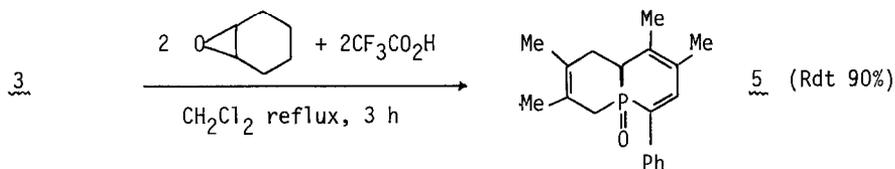
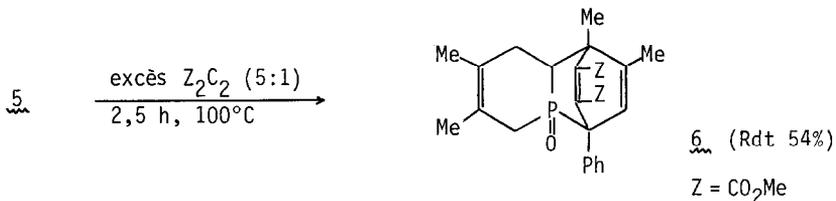


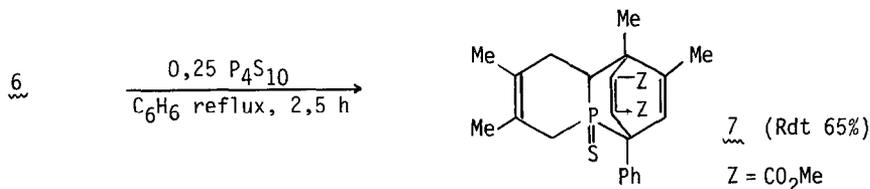
Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice avec un mélange toluène-acétate d'éthyle 1/1. La formule de  $\underline{4}$  est établie sans ambiguïté par analyse élémentaire C, H, P, O (absence de soufre) et par spectrométrie de masse (ionisation chimique,  $CH_4^+$ ) : m/e 566 (M, 58%), 507 (M-Z, 76%), 425 (M+1-Z<sub>2</sub>C<sub>2</sub>, 46%), 281 (M-1-Z<sub>4</sub>C<sub>4</sub>, 100%). Le déplacement chimique du phosphore :  $\delta^{31}P = -10,4$  ppm dans CDCl<sub>3</sub> (ref. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> externe,  $\delta$  compté positivement à champ faible) est compatible avec une structure zwitterionique. Pour éviter cette réaction malencontreuse au niveau du phosphore, nous avons alors transformé le sulfure  $\underline{3}$  en l'oxyde correspondant  $\underline{5}$ . Pour effectuer cette conversion délicate, nous avons fait réagir  $\underline{3}$  sur l'oxyde de cyclohexène en milieu acide [4]:



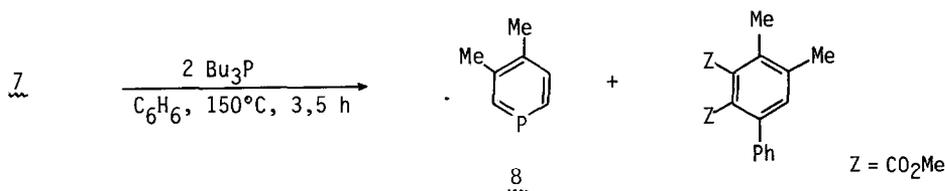
Après neutralisation de l'acide trifluoroacétique, le produit organique brut est chromatographié sur silice avec un mélange acétate d'éthyle - méthanol 95/5. Contrairement à  $\underline{4}$ ,  $\underline{5}$  réagit normalement sur l'acétylénedicarboxylate :



Le produit brut est chromatographié avec de l'acétate d'éthyle. La monoaddition de l'acétylénique sur  $\underline{5}$  est établie sans ambiguïté par l'analyse du spectre de masse de  $\underline{6}$  (ionisation chimique,  $CH_4^+$ ) : m/e 441 (M+1, 43%), 267 (100%). D'après la RMN du phosphore ( $\delta^{31}P = +62,9$  ppm dans CDCl<sub>3</sub>),  $\underline{6}$  est un isomère pur. La conversion de l'oxyde  $\underline{6}$  en sulfure  $\underline{7}$  est réalisée aisément par réaction avec du P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> fraîchement purifié (extraction en continu par CS<sub>2</sub>) :



Après filtration et évaporation, le résidu organique brut est chromatographié avec un mélange toluène-acétate d'éthyle 80/20. Le spectre de masse de  $\underline{7}$  (ionisation chimique,  $\text{CH}_4^+$ ) : m/e 457 (M+1, 22%), 267 (100%), 158 (16%), 125 (20%), comprend, par rapport au spectre de  $\underline{6}$ , deux nouveaux pics intenses dont l'un correspond à la diméthyl-3,4 phosphorine (M = 124). Encouragés par cet indice, nous avons étudié la thermolyse de  $\underline{7}$  en présence de divers agents réducteurs. Nous avons finalement obtenu le résultat désiré par chauffage vers 150°C en ampoule scellée d'une solution benzénique de  $\underline{7}$  et de  $\text{Bu}_3\text{P}$  :



L'excès de  $\text{Bu}_3\text{P}$  est transformé en  $\text{Bu}_3\text{PS}$  par réaction avec du soufre à température ambiante (pas de réaction avec  $\underline{8}$ ). Après évaporation de  $\text{C}_6\text{H}_6$  en dessous de 30°C, le résidu organique est chromatographié sous argon sur une colonne de gel de silice (0,063-0,2 mm) avec de l'hexane. La phosphorine  $\underline{8}$  passe en tête. Le rendement obtenu varie aux environs de 25%. Sa modicité est due à la fragilité et à la volatilité de la phosphorine entraînant un faible taux de récupération plutôt qu'à un faible rendement chimique de la réaction de rétro Diels-Alder. La phosphorine a été caractérisée par son signal à champ faible en RMN du phosphore :  $\delta^{31}\text{P} = 187,9$  ppm dans  $\text{CDCl}_3$  et par son spectre du proton qui a été intégralement simulé [5] :  $\delta^1\text{H} = 2,35$  (Me), 2,41 [ $^4\text{J}(\text{H}-\text{H}) = 0,5$  Hz ; Me], 7,72 [ $^3\text{J}(\text{H}-\text{P}) = 9,0$  Hz ;  $^3\text{J}(\text{H}_5-\text{H}_6) = 10,2$  Hz ;  $\text{H}_5$ ], 8,47 [ $^2\text{J}(\text{H}-\text{P}) = 36,9$  Hz ;  $^4\text{J}(\text{H}_2-\text{H}_6) = -2,9$  Hz ;  $^5\text{J}(\text{H}_2-\text{H}_5) = 0,7$  Hz ;  $\text{H}_2$ ], 8,48 [ $^2\text{J}(\text{H}-\text{P}) = 36,9$  Hz ;  $\text{H}_6$ ] ppm dans  $\text{CDCl}_3$ . Les données recueillies sont étroitement similaires à celles fournies par Ashe pour la phosphorine non substituée [6]. Finalement, la séquence synthétique décrite ici équivaut à une cycloaddition [4+2] du diméthyl-2,3 butadiène sur le phosphoacétylène. En dépit d'une certaine complexité, une telle séquence se prête à bien d'autres utilisations que nous étudions maintenant.

#### Appendice : Données physico-chimiques complémentaires

Spectres de RMN :  $\delta$  positifs à champs faibles, références TMS ou  $\text{H}_3\text{PO}_4$  suivant les cas.

$\underline{4}$  : F 208-210°C (dec.) ; RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) :  $\delta$  1,30 (6H, 2Me) ; 1,49 (3H, Me) ; 1,52 (3H, Me) ; 2,95 (s, 3H, OMe) ; 3,13 (s, 3H, OMe) ; 3,56 (s, 3H, OMe) ; 3,96 (s, 3H, OMe) ; 4,21 (d,  $^2\text{J}(\text{H}-\text{P}) = 22,6$  Hz, 1H, CH-P) ; 5,97 (d,  $^2\text{J}(\text{H}-\text{P}) = 33,7$  Hz, 1H, =CH-P) ; 7,13 (m, 3H, Ph) ; 7,41 (m, 2H, Ph ortho) ppm .

5 :  $\delta$   $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : +26,07 ppm ; RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  1,58 (s, 3H, Me) ; 1,71 (s, 3H, Me) ; 1,90 (s, 3H, Me) ; 1,97 (s, 3H, Me) ; 2,42 (m, 5H,  $2\text{CH}_2+\text{CH}$ ) ; 6,63 (d,  $^3\text{J}(\text{H-P}) = 30,8$  Hz, =CH) ; 7,30 (m, 3H, Ph) ; 7,54 (m, 2H, Ph ortho) ppm ; RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  19,20 (s, Me) ; 19,26 (d,  $\text{J}(\text{C-P}) \sim 2,4$  Hz, Me) ; 19,87 (s, Me) ; 20,17 (s, Me) ; 32,14 (d,  $^1\text{J}(\text{C-P}) = 84,2$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-P}$ ) ; 33,71 (d,  $^2\text{J}(\text{C-P}) = 15,9$  Hz,  $\text{CH}_2$ ) ; 40,53 (d,  $^1\text{J}(\text{C-P}) = 75,7$  Hz,  $\text{CH-P}$ ) ; 140,73 (d,  $^2\text{J}(\text{C-P}) = 4,9$  Hz, =CH) ppm ; spectre de masse (I.C.  $\text{CH}_4^+$ ) : m/e 298 (M, 34%) ; 216 (M-C $_6\text{H}_{10}$ , 100%).

6 : RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  1,53 (d,  $\text{J}(\text{H-P}) = 1,2$  Hz, 3H, Me) ; 1,76 (s, 6H, 2Me) ; 1,90 (dd,  $^5\text{J}(\text{H-P}) = 6,3$  Hz,  $^4\text{J}(\text{H-H}) = 1,5$  Hz, 3H, Me) ; 3,32 (s, 3H, OMe) ; 3,75 (s, 3H, OMe) ; 3,75 (s, 3H, OMe) ; 6,20 (dd,  $^3\text{J}(\text{H-P}) = 4,6$  Hz,  $^4\text{J}(\text{H-H}) = 1,5$  Hz, 1H, =CH) ; 7,70 (m, 3H, Ph) ; 7,90 (m, 2H, Ph ortho) ppm ; RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  16,45 (d,  $^3\text{J}(\text{C-P}) = 8,5$  Hz, Me-C $\text{sp}^3$ ) ; 19,35 (d,  $\text{J}(\text{C-P}) = 3,7$  Hz, Me) ; 20,30 (d,  $\text{J}(\text{C-P}) \sim 2$  Hz, Me) ; 21,09 (d,  $\text{J}(\text{C-P}) = 4,9$  Hz, Me) ; 31,77 (d,  $^1\text{J}(\text{C-P}) = 54,93$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-P}$ ) ; 33,20 (d,  $^2\text{J}(\text{C-P}) = 7,3$  Hz,  $\text{CH}_2$ ) ; 40,80 (d,  $^1\text{J}(\text{C-P}) = 103,8$  Hz,  $\text{CH-P}$ ) ; 46,30 (d,  $^2\text{J}(\text{C-P}) = 6,1$  Hz, Me-C $\text{sp}^3$ ) ; 51,68 (s, OMe) ; 52,04 (s, OMe) ; 54,67 (d,  $^1\text{J}(\text{C-P}) = 47,6$  Hz, Ph-C $\text{-P}$ ) ; 164,79 (s, CO) ; 166,09 (d,  $\text{J}(\text{C-P}) = 3,7$  Hz, CO) ppm.

7 : F 143°C ;  $\delta$   $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) = +66,7 ppm ; RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  1,51 (s, 3H, Me) ; 1,77 (s, 6H, 2Me) ; 1,90 (dd,  $^5\text{J}(\text{H-P}) = 6,1$  Hz,  $^4\text{J}(\text{H-H}) = 1,5$  Hz, 3H, Me) ; 3,37 (s, 3H, OMe) ; 3,79 (s, 3H, OMe) ; 6,22 (dd,  $^3\text{J}(\text{H-P}) \sim 3$  Hz,  $^4\text{J}(\text{H-H}) = 1,5$  Hz, 1H, =CH) ; 7,33 (m, 3H, Ph) ; 7,88 (m, 2H, Ph ortho) ppm ; RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  16,26 (d,  $^3\text{J}(\text{C-P}) = 8,5$  Hz, Me-C $\text{sp}^3$ ) ; 19,23 (d,  $\text{J}(\text{C-P}) = 3,7$  Hz, Me) ; 20,29 (d,  $\text{J}(\text{C-P}) = 2,4$  Hz, Me) ; 21,51 (d,  $\text{J}(\text{C-P}) = 4,9$  Hz, Me) ; 32,74 (d,  $^2\text{J}(\text{C-P}) = 3,7$  Hz,  $\text{CH}_2$ ) ; 35,89 (d,  $^1\text{J}(\text{C-P}) = 42,7$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-P}$ ) ; 46,77 (d,  $^2\text{J}(\text{C-P}) = 7,3$  Hz, Me-C $\text{sp}^3$ ) ; 50,31 (d,  $^1\text{J}(\text{C-P}) = 86,7$  Hz,  $\text{CH-P}$ ) ; 51,62 (s, OMe) ; 52,04 (s, OMe) ; 55,04 (d,  $^1\text{J}(\text{C-P}) = 33$  Hz, Ph-C $\text{-P}$ ) ; 164,12 (d,  $\text{J}(\text{C-P}) = 2,4$  Hz, CO) ; 166,33 (d,  $\text{J}(\text{C-P}) = 3,7$  Hz, CO) ppm.

#### BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- 1] T.E. Gier, J. Am. Chem. Soc., 83, 1769 (1961)
- 2] Le phosphacétylène se trimérise dès -130°C. Il est obtenu soit par réaction de  $\text{PH}_3$  sur le carbone dans l'arc électrique [1] soit par pyrolyse de  $\text{CH}_3\text{PCL}_2$  vers 1000°C :  
M.J. Hopkinson, H.W. Kroto, J.F. Nixon et N.P.C. Simmons, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 513 (1976)
- 3] J.M. Alcaraz et F. Mathey, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 508 (1984)
- 4] La réaction des sulfures de phosphines sur les époxydes en milieu acide est normalement utilisée pour la synthèse des épisulfures : T.H. Chan et J.R. Finkenbine, J. Am. Chem. Soc., 94, 2880 (1972)
- 5] La simulation du système ABCX des protons aromatiques de la phosphorine 8 a été réalisée à l'aide du programme PANIC inclus dans le software du Bruker WP 80. Cette simulation a été effectuée par notre collègue Claude Charrier que nous remercions vivement.
- 6] A.J. Ashe III, R.R. Sharp et J.W. Tolan, J. Am. Chem. Soc., 98, 5451 (1976)

(Received in France 27 July 1984)