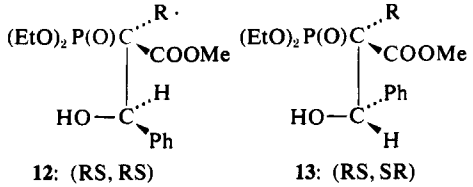
Le passage d'un phosphononitrile **1** à un phosphonoester **7** pourrait aussi provoquer une augmentation de réversibilité de la condensation aldolique et influencerait donc le cours stérique de la réaction des esters **7** avec les aldéhydes.



(a) R = H
(b) R = CH_3

Nous avons donc entrepris avec les esters une étude analogue à celle qui a été effectuée avec les nitriles:[1] nous examinons ici la réaction du benzaldéhyde et des phosphonoesters **7a** et **7b** en présence d'hydrure de sodium dans le THF; son mécanisme vraisemblable doit être celui du Schéma A.

Nous comparerons notamment le degré de réversibilité de formation des oxyanions k_{-E}/k'_E et k_{-T}/k'_T pour **3** et **4** d'une part et **15** et **16** d'autre part. Nous examinerons donc l'évolution des β-hydroxyphosphonates correspondant à **15** et **16** (**12** et **13**) en milieu basique. Nous tenterons d'interpréter la stéréochimie de la réaction.[5-8]



(a) R = H
(b) R = CH_3

RÉSULTATS

Réaction du benzaldéhyde et des esters **7a** *et* **7b**. Seule la réaction de PhCHO et de $(EtO)_2P(O)CH_2COOEt$ est décrite:[5] elle conduit au cinnamate d'éthyle *E*.

La réaction du benzaldéhyde et de **7a** ou **7b** dans le THF à température ambiante en présence de NaH conduit aux cinnamates *Z* (**8a** et **8b**) et *E* (**9a** et **9b**) dans le rapport 3/97, quel que soit l'ester de départ (dosages par CPG).

Ces premiers résultats sont donc différents de ceux qui ont été obtenus avec les nitriles. Dans le THF, **5a**/**6a** = 15/85 et **5b**/**6b** = 40/60.

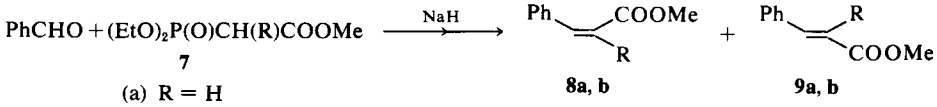
Décomposition des β-hydroxyphosphonates **12** *et* **13** *en milieu basique.* Les phosphonates **12** et **13** ont été synthétisés comme les nitriles correspondants. Nous avons opéré comme précédemment en présence d'un aldéhyde compétitif destiné à capter tout ou partie de l'anion mésomère **14** éventuellement formé par rétroaldolisation. Le détail de la méthode est exposé dans.[1]

Décomposition en l'absence de p-chlorobenzaldéhyde. Par action de NaH (destiné à former un alcoolate) dans le THF à température ambiante sur **12** (**a** ou **b**) ou **13** (**a** ou **b**), puis hydrolyse, on obtient du benzaldéhyde, le cinnamate *E* **9a** ou **b** et du phosphonate **7a** ou **b**.

Décomposition en présence de p-chlorobenzaldéhyde. La même réaction est effectuée en présence de 3 mole de p-chlorobenzaldéhyde. Les résultats sont portés dans le Tableau 1.

En comparant le résultat des expériences 2 et 3 et de l'expérience 1 ou 5 et 6 et de l'expérience 4, on peut estimer raisonnablement les rapports k_{-E}/k'_E et k_{-T}/k'_T dans chacun des cas (voir référence 1 pour un exposé détaillé de la méthode). Nous obtenons toujours des esters p-chlorocinnamiques, quel que soit le β-hydroxyphosphonate de départ (**12** ou **13**). La formation de p-chlorocinnamates est plus importante quand on part de **12** que quand on part de **13** (exp 2 et 3, 5 et 6), résultat analogue à ce qui a été observé avec les nitriles.[1] La formation de p-chlorocinnamates est plus importante lors de la décomposition de **12a** et **12b** que lors de la réaction directe ($Y_2 < Y_1$ et $Y_5 < Y_4$); c'est l'inverse pour la décomposition de **13a** et **13b** ($Y_3 > Y_1$ et $Y_6 > Y_4$). Dans le cas des nitriles, nous obtenions ce dernier résultat quelle que soit la stéréochimie du β-hydroxyphosphonate de départ.[1]

Le rapport des cinnamates stéréoisomères **8b**/**8b** + **9b** formés à partir de **12b** (exp 5) est sensiblement le même que pour la réaction du benzaldéhyde et du phosphonate **7b** (exp 4). Ce



(a) R = H
(b) R = CH_3

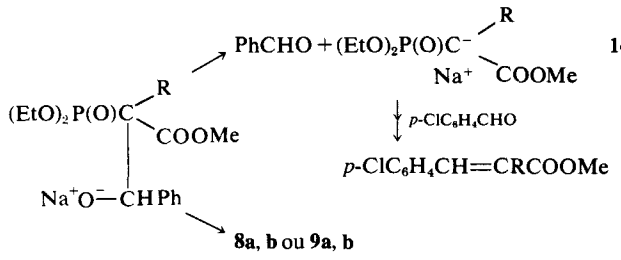


Tableau 1. Rapport Y = PhCH = C(R)COOMe/pClC$_6$H$_4$CH = C(R)COOMe obtenu dans le THF à 25° (dosage par CPG)

Expérience	Produits de départ	Y	**8/8 + 9**
1	PhCHO + 3p-ClC$_6$H$_4$CHO + **7a** + NaH	15/85	< 3%
2	**12a** + 3p-ClC$_6$H$_4$CHO + NaH	9·5/90·5	< 3%
3	**13a** + 3p-ClC$_6$H$_4$CHO + NaH	21·5/78·5	< 1%
4	PhCHO + 3p-ClC$_6$H$_4$CHO + **7b** + NaH	9·5/90·5	< 3%
5	**12b** + 3p-ClC$_6$H$_4$CHO + NaH	5·5/95·5	< 3%
6	**13b*** + 3p-ClC$_6$H$_4$CHO + NaH	32/68	< 1%

*La réaction est effectuée sur un mélange **12b** + **13b** (20/80); le rapport Y est corrigé des produits formés à partir de **12b**.

résultat est différent du cas des nitriles. La décomposition du β-hydroxyphosphonate correspondant à **3b** (précurseur de **5b**) conduit à un rapport **5b**/**5b** + **6b** supérieur à ce qu'on obtient par réaction de PhCHO et de **1b**.

DISCUSSION DES RÉSULTATS

Degré de réversibilité de la condensation aldolique. La condensation aldolique du benzaldéhyde et de l'anion **14** est réversible; le degré de reversibilité depend de la stéréochimie de l'oxyanion intermédiaire. Comme dans le cas des nitriles, $k_{-E}/k'_E > k_{-T}/k'_T$ puisque la formation de p-chlorocinnamates est plus importante quand on part de **12** que lorsqu'on part de **13**.

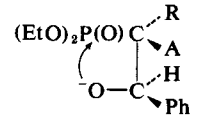
Cependant, l'absence de quantités notables d'ester *Z* **8b** après décomposition de **12b** et le fait que $Y_2 < Y_1$ et $Y_5 < Y_4$ indiquent que le degré de réversibilité de la formation des intermédiaires **15a** et **15b** k_{-E}/k'_E est plus élevé dans le cas des esters que dans le cas des nitriles.

Pour ce qui est du degré de réversibilité de formation des oxyanions **16b** (k_{-T}/k'_T) il est du même ordre de grandeur que ce qui est observé pour les nitriles dans le même solvant.[1]

Deux interprétations de l'augmentation de k_{-E}/k'_E peuvent être proposées selon qu'on considère une accélération de la rétroaldolisation: $(k_{-E})_{ester} > (k_{-E})_{nitrile}$ ou un ralentissement de la deuxième étape, $(k'_E)_{ester} < (k'_E)_{nitrile}$.

Il a été montré que l'état de transition de la rétroaldolisation est proche de l'aldéhyde et de l'anion mésomère.[9] Donc $(k_{-E})_{ester} > (k_{-E})_{nitrile}$ signifierait que l'anion mésomère **14** formé à partir de l'ester serait plus stable que l'anion formé à partir du nitrile **2**. Or si cette augmentation du degré de réversibilité correspondait à la stabilisation de l'état initial, il serait logique que k_{-T}/k'_T augmente aussi, ce qui n'est pas observé.

La ralentissement de la deuxième étape lorsqu'on passe d'un nitrile à un ester permet de comprendre nos résultats: en effet, lors de l'attaque nucléophile de l'oxygène de l'oxyanion sur le phosphore, il se développe une interaction entre le phényle et le groupement nitrile ou le groupement ester: ce dernier étant plus encombrant, on peut concevoir un ralentissement de la réaction.



A = CN ou COOMe

Cette même interprétation peut s'appliquer au cas du Cl—CH_2—CN **11** et du Cl—CH_2—CO_2R **10**. Le mécanisme de la réaction figure sur le Schéma B. Il a été montré que la condensation aldolique de PhCHO et de **17a** est irréversible et que seule la formation de l'oxyanion **18b** peut être réversible.[4]

Lors de la S_N2 intramoléculaire de **18**, il est plausible que $(k'_T)_{nitrile}$ soit supérieur à $(k'_T)_{ester}$ étant donnée la gêne stérique plus grande lorsque le groupe phényle interagit avec un groupe ester plutôt qu'avec un groupement nitrile.

Stéréosélectivité de la réaction de Horner-Emmons. La formation de l'ester *E* **9** est très largement prépondérante, quel que soit R. Le rapport k_{-E}/k'_E étant très élevé, **15** et **16** sont en équilibre ra-

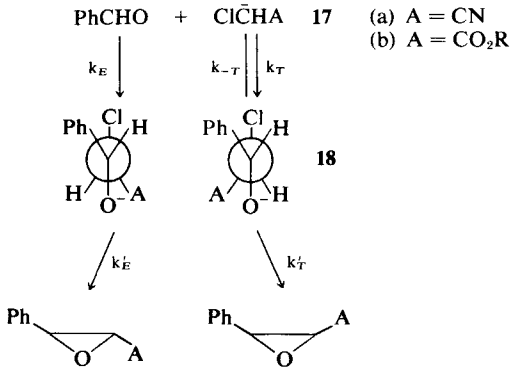
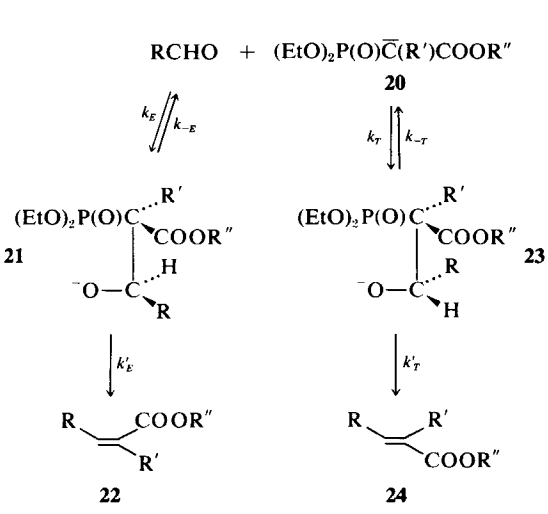


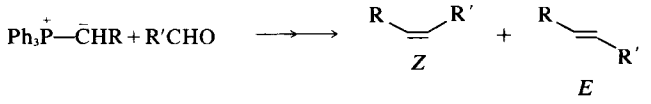
SCHÉMA B



SCHEMA C

pide par rétroaldolisation; la stéréosélectivité de la réaction globale dépend des vitesses relatives de formation des oléfines ($k'_T \gg k'_E$) comme pour la réaction de Wittig avec les ylures stables.[3]

Interprétation des données de la littérature. En conséquence, tous les facteurs susceptibles de diminuer le rapport k_{-E}/k'_E devraient favoriser la formation d'isomères *Z* **8**, à condition que la stéréosélectivité cinétique de la condensation aldolique le permette (k_E/k_T). Les études effectuées sur la réaction de Wittig[3,5a] ont montré que le degré de réversibilité de formation des betaïnes dépend de la nature de l'ylure **19** et de celle de l'aldéhyde.



Il doit en être de même pour la réaction des phosphonates (Schéma C): le rapport k_{-E}/k'_E doit diminuer en passant d'un aldéhyde aromatique à un aldéhyde $\alpha\beta$ éthylénique et à un aldéhyde saturé:* la proportion d'ester *Z* **22** doit augmenter dans le même sens à condition que $k_E > k_T$ et qu'il n'y ait pas d'épimérisation des oxyanions intermédiaires **21** et **23** ($R' \neq H$) comme nous l'avons observé avec les nitriles. De tous récents résultats[11] semblent confirmer cette hypothèse: la condensation aldolique lors de la réaction de l'hexanal et de l'octadécanal avec l'anion du phosphonate **20** ($R' = H$, $R'' = Et$) est peu réversible.

Ces considérations permettent d'interpréter certains résultats de la littérature: avec le phosphonate **20** ($R' = Me$, $R'' = Et$), Sasaki[6] obtient plus d'ester *Z* **22** ($R' = Me$, $R'' = Et$) à partir d'un aldéhyde saturé que d'un aldéhyde $\alpha\beta$ éthylénique. Kinstle et Mandanas[8] isolent à partir du même phosphonate et d'isobutyraldéhyde 65% d'ester *Z* **22** ($R = {}^iPr$, $R' = Me$, $R'' = Et$) alors qu'avec le benzaldéhyde et **7b** il ne se forme pratiquement que de l'ester *E*.

*Il a été montré récemment qu'avec l'isobutyraldéhyde et le phosphononitrile **2a**, la réversibilité est moins importante qu'avec le benzaldéhyde.[10]

†La numérotation de la chaîne carbonée part de l'atome qui porte le phosphore.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN sont effectués sur un appareil Varian A 60D dans $CDCl_3$ sauf indication contraire et sont exprimés en δ ppm (TMS référence interne). Les points de fusion sont pris au banc chauffant de Kofler. Le THF est purifié par distillation sur potasse puis sur $LiAlH_4$.

Les cinnamates de méthyle obtenus sont dosés par chromatographie en phase gazeuse (appareil Girdel 75, colonne EGSSX à 15% de Chromosorb W.AW, longueur 2 m, température de l'injecteur 180°, température de la colonne 160°, gaz vecteur: azote). L'ester *Z* est élué avant l'ester *E*.

Les microanalyses C, H, P des composés nouveaux effectuées au Service de Microanalyse du CNRS à Thiais sont satisfaisantes (0·2% près).

Méthoxycarbonyl méthyl phosphonate de diéthyle, (**7a**),† *préparé selon,*[12] *et méthoxycarbonyl-1 éthyl phosphonate de diéthyle,* (**7b**)†. **7b** est préparé par chauffage à reflux pendant 20 h d'un mélange de triéthyl-phosphite (2 mole) et bromo-2 propionate de méthyle (1 mole) selon Arbuzov et Vinagradova[13] pour l'éthoxy-carbonyl méthyl phosphonate de diéthyle. $Eb_{15} = 140°$, Rdt = 68%. RMN: (CH—$\underline{CH_3}$) dd 1·46, $^3J_{HH} = 7$ Hz, $^3J_{PH} = 16$ Hz; (C$\underline{H}$—CH_3) dq 3·04, $^2J_{PH} = 23{\cdot}5$ Hz; (COO$\underline{CH_3}$) s 3·77; ($\underline{CH_2}$—O) m 4·16; ($\underline{CH_3}CH_2$) t 1·34, $^3J_{HH} = 7$ Hz.

Réaction du benzaldéhyde et des phosphonoesters **7a** *ou* **7b**

A 0·67 g de NaH à 55–60% préalablement lavé deux fois à l'hexane et deux fois au THF, mis en suspension dans

30 cm³ de THF, on ajoute 0·02 mole de **7a** (ou **7b**). On laisse 1 h sous agitation magnétique et sous courant d'azote pour **7a** (2 h pour **7b**), puis on ajoute lentement 0·02 mole de benzaldéhyde dans 20 cm³ de THF. Après 1 h d'agitation à température ambiante, le mélange est traité par l'eau et extrait à l'acétate d'éthyle. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur Na_2SO_4 et analysée par CPG.

La même réaction est effectuée avec le p-chlorobenzaldéhyde. RMN de **9a** et **9b**.[14] RMN p-chlorocinnamates de méthyle *E* (*H* en α de $COOCH_3$) d 6·31, ^3J = 16 Hz; ($COOCH_3$) s 3·71, p-chloro α-méthyl cinnamate de méthyle *E*: (CH_3) d 2·09, ^4J = 1·5 Hz; ($COOCH_3$) s 3·82.

Synthèse des intermédiaires **12** *et* **13**

A une solution de 0·05 mole de chlorure d'isopropylmagnésium dans 100 cm³ d'éther éthylique sec (ou THF sec) refroidie à − 70°C, on ajoute 0·05 mole de phosphonate **7a** (ou **7b**). Après 5 h d'agitation sous courant d'azote, on ajoute lentement à la même température 0·05 mole de benzaldéhyde et on agite encore 5 h. On traite le mélange réactionnel par 40 cm³ d'une solution d'acide acétique 2N et extrait à l'acétate d'éthyle. La phase organique est lavée à l'eau et séchée sur Na_2SO_4. Après évaporation du solvant sous pression réduite, on obtient une huile.

A partir de **7a** on obtient un mélange de diéthylphosphonates de carbométhoxy-1 hydroxy-2 phényl-2 éthyle-1 1*RS*,2*RS* (**12a**) et 1*RS*,2*SR* (**13a**) avec un rendement de 14%. Le pourcentage des deux diastéréoisomères est déterminé par RMN du produit brut de la réaction, en considérant l'intensité des pics $COOCH_3$ (75% de **12a** et 25% de **13a**). Lorsque la réaction est effectuée dans le THF on obtient 27% de **12a** et 73% de **13a**. Rdt = 24%.

A partir de **7b**, on obtient un mélange de diéthylphosphonates de hydroxy-1 phényl-1 carbométhoxy-2 propyle-2 1*RS*,2*RS* (**12b**) et 1*RS*,2*SR* (**13b**) avec un rendement de 10%. Le pourcentage de **12b** est de 80%, celui de **13b**, 20%. Lorsque la réaction est effectuée dans le THF on obtient environ 60% de **12b** et 40% de **13b**. Rdt = 10%. **12a** est obtenu pur, F = 99°, après recristallisation dans l'éther du mélange réactionnel. Pour isoler **13a**, on reprend le mélange réactionnel par du pentane. Il précipite un solide blanc qui est constitué par un mélange de **13a** et **12a**. Après trois recristallisations successives dans un mélange pentane-éther, on obtient **13a** pur, F = 72°.

Les spectres de RMN de **12a** et **13a** dans $CDCl_3$ et DMSO sont décrits.[8] **12a**: $C_{14}H_{21}O_6P$ (microanalyse); **13a**: $C_{14}H_{21}O_6P$ (microanalyse).

12b est obtenu pur, F = 141°, après recristallisation dans l'éther du mélange réactionnel. Nous n'avons pas réussi à isoler **13b** pur. Cependant après plusieurs recristallisations du mélange réactionnel dans un mélange pentane-éther, nous avons obtenu un solide blanc contenant 20% de **12b** et 80% de **13b**. Les spectres de RMN ont été effectués sur ce mélange. **12b**: $C_{15}H_{23}O_6P$ (microanalyse).

Décomposition thermique de **12** *et* **13**

0·001 mole de **12** (**a** ou **b**) ou de **13a** est portée au reflux dans 10 cm³ de toluène sec pendant 70 h pour **12a** ou **13a** (50 h pour **12b**). La chromatographie en phase gazeuse montre que la réaction est pratiquement terminée au bout des temps considérés (absence de phosphonate **7a** ou **7b**, après extraction à l'éther et lavage à l'eau, qui est dû à la décomposition de **12** et **13** dans les conditions de la chromatographie). Le rapport des pics correspondant à **8** et **9** est: **8a/9a** = 28/72 à partir de **12a**, **8b/9b** = 32/68 à partir de **12b**. **13a** donne le seul ester **9a**.

En présence de catalyseurs basiques tels $CaCO_3$ ou K_2CO_3 préconisés par Corey dans des cas voisins,[16] on obtient encore moins d'isomère *Z* **8**; en milieu acide (quelques gouttes de CF_3COOH) la décomposition n'a pas lieu. RMN de **8a**: (H en α de Ph) d 6·90; (H en α de $COOCH_3$) d 5·91, ^3J = 12·5 Hz; ($COOCH_3$) s 3·65.

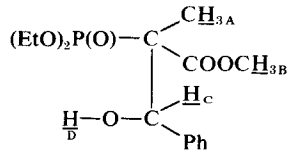
8b: (CH_3) d 2·12, ^4J = 1·5 Hz; ($COOCH_3$) s 3·64. RMN des esters éthyliques correspondants sont décrits dans ref 17.

Décomposition de **12** *ou* **13** *en milieu basique*

Méthode A. 0·001 mole de **12** (**a** ou **b**) ou de **13a** est dissoute dans 8 cm³ de THF sec. On y ajoute 35 mg de suspension de NaH préalablement lavé. Le mélange réactionnel est agité pendant une heure sous courant d'azote. On le traite alors par l'eau et extrait à l'éther. La phase éthérée, lavée et séchée, est analysée par CPG. Dans chaque cas étudié, nous observons trois produits: le benzaldéhyde, l'oléfine *E* **9a** ou **b** selon le cas et le phosphonate **7a** ou **b**.

Nous avons vérifié qu'un mélange **8a/9a** = 28/72 restait inchangé en 1 h dans le THF en présence d'anion phosphonate **7a** en léger excès.

RMN de **12b** *et* **13b**:



Isomère	Solvant	H_A	H_B	H_C	H_D	$^3J_{P,H_A}$	$^3J_{P,H_C}$	$^3J_{H_C,H_D}$	$^4J_{P,H_D}$
12b	$CDCl_3$	1·27d	3·77s	5·17d		15·5	8		
	DMSO	1·25d	3·72s	5·38t	5·72q	15·5	5	5	3
13b	$CDCl_3$	1·35d	3·69s	5·67d		15·5	9		
	DMSO	1·12d	3·60s	5·51q	5·96d	15·5	9	4·5	

Notons que **12a** et **12b** sont caractérisés par un couplage à longue distance $^4J_{PH}$ dans le DMSO, absent pour **13a** et **13b**.[15]

Méthode B. On opère comme précédemment en présence de 0·003 mole de p-chlorobenzaldéhyde qui est ajoutée au milieu réactionnel avant NaH. Les résultats sont portés dans le Tableau 1.

Réaction d'une mole de **7a** *ou* **7b** *avec une mole de benzaldéhyde et trois moles de p-chlorobenzaldéhyde (Résultats Tableau* 1)

Nous avons opéré comme précédemment pour la réaction du benzaldéhyde et des phosphonoesters **7a** ou **b**. Le benzaldéhyde et le p-chlorobenzaldéhyde sont dissous ensemble dans un peu de THF. Nous avons considéré que le coefficient de réponse du détecteur cinnamates/p-chlorocinnamates est sensiblement 1.1 (il s'agit d'un coefficient molaire) c'est à dire le même que pour les cinnamonitriles.[1]

Remerciements—Nous remercions vivement Madame J. Seyden-Penne pour les nombreuses et fructueuses discussions que nous avons eues avec elle.

BIBLIOGRAPHIE

[1]B. Deschamps, G. Lefebvre et J. Seyden-Penne, *Tetrahedron* **28**, 4209 (1972)
[2]B. Deschamps, G. Lefebvre, A. Redjal et J. Seyden-Penne, *Tetrahedron*, **29**, 2437 (1973)
[3]M. Schlosser, *Topics in Stereochemistry*, E. L. Eliel et N. L. Allinger Eds, **5**, 11 (1971)
[4]J. Seyden Penne, A. Roux et M. C. Roux-Schmitt, *Tetrahedron* **26**, 2649 (1970); B. Deschamps et J. Seyden-Penne, *Ibid.* **27**, 3959 (1971); M. C. Roux-Schmitt, J. Seyden-Penne et S. Wolfe, *Ibid.* **28**, 4965 (1972)
[5a]A. W. Johnson, *Ylid Chemistry*, Academic Press, New York, 1966, p. 207, et références citées; [b]A. M. Dombrovskii et V. A. Dombrovskii, *Russian Chem. Rev.* **35**, 733 (1966); [c]G. Sturtz, *Colloque Int. C.N.R.S.* 217 (1970) et références citées; [d]G. Sturtz, G. Lavielle et H. Normant, *Chem. Zeit.* **96**, 503 (1972) et références citées
[6]K. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Japan* **41**, 1252 (1968); *Nippon Kagaku Zasshi* **89**, 1137 (1968)
[7]D. E. McGreer et N. W. K. Chiu, *Canad. J. Chem.* **46**, 2225 (1968)
[8]T. H. Kinstle et B. Y. Mandanas, *Chem. Comm.* 1699 (1968)
[9]A. T. Nielsen et W. J. Houlihan, *Org. Reactions* **16**, 1 (1968); M. Calmon, B. Le Huseur et J. P. Calmon, *C.R. Acad. Sci. Paris, C* **271**, 933 (1970); M. Calmon et J. P. Calmon, *Bull. Soc. Chim. France* 1885 (1970)
[10]A. Redjal, résultats inédits
[11]G. Durrant et J. K. Sutherland, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 2582 (1972)
[12]G. M. Kosolapoff, *Organophosphorus Compounds*, Wiley & Sons, New York, 1950
[13]B. A. Arbuzov et V. S. Vinagradova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **99**, 85 (1954); *Chem. Abs.* **49**, 13925g (1955)
[14]H. Kasiwagi, N. Nakagawa et J. Niwa, *Bull. Chem. Soc. Japan* **36**, 410 (1963)
[15]T. Bottin-Strzalko et J. Seyden-Penne, *Tetrahedron Letters* 1945 (1972)
[16]E. J. Corey et G. T. Kwiatkowski, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 5652, 5654 (1966); **90**, 6816 (1968)
[17]V. R. Valente et J. L. Wolfhagen, *J. Org. Chem.* **31**, 2509 (1966)