

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>

DONNEES COMPLEMENTAIRES SUR LA CONVERSION DES PHOSPHOLES EN PHOSPHORINES

Jean-Marie Alcaraz^a; Eliane Deschamps^a; FrançOis Mathey^a

^a Laboratoire CNRS-SNPE, Thiais, France

To cite this Article Alcaraz, Jean-Marie , Deschamps, Eliane and Mathey, FrançOis(1984) 'DONNEES COMPLEMENTAIRES SUR LA CONVERSION DES PHOSPHOLES EN PHOSPHORINES', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 19: 1, 45 — 59

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648408077563

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648408077563>

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.

DONNEES COMPLEMENTAIRES SUR LA CONVERSION DES PHOSPHOLES EN PHOSPHORINES

JEAN-MARIE ALCARAZ, ELIANE DESCHAMPS et
FRANÇOIS MATHEY

Laboratoire CNRS-SNPE, 2-8 rue Henry Dunant, 94320 Thiais, France

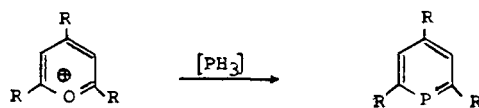
(Received March 8, 1983)

On décrit la préparation de la phényl-2-phosphorine à partir du benzyl-1-phosphole par extension de cycle au chlorure de benzoyle, sulfuration et pyrolyse sur nickel vers 170–200°C. Dans le but de préparer des phosphorines acylées sur la position 4, on étudie la fonctionnalisation des sulfures de dihydro-1,6-phosphorines par métallation au butyllithium suivie d'une attaque des anions obtenus par divers électrophiles. Les essais de préparation des phosphorines fonctionnelles correspondantes ont échoué. La dernière partie est consacrée à la préparation de phosphorines hétéroarylées à partir du phényl-1-diméthyl-3,4-phosphole et des chlorures de furoyle et de thénoyle.

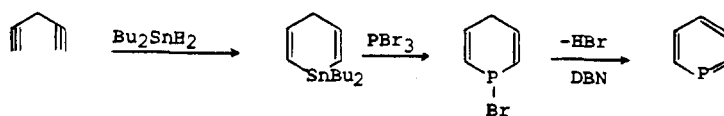
The synthesis of 2-phenylphosphorin from 1-benzylphosphole by reaction with benzoyl chloride, followed by sulfurization and pyrolysis with nickel powder at around 170–200°C is described. In order to prepare some unknown 4-acylphosphorins, we have also studied the metalation of 1,6-dihydrophosphorin sulfides. Our attempts have been unsuccessful. In the last part, we describe the synthesis of new 2-hetero-arylphosphorins from 1-phenyl-3,4-dimethylphosphole and furoyl and thenoyl chlorides.

INTRODUCTION

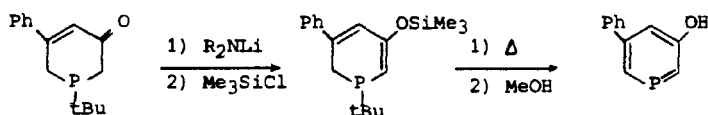
En regroupant leurs diverses variantes, on peut décompter, dans la littérature, quatre méthodes de synthèse des phosphorines. La première a été découverte par Märkl¹ et repose sur l'échange $O^{\oplus} \rightarrow P$ dans un sel de pyrylium sous l'action d'un générateur de PH_3 ; les variantes portent sur la nature de ce générateur ($P(CH_2OH)_3$, $P[Si(CH_3)_3]_3$, PH_4I). Cette technique permet essentiellement la synthèse des phosphorines trisubstituées en 2,4,6:



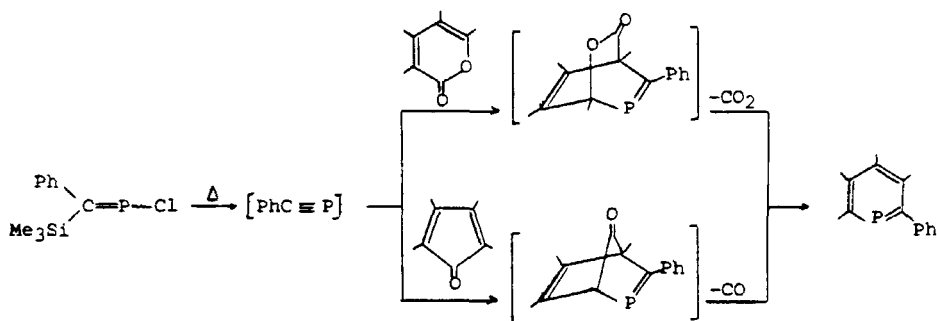
La seconde synthèse a été découverte par Ashe² et repose sur l'échange $Sn \rightarrow P$ dans un stannacyclohexadiène sous l'action d'un trihalogénure de phosphore. Elle a permis la découverte de la phosphorine non substituée. Deux variantes dues à Märkl³ conduisent aux phosphorines substituées en position 4.



La troisième synthèse est encore due à Märkl⁴ et repose sur une conversion multistade des céto-3-tétrahydro-1,2,3,6-phosphorines en phosphorines. Elle a permis la préparation d'un phosphaphénol qui est, encore aujourd'hui, la seule phosphorine fonctionnelle connue:

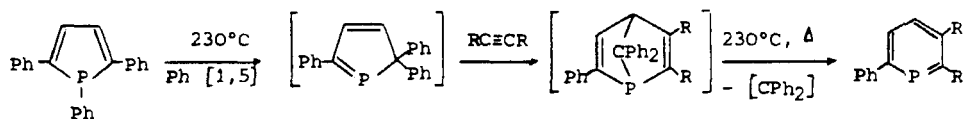


La dernière méthode utilise les cycloadditions [2 + 4] de $\text{PhC}\equiv\text{P}$ (engendré "in situ" avec les α -pyrones et les cyclopentadiénones:⁵



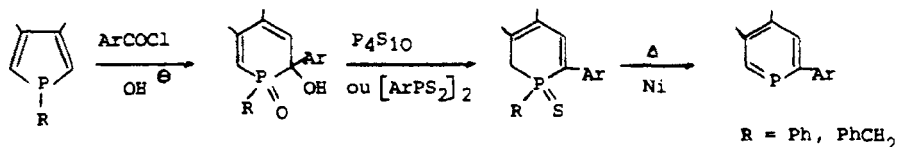
On obtient ainsi des phosphorines polysubstituées avec des rendements modestes. De notre côté, nous avons mis au point deux synthèses originales des phosphorines à partir des phospholes.

L'une des deux repose sur la cycloaddition [4 + 2] du triphényl-2,2,5-phosphole-2H avec les acétyléniques:⁶



Elle permet, en une étape, la synthèse des phosphorines trisubstituées en 2,5,6 à partir du triphényl-1,2,5-phosphole.

Notre seconde technique repose sur l'extension de cycle des phospholes par les chlorures d'acides aromatiques:⁷



Nous avons montré que cette dernière méthode était, contrairement à toutes les autres, compatible sans modification avec la benzoannellation du noyau phosphoré

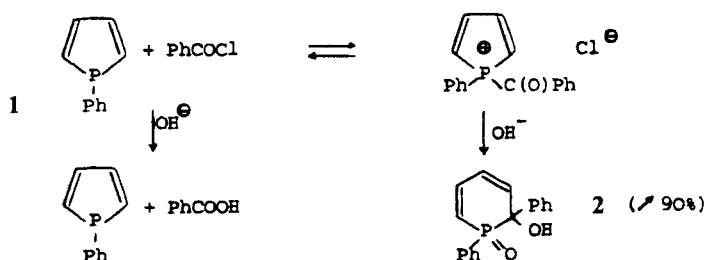
en synthétisant un phosphanaphtalène⁸ et un phosphaphénanthrène⁹ à partir, respectivement, d'un phosphindole et d'un dibenzophosphole. Nous n'avons cependant synthétisé ainsi que deux phosphorines simples,⁷ masquant ainsi en partie la généralité de cette approche dont nous voulons démontrer plus complètement la versatilité ci-après.

Synthèse de la Phényl-2-phosphorine

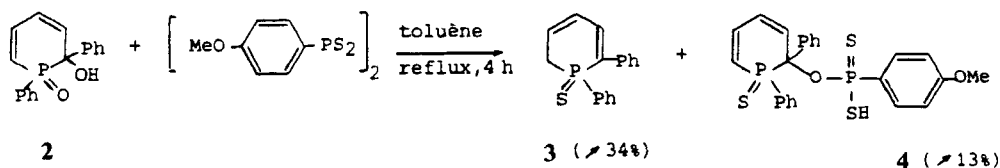
Nous avons choisi de synthétiser cette phosphorine pour trois raisons:

- (a) C'est le composé le plus simple que nous pouvons obtenir par cette méthode;
- (b) Une tentative de préparation par la technique de Ashe a échoué;¹¹ en fait, cette phosphorine était encore inconnue lorsque nous avons entamé nos essais;
- (c) Quin a exprimé quelques réserves sur la généralité de notre approche synthétique;¹⁰ ces réserves concernaient justement la possibilité de supprimer la substitution diméthyl-4,5 dans les phosphorines ainsi préparées.

Dans ce but, nous avons, tout d'abord, repris l'étude de la réaction d'extension de cycle du phényl-1-phosphole par le chlorure de benzoyle. Cette réaction, telle que nous l'avions décrite,¹² ne conduisait qu'à un rendement médiocre en hydroxy-2-dihydro-1,2-phosphorine (~ 20%). Or, l'analyse par RMN ³¹P du mélange réactionnel brut en fin de réaction montrait la présence de quantités importantes de phosphole non transformé; l'arrêt de la réaction d'extension de cycle ne pouvait donc être dû qu'à la disparition du chlorure de benzoyle. La nucléophilie réduite du phényl-1-phosphole entraînait un ralentissement de la réaction d'extension de cycle au profit de la réaction concurrente d'hydrolyse du chlorure d'acide:

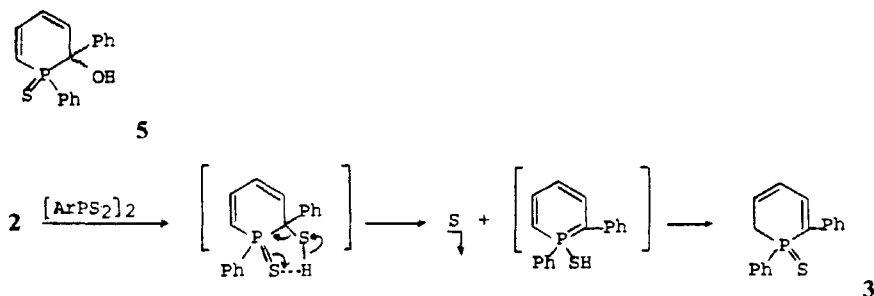


Nous avons donc modifié les conditions expérimentales en opérant en présence d'un très gros excès de chlorure de benzoyle (jusqu'à 7-8 fois). Nous avons ainsi obtenu de très bons rendements en produit d'extension (jusqu'à 90%). Nous nous sommes alors lancés dans l'étude de la sulfuration de 2. Le pentasulfure de phosphore donnant des résultats médiocres, nous avons utilisé le réactif de Lawesson¹³ à cet effet. Au reflux du toluène, la sulfuration de 2 nous a fourni deux produits principaux 3 et 4 séparables par chromatographie:



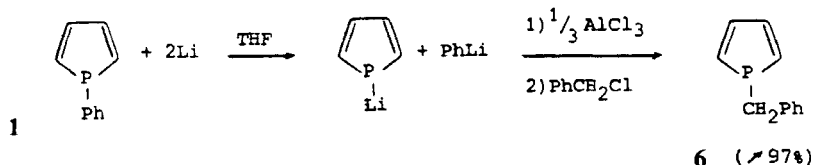
La formule de **3** a été établie sans discussion par analyse élémentaire, spectrométrie de masse, RMN ^1H et RMN ^{31}P . La formule de **4** a été établie par analyse élémentaire C,H,P,S, spectrométrie de masse [(70 eV, 260°C) m/e: 500 (M, 9%); 298 (M—MeO—C₆H₄—PS₂, 45%); 282 (298-O≡**3**, 25%); 265 (298-SH, 25%); 249 (3—SH, 100%); 202 (MeO—C₆H₄—PS₂, 54%) etc...], RMN ^{31}P [$\delta^{31}\text{P}(\textbf{4})$: 42.9 et 108.7 ppm, $^3J(\text{P—P}) = 29.3$ Hz] et IR (absence de P=O et de OH). La RMN du proton a montré clairement la présence du motif MeO—C₆H₄ ainsi que les quatre protons vinyliques du noyau dihydrophosphorine.

La présence de **3** dans les produits de décomposition de **4** dans le spectromètre de masse suggérait que ce dernier pouvait être un intermédiaire dans l'obtention de **3**. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons thermolysé **4** au reflux du xylène pendant 2 h. Nous avons obtenu ainsi deux produits ($\delta^{31}\text{P}$ 42.47 et 43.37 ppm) qui, compte tenu des déplacements chimiques, étaient probablement les deux diastéréoisomères **5**. De toute façon, le composé **4** n'était clairement pas le précurseur de **3**. Nous avons alors conçu, pour expliquer la désoxygénation de la fonction alcool de **2**,* un mécanisme entièrement différent dans lequel la stabilisation énergétique des λ^5 -phosphorines jouait un rôle moteur dans l'extrusion d'un atome de soufre:



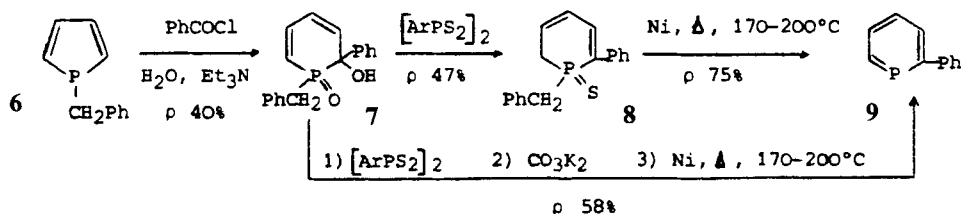
Le pic de base dans le spectre de masse de **3** étant celui de l'ion diphenyl-1,2-phosphorinium (m/e 249), nous étions assez confiants dans le résultat de la thermolyse de **3** sur nickel. En fait, cette thermolyse ne nous a jamais fourni la phosphorine attendue et nous avons dû entièrement reconsidérer le problème. La raison de notre échec semblant résider dans la stabilité thermique insuffisante de la phényl-2-phosphorine, nous avons repris le même schéma de base au départ du benzyl-1-phosphole en espérant un clivage plus facile de la liaison P-benzyle.

Le benzyl-1-phosphole a été obtenu simplement à partir du phényl-1-phosphole par clivage alcalin de la liaison P—Ph puis benzylation de l'anion phospholyle résultant:



*Notons ici que P₄S₁₀ a déjà été employé pour réduire diverses fonctions oxygénées mais que le mécanisme de ces désoxygénations n'a pas été clarifié, voir Réf. 14.

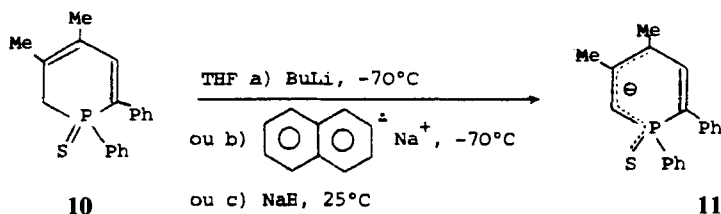
L'extension de cycle par le chlorure de benzoyle a été conduite dans les mêmes conditions que celle du phényl-1-phosphole (gros excès de chlorure d'acide). Les étapes suivantes n'ont posé aucun problème particulier. La thermolyse du sulfure **8** sur nickel a été effectuée aux environs de 170°C, c'est à dire dans des conditions beaucoup plus douces que celle de **3**:



On notera qu'il est plus avantageux de thermolyser le mélange brut résultant de la sulfuration de **7** suivie d'un lavage du milieu par une solution aqueuse de carbonate de potassium, plutôt que d'isoler le sulfure pur **8** pour le convertir ensuite en phosphorine. Cette phosphorine se présente sous la forme d'un solide cristallisé blanc raisonnablement stable qui a été caractérisé par RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P . Les données relevées sont conventionnelles et ne nécessitent aucun commentaire particulier.

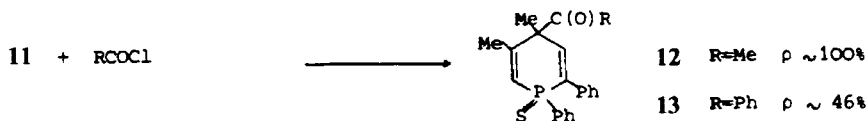
Essais de Préparation des Acyl-4-phosphorines

Comme nous l'avons rappelé dans l'introduction, une seule phosphorine fonctionnelle a été décrite jusqu'à maintenant.^{4*} Il était donc pour nous très tentant de fonctionnaliser les sulfures intermédiaires tels que **3** et **8** avant de les thermolyser sur nickel de façon à obtenir de nouvelles phosphorines fonctionnelles. C'est pourquoi nous avons étudié en détail la métallation du sulfure **10** choisi comme modèle pour sa bonne accessibilité.⁷ La métallation de **10** par le butyllithium dans le THF à -70°C est instantanée et conduit à un anion rouge sombre fortement délocalisé. Ce même anion peut être obtenu dans les mêmes conditions en remplaçant le butyllithium par le naphthalène-sodium, ou, à température ambiante, en utilisant l'hydruure de sodium:

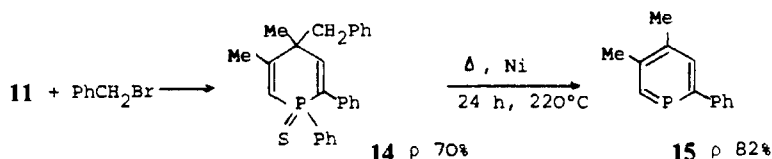


* Les fonctionnalisations électrophiles qui sont possibles dans le cas des arsénines,¹⁵ sont bloquées par la réactivité résiduelle de la paire libre dans le cas des phosphorines.¹⁶

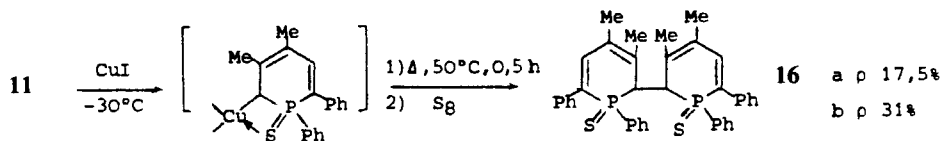
Les électrophiles courants attaquent l'anion **11** sur le carbone γ . Ainsi, les chlorures d'acides donnent des acyl-4-dihydro-1,4-phosporines:



Dans les deux cas étudiés, on obtient un seul diastéréoisomère (RMN ^{31}P) dans lequel le groupement fonctionnel est probablement en trans par rapport à la liaison P—Ph. De la même façon, le bromure de benzyle alkyle le carbone γ de **11** et non le soufre comme nous le supposions (centre mou). La formule de **14** est démontrée sans ambiguïté à l'aide de la RMN du proton.* Le CH_2 benzylique n'est pas couplé au phosphore alors que les couplages $\text{P}^{\text{V}}-\text{S}-\text{C}-\text{H}$ sont, normalement, compris entre 10 et 20 Hz.¹⁷ D'un autre côté, le CH en α du phosphore dans le cycle présente un déblindage normal (5.82 ppm) alors que le CH en α du phosphore dans une λ^5 -phosphorine est très fortement blindé (~ 4 ppm).¹⁸ Le groupement benzyle migre cependant facilement sur le phosphore puisque la thermolyse de **14** sur nickel donne la λ^3 -phosphorine **15** avec un excellent rendement:



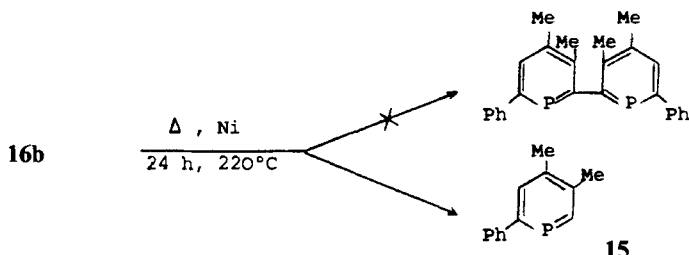
En revanche, la réaction de **11** avec l'iodure cuivreux nous a fourni un résultat moins prévisible. On obtient, dans un premier stade, un cuivreux dans lequel le cuivre est bloqué sur la position 2 probablement parce qu'il est coordonné au soufre. Ce cuivreux est instable et, par chauffage à 50°C , se décompose en donnant principalement le produit de pontage:



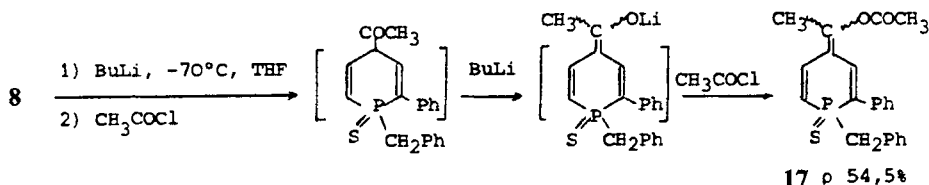
On obtient ainsi un mélange de deux diastéréoisomères séparables par chromatographie et dont seul le plus abondant **16b** a été complètement caractérisé par analyse élémentaire, spectrométrie de masse et RMN ^1H et ^{31}P . La thermolyse de **16b** sur nickel ne conduit pas, comme nous l'espérions à une biposphorine-2,2' dont l'intérêt comme coordinat chélatant pour les métaux de transition aurait été exceptionnel, mais à la monophosphorine **15** résultant de la coupure homolytique du

*La RMN ^{13}C confirme également la formule proposée.

pont carbone-carbone:



Le spectre de masse de **16b** (70 eV, 220°C) confirme, d'ailleurs, la fragilité de ce pont carbone-carbone: m/e 618 (M, 5%); 585 (M—SH, 4%); 310 (M/2 + H, 80%); 308 (M/2—H, 100%); 277 (310-SH, 100%, m^* 247.5); 199 (277-PhH, 82%). Compte tenu de cet ensemble de résultats, il nous paraissait possible de préparer des phosphorines acylées sur la position 4 au départ du sulfure *P*-benzylé **8**. Pour ce faire, nous avons métallé **8** par le butyllithium à -70°C dans le THF puis mis en réaction l'anion obtenu avec le chlorure d'acétyle. Le groupe benzyle n'interfère pas avec la métallation du cycle; cependant, l'on n'obtient pas ainsi la cétone attendue mais l'acétate de l'énol correspondant:

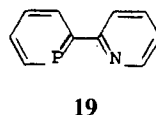
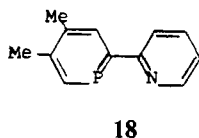


La formule de **17** a été établie sans ambiguïté par spectrométrie de masse (moléculaire à 380), IR (carbonyle d'ester à 1756 cm^{-1}) et RMN ^{13}C [méthyles à 17.3 et 20.7 ppm, CH_2Ph à 43.7 ppm, $^1J(\text{C}-\text{P}) = 53.7$ Hz et carbonyle à 167.8 ppm]. Le produit est un mélange de deux isomères (isomérisie au niveau de la double liaison exocyclique) dont l'un est très fortement majoritaire d'après l'examen du benzyle en RMN $\{^{31}\text{P}\}^1\text{H}$. La pyrolyse de **17** sur nickel fournit un mélange complexe de produits parmi lesquels vraisemblablement plusieurs phosphorines: pics ^{31}P à 191.6, 201.1 et 223 ppm. Nous avons finalement renoncé devant la complexité de la réaction.

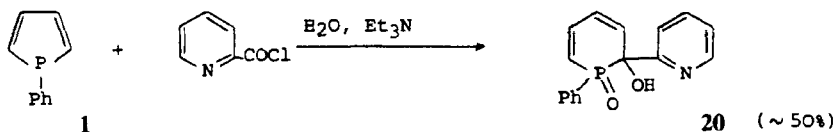
Préparation de Phosphorines Hétéroarylées

Dans une de nos deux précédentes notes,⁷ nous avons décrit la synthèse de la première [pyridyl-2']-2-phosphorine **18** très intéressante en chimie de coordination comme analogue monophosphoré des bipyridyls-2,2'. Dans ce paragraphe, nous décrivons nos essais de généralisation de ce résultat suivant deux directions: (a) tentative de préparation de la [pyridyl-2']-2-phosphorine non substituée **19**; (b) synthèse d'autres hétéroaryl-2-phosphorines.

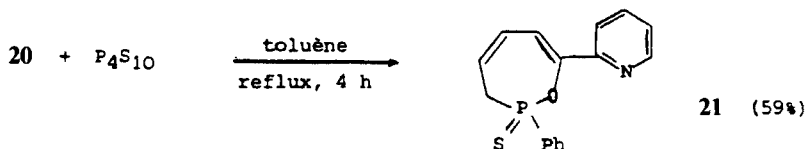
Dans le but de préparer **19**, nous avons donc tout d'abord étudié la réaction du chlorure de l'acide picolinique avec le phényl-1-phosphole **1**. La réaction se déroule



normalement et conduit au produit d'extension de cycle attendu **20**:



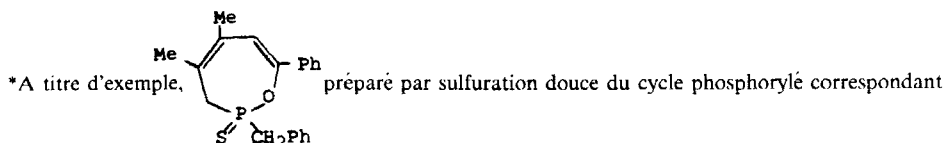
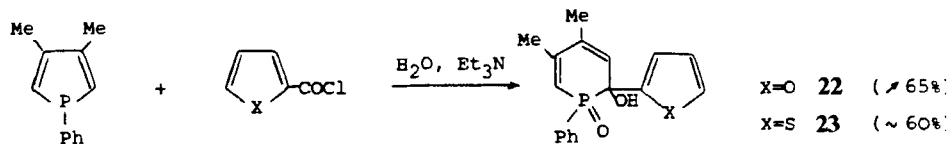
La deuxième étape de la synthèse nous a, en revanche, conduit à un résultat inattendu. La sulfuration de **20** par P_4S_{10} (ou par le réactif de Lawesson) s'accompagne d'une nouvelle extension de cycle aboutissant au cycle à 7 chaînons **21**:



L'identification de **21** repose essentiellement sur l'examen de son spectre de masse comportant le moléculaire de m/e 299 ($I = 6\%$) et de son spectre RMN ^{31}P [$\delta^{31}\text{P}$ (**21**): 118.6 ppm dans CDCl_3] qui indique clairement qu'il ne s'agit pas du sulfure cyclique attendu ($\delta^{31}\text{P}$ au voisinage de 20 ppm comme **3**) mais d'un phosphinate à 7 chaînons.*

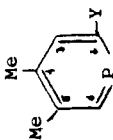



Ce type d'extension de cycle (6 \rightarrow 7) a déjà été décrit dans un mémoire précédent.¹² Cette réaction est normalement catalysée par les bases. On peut donc supposer ici l'intervention de l'azote pyridinique. Toutefois, même en travaillant en présence d'acide pour protoner l'azote, nous n'avons pu bloquer cette conversion malencontreuse. Nous avons donc abandonné nos tentatives de préparation de **19**.

Une étude préliminaire¹⁹ des réactions d'extension de cycle du phényl-1-diméthyl-3,4-phosphole par les chlorures des acides furoïque et thénioïque avait fourni des résultats très décevants (respectivement 0% et 16% de rendement en produit d'extension). Compte tenu de l'expérience acquise depuis la date de nos premiers travaux, nous avons repris ces essais et obtenu des résultats beaucoup plus convaincants:




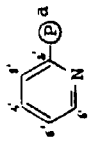

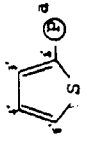

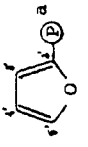
présente un signal ^{31}P à 128 ppm (F. Mercier, résultats non publiés).

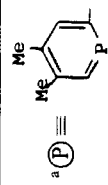
TABLE I
Influence du substituant hétéroaryl-2 sur le spectre RMN ^{13}C des diméthyl-4,5 phosphorines^a

|  Y | C ₂ | C ₃ | C ₄ | C ₅ | C ₆ | <u>Me—C₄</u> | <u>Me—C₅</u> |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-------------------------|-------------------------|
| C ₆ H ₅ | 168.5(47.7) | 136.1(12.7) | 139.4(16.5) | 141.9(15.7) | 154.8(50) | 22.54(1.3) | 22.94(3.4) |
|  | 165.86(45.9) | 135.89(13.7) | 139.67(17.6) | 143.42(14.7) | 154.55(43.8) | 22.47(2) | 23.06(3.9) |
|  | 160.14(46.88) | 134.71(12.7) | 139.75(16.6) | 142.23(16.6) | 154.68(49.81) | 22.44(2) | 22.98(3.9) |
|  | 155.27(46.39) | 131.74(13.43) | 139.4(17.1) | 141.7(17.1) | 154.15(47.61) | 22.29(2.4) | 22.93(3.7) |

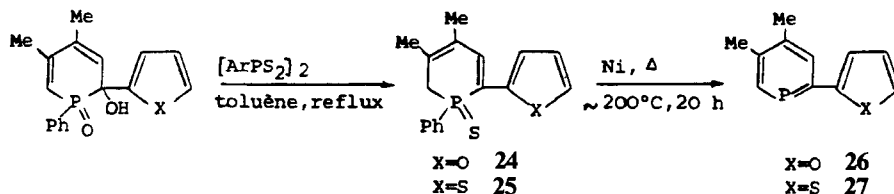
^aEn solution dans CDCl₃, référence TMS interne; δ en ppm, $J(\text{C—P})$ en (Hz).

TABLE II
Influence de la phosphorine en 2' sur le spectre RMN ¹³C des hétéroarènes

| | C _{2'} | C _{3'} | C _{4'} | C _{5'} | C _{6'} |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|  | 150.0 | 124.0 | 136.2 | 124.0 | 150.0 |
|  | 159.61(24.4) | 120.94(14.7) | 136.76(0) | 122.22(2) | 149.65(0) |
|  | 125.0 | 126.8 | 126.8 | 125.0 | — |
|  | 147.15(27.34) | 123.13(14.65) | 128.15(0) | 125.36(4.88) | — |
|  | 142.6 | 109.6 | 109.6 | 142.6 | — |
|  | 156.3(29.3) | 104.99(12.21) | 111.84(0) | 142.19(2.44) | — |



La principale modification apportée au mode opératoire a consisté à utiliser un très fort excès de chlorure d'acide comme dans la préparation de **2**. Disposant de **22** et **23**, nous avons alors pu préparer les phosphorines correspondantes par la technique standard:



Une comparaison des spectres RMN ^{13}C de toutes les diméthyl-4,5-phosphorines préparées par notre méthode est présentée dans les Tables I et II. La conclusion la plus significative que l'on peut tirer de cette comparaison est que le noyau phosphorine joue probablement le rôle de substituant donneur vis à vis de la pyridine, du furanne et du thiophène; blindage des carbones 3' (ortho) et 5' (para) de la pyridine; blindage des carbones 3' et déblindage des carbones 4' du furanne et du thiophène. Cette conclusion est en accord avec les études théoriques qui indiquent que le phosphore enrichit en électrons les positions ortho et para de la phosphorine.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres RMN ont été enregistrés respectivement à 80.13, 32.44 et 20.15 MHz pour le proton, le phosphore et le carbone 13 sur un appareil Bruker WP 80. Les déplacements chimiques ont été comptés positivement à champs faibles à partir de Me_4Si pour ^1H et ^{13}C et de H_3PO_4 pour ^{31}P . Les spectres de masse ont été obtenus sur un spectromètre Nermag R 10-10 par Monsieur Charré (SNPE). Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Perkin Elmer modèle 297. Toutes les réactions ont été conduites sous atmosphère d'argon. Les purifications chromatographiques ont été réalisées sur des colonnes de gel de silice 70-230 mesh Riedel de Haën. Tous les produits ont fourni une analyse élémentaire correcte.

Oxyde de diphenyl-1,2-hydroxy-2-dihydro-1,2-phosphorine 2. On prépare un mélange de phényl-1-phosphole²⁰ (16 g, 0.1 mole), de triéthylamine (150 ml) et d'éther (1l). On ajoute sous agitation une solution de chlorure de benzoyle (90 ml) dans l'éther (100 ml). On laisse agiter à température ambiante pendant 2.5 h, puis on ajoute 500 ml d'eau distillée aux environs de 5°C. On laisse l'hydrolyse se poursuivre pendant 24 h. Le précipité est filtré, lavé à l'eau et à l'éther puis séché sous vide sur P_4O_{10} jusqu'à poids constant. Rdt 26 g (92%); $\delta^{31}\text{P}$ (**2**) 20.27 ppm (CDCl_3). Spectre de masse (70 eV, 210°C): m/e 282 (M, 9%); 177 (M—PhCO, 100%). Pour les autres caractéristiques voir Ref. 12.

Sulfure de diphenyl-1,2-dihydro-1,6-phosphorine 3. Une solution de **2** (1.5 g, 5.3 mmoles) et de réactif de Lawesson (4.3 g, 10.6 mmoles) dans le toluène sec (100 ml) est chauffée au reflux pendant 4 h. Après refroidissement, on hydrolyse par une solution à 10% de carbonate de potassium (2 h d'agitation). La phase organique est décantée, lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium. Après évaporation, le résidu est chromatographié (éluant: hexane 80, éther 20). On obtient d'abord **3**: Rdt 0.51 g (34%); pF 194°C; $\delta^{31}\text{P}$ (**3**) 21.6 ppm (CDCl_3); spectre de masse (70 eV, 150°C): m/e 282 (M, 48%); 249 (M—SH, 100%). Puis on récupère **4**: Rdt 0.35 g (13%).

Benzyl-1-phosphole 6. Une solution de phényl-1-phosphole (5 g, 31 mmoles) dans le THF (100 ml) est traitée par du lithium en petits morceaux (0.49 g, 70 meq.) sous agitation pendant 3 h, à température ordinaire.* On élimine l'excès de lithium et, à la solution rouge ainsi obtenue, on ajoute à -10°C du

*Il est possible de contrôler la coupure de la liaison P—Ph par RMN ^{31}P : phosphyllithium: $\delta^{31}\text{P}$ 75.4 ppm (THF).

chlorure d'aluminium bien sec (1.33 g, 10 mmoles). On laisse le mélange revenir à température ordinaire, puis, au bout d'une heure, on ajoute le chlorure de benzyle (3.92 g, 31 mmoles) dilué dans un peu de THF. La décoloration est presque instantanée. Au bout de 15 minutes, on hydrolyse par de l'eau distillée, on chasse le THF au rotavapor, et on extrait le phosphore de la phase aqueuse résiduelle avec de l'hexane. Après séchage sur sulfate de sodium, l'hexane est évaporé et on obtient **6** quasiment pur. Rdt 4 g (~ 74%). La même expérience conduite sur 20 g de phényl-1-phosphole nous a fourni 21 g de benzyl-1-phosphole brut (97%), $\delta^{31}\text{P}$ (**6**) 5.67 ppm (CDCl_3); δ (CH_2) 3.17 ppm (s).

Oxyde de benzyl-1-phényl-2-hydroxy-2-dihydro-1,2-phosphorine 7. On opère comme pour la synthèse de **2** à partir de 4 g de benzyl-1-phosphole brut (~ 22 mmoles), de 32 ml de triéthylamine, de 19 ml de chlorure de benzoyle, de 220 ml d'éther et de 110 ml d'eau distillée. On obtient ainsi 2.7 g de **7** (Rdt ~ 40%); pF 201–202°C (Kofler); $\delta^{31}\text{P}$ (**7**) 28.02 ppm (CDCl_3); spectre de masse (70 eV, 200°C): m/e 296 (M, 26%); 191 (M—PhCO, 100%); IR (KBr): $\nu(\text{OH})$ 3120; $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1617, 1595, 1578; $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1155, 1142 cm^{-1} .

Sulfure de benzyl-1-phényl-2-dihydro-1,6-phosphorine 8. On opère comme pour la synthèse de **3** à partir de 2.96 g (10 mmoles) de **7**. On obtient ainsi 1.4 g de **8** (Rdt ~ 47%); pF 147–148°C; $\delta^{31}\text{P}$ (**8**) 24.18 ppm (CDCl_3); spectre de masse (70 eV, 150°C): m/e 296 (M, 75%); 263 (M—SH, 25%); 205 (M—PhCH₂, 100%).

Phényl-2-phosphorine 9. A partir du sulfure **8**: Un mélange de 0.7 g de sulfure **8** (2.3 mmoles), de 4 g de poudre de nickel et de 10 ml de toluène sec est chauffé en ampoule scellée sous argon à 170–200°C pendant 24 h. Après filtration de l'insoluble et évaporation du toluène, on distille le résidu dans un four à boules; on obtient ainsi 0.3 g de phosphorine **9** (Rdt ~ 75%) sous la forme d'un solide cristallisé blanc assez oxydable. $\delta^{31}\text{P}$ (**9**) 201.17 ppm (toluène); RMN ^{13}C (CDCl_3): δ 129.78 (d, $^3\text{J}(\text{C}—\text{P})$ 17.6 Hz, C_γ); 132.23 (d, $^2\text{J}(\text{C}—\text{P})$ 14.6 Hz, C_β); 133.27 (d, $^2\text{J}(\text{C}—\text{P})$ 11.7 Hz, C_β); 154.57 (d, $^1\text{J}(\text{C}—\text{P})$ 53.7 Hz, C_{Ph}); 170.93 (d, $^1\text{J}(\text{C}—\text{P})$ 52.7 Hz, C_{Ph}) ppm; RMN ^1H (CDCl_3): δ 8.80 (m, 1 H, $^2\text{J}(\text{H}—\text{P})$ ~ 39.2 Hz, $^3\text{J}(\text{H}_\alpha—\text{H}_\beta)$ ~ 9.5 Hz, CH—P) ppm.

A partir de l'oxyde **7**: On sulfure 2.96 g (10 mmoles) d'oxyde **7** par 8.48 g (21 mmoles) de réactif de Lawesson au reflux du toluène (200 ml) pendant 4 h. Après refroidissement, on agite la solution toluénique avec une solution aqueuse de carbonate de potassium à 10% pendant 1 h. On décante la phase organique, on la lave à l'eau, on la sèche sur sulfate de sodium, puis on chasse le toluène. Le résidu est repris dans 10 ml de toluène, on ajoute 6 g de poudre de nickel et on pyrolyse le mélange en ampoule scellée pendant 24 h à 170–200°C. Après filtration du précipité et évaporation du toluène, on chromatographie le résidu avec de l'hexane. On obtient ainsi 1 g de phosphorine **9** (Rdt ~ 58%).

Sulfure d'acétyle-4-diphényl-1,2-diméthyl-4,5-dihydro-1,4-phosphorine 12. Une solution de 1 g (3.2 mmoles) de sulfure **10** dans le THF (25 ml) est traitée à –70°C par 3.2 mmoles de *n*-butyllithium dans l'hexane. On obtient ainsi une solution rouge vif. Après 10 min. à –70°C, on ajoute 0.25 g (3.2 mmoles) de chlorure d'acétyle fraîchement distillé dans 5 ml de THF. On observe une décoloration progressive du mélange réactionnel qui est agité pendant environ 1 h avec retour progressif à température ambiante. On hydrolyse par une solution aqueuse de CO₃K₂ à 10%. On reprend le mélange à l'éther, décante la phase organique qui est ensuite lavée à l'eau, séchée et évaporée. On obtient ainsi 1.1 g de **12** brut pratiquement pur (Rdt presque quantitatif). pF 150°C; RMN ^1H (CDCl_3): δ 1.53 (s, 3 H, Me); 1.90 (d, 3 H, Me); 2.33 (s, 3 H, C(O)Me); 6.01 (dd, $^2\text{J}(\text{H}—\text{P})$ 16.6 Hz, $^4\text{J}(\text{H}—\text{H})$ 1.5 Hz, 1 H, =CH—P); 6.24 (d, $^3\text{J}(\text{H}—\text{P})$ 31 Hz, 1 H, =CH—C); 7.17–7.50 (m, 8 H, Ph); 7.67–7.98 (m, 2 H, PhPS ortho) ppm; $\delta^{31}\text{P}$ (**12**) 10.6 ppm (CDCl_3); spectre de masse (70 eV, 160°C): m/e 352 (M, 2%); 310 (M—COCH₃, 30%); 277 (310—SH, 100%).

Sulfure de benzoyl-4-diphényl-1,2-diméthyl-4,5-dihydro-1,4-phosphorine 13. On opère comme pour la synthèse de **12** en remplaçant le chlorure d'acétyle par le chlorure de benzoyle (0.45 g, 3.2 mmoles). Le produit brut est chromatographié avec du toluène. Rdt 0.6 g (46%); pF 111–112°C (Kofler); RMN ^1H (CDCl_3): δ 1.75 (s, 3 H, Me); 1.90 (d, 3 H, Me); 6.06 (dd, $^2\text{J}(\text{H}—\text{P})$ 16 Hz, $^4\text{J}(\text{H}—\text{H})$ 1.5 Hz, 1 H, =CH—P); 6.50 (d, $^3\text{J}(\text{H}—\text{P})$ 31 Hz, 1 H, =CH—C); 7.20–8.37 (m, 15 H, Ph) ppm; $\delta^{31}\text{P}$ (**13**) 11.03 ppm (CDCl_3); spectre de masse (70 eV, 120°C): m/e 414 (M, 10%); 277 (M—SH—PhCO, 100%).

Sulfure de benzyl-4-diphényl-1,2-diméthyl-4,5-dihydro-1,4-phosphorine 14. On prépare tout d'abord une solution de naphthalène sodé à partir de 80 mg (3.48 mmoles) de sodium et de 0.45 g de naphthalène dans 20 ml de THF. Cette solution est ajoutée goutte à goutte à une autre solution de sulfure **10** (1 g, 3.2 mmoles) dans 20 ml de THF sous agitation à température ambiante. Après 15 minutes, on ajoute 0.64 g (3.7 mmoles) de bromure de benzyle dans 5 ml d'éther. On observe la décoloration de la solution initialement rouge. On chauffe à 45°C pendant 1 h. On évapore le THF et on chromatographie dans le toluène. On

obtient ainsi 0.9 g (70%) de **14**; pF 124–125°C (hexane-toluène); RMN ^1H (CDCl_3): δ 1.47 (s, 3 H, Me); 2.11 (d, 3 H, Me); 3.0 (AB, $J(\text{A}-\text{B})$, 13.3 Hz 1 H, CH_2Ph); 3.23 (AB, 1 H, CH_2Ph); 5.82 (dd, $^2J(\text{H}-\text{P})$ 17 Hz, $^4J(\text{H}-\text{H})$ 1.5 Hz, 1 H, $=\text{CH}-\text{P}$); 6.32 (d, $^3J(\text{H}-\text{P})$ 32.7 Hz, 1 H, $=\text{CH}-\text{C}$); 7.14–7.43 (m, 13 H, Ph); 7.63–7.93 (m, 2 H, PhPS ortho) ppm; RMN ^{13}C (CDCl_3): δ 23.0 (d, $J(\text{C}-\text{P})$ 14.6 Hz, Me); 27.4 (d, $J(\text{C}-\text{P})$ 3 Hz, Me); 45.4 (d, $J(\text{C}-\text{P})$ 13.7 Hz, C_γ); 47.2 (d, $J(\text{C}-\text{P})$ 3.9 Hz, CH_2Ph); 120.1 (d, $J(\text{C}-\text{P})$ 85 Hz, $=\text{CH}-\text{P}$); 127.6–137.8 (m, Ph); 150.3 (d, $J(\text{C}-\text{P})$ 4.9 Hz, $=\text{CH}_\beta$); 156.0 (s, $\text{Me}-\text{C}_\beta$) ppm. La présence d'un carbone sp^3 dans le cycle (δ 45.4 ppm) confirme définitivement la formule de **14**. $\delta^{31}\text{P}$ (**14**) 9.72 ppm (CDCl_3); spectre de masse (70 eV, 150°C): m/e 400 (M, 37%); 309 (M– CH_2Ph , 32%); 277 (M– SCH_2Ph , 100%). On constate que le pic de base est celui de l'ion diphenyl-1,2-diméthyl-4,5-phosphorinium comme dans le spectre de masse de **10**. La thermolyse de 0.8 g de **14** avec 2 g de nickel en poudre dans un minimum de toluène en ampoule scellée à 220°C pendant 24 h, suivie de l'élimination de l'insoluble et d'une purification chromatographique (éluant: hexane 90, toluène 10) conduit donc logiquement à la phényl-2-diméthyl-4,5-phosphorine **15** (0.33 g, 82%); $\delta^{31}\text{P}$ (**15**) 189 ppm (toluène).

Disulfures de tétraphényl-1,1',6,6'-tétraméthyl-3,3',4,4'-tétrahydro-1,1',2,2'-biphosphorine-2,2' **16a**, **16b**. Une solution de 2 g (6.4 mmoles) de sulfure **10** dans le THF (100 ml) est traitée à -70°C par 6.4 mmoles de *n*-butyllithium dans l'hexane. Après 10 minutes à -70°C , on laisse le mélange revenir à -30°C et on ajoute 1.2 g (6.4 mmoles) d'iodure cuivreux. Après retour à la température ambiante, on chauffe la solution à 50°C pendant 0.5 h. On ajoute alors un excès de soufre et on poursuit le chauffage pendant encore 0.5 h. On filtre les insolubles, on évapore le THF et on chromatographie le résidu avec du toluène. On obtient d'abord 0.7 g de **16a** (17.5%); RMN ^1H (CDCl_3): δ 1.72 (s, 6 H, Me); 1.86 (s, 6 H, Me); 4.28 (m, 2 H, $\text{P}-\text{CH}-\text{CH}-\text{P}$); 6.79 (d, $^3J(\text{H}-\text{P})$ 32 Hz, 2 H, $=\text{CH}$); 7.3–7.5 (m, 16 H, Ph); 7.7–8.0 (m, 4 H, PhPS ortho) ppm; $\delta^{31}\text{P}$ (**16a**) 38 ppm (CDCl_3); spectre de masse (70 eV): m/e 618 (M, 14%); 585 (M–SH, 8%); 310 (M/2 + H, 27%); 308 (M/2–H, 21%); 277 (310-SH, 100%); 199 (277-PhH, 21%).

On obtient ensuite 1.22 g de **16b** (31%); pF 222°C (CHCl_3 , C_6H_6); RMN ^1H (CDCl_3): δ 1.77 (s, 6 H, Me); 1.82 (s, 6 H, Me); 3.68–3.96 (m, 2 H, $\text{P}-\text{CH}-\text{CH}-\text{P}$); 6.73 (d, $^3J(\text{H}-\text{P})$ 33 Hz, 2 H, $=\text{CH}$); 7.25–7.55 (m, 16 H, Ph); 7.8–8.1 (m, 4 H, PhPS ortho) ppm; $\delta^{31}\text{P}$ (**16b**) 32.2 ppm (CDCl_3).

On pyrolyse **16b** sur nickel dans les mêmes conditions que **14**. La phosphorine **15** est authentifiée par son déplacement chimique en RMN ^{31}P et par son spectre de RMN du proton qui montre, notamment, les deux protons du cycle: δ 7.85 (d, $^3J(\text{H}-\text{P})$ 5.4 Hz, $=\text{CH}-\text{C}$); 8.47 (d, $^2J(\text{H}-\text{P})$ 39.3 Hz, $=\text{CH}-\text{P}$) ppm dans CDCl_3 , voir Ref. (7).

Sulfure de benzyl-1-phényl-2-(méthyl-acétoxy) méthylène-4-dihydro-1,4-phosphorine **17**. Une solution de 0.5 g (1.69 mmoles) de sulfure **8** dans le THF (75 ml) est traitée à -70°C par 3.4 mmoles de *n*-butyllithium dans l'hexane. Après 5 minutes à -70°C , on ajoute 0.24 ml (0.27 g, 3.4 mmoles) de chlorure d'acétyle fraîchement distillé dans 5 ml de THF. On laisse réagir 10 min puis on hydrolyse à -30°C par un mélange eau-THF. Après retour à température ambiante, on chasse le THF au rotavapor et on reprend la phase aqueuse au chlorure de méthylène. Après décantation, séchage sur Na_2SO_4 et évaporation de la couche organique, on obtient 0.6 g de résidu qui est chromatographié (éluant: hexane 50, éther 50). On recueille d'abord **8** (60 mg) puis **17** (0.35 g, 54.5%) sous la forme d'une huile incolore: $\delta^{31}\text{P}$ (**17**) 13.04 ppm (CDCl_3); spectre de masse (ionisation chimique avec CH_4): m/e 381 (M + 1, 100%); 297 (M + 1–2(CH_2CO)=8 + H, 50%).

Oxyde de phényl-1-(pyridyl-2')-2-hydroxy-2-dihydro-1,2-phosphorine **20**. On prépare une solution de phényl-1-phosphole (4.28 g, 27 mmoles) dans 19 ml de triéthylamine et 100 ml d'éther. On ajoute sous agitation 19 g (0.13 mole) de chlorure de picolinyle dans 100 ml d'éther. Après 1 h, on refroidit le mélange à 4°C et on ajoute 50 ml d'eau distillée toujours sous agitation. On laisse réagir 15 min. On décante la phase étherée qui est lavée par 3×25 ml d'eau. Le produit recherché est extrait de l'ensemble des phases aqueuses par du chlorure de méthylène. La solution dans CH_2Cl_2 est séchée sur Na_2SO_4 , traitée au noir animal, filtrée puis évaporée. Le résidu est chromatographié (éluant: acétate d'éthyle 90, méthanol 10). On obtient ainsi 3.5 g (50%) de **20**. $\delta^{31}\text{P}$ (**20**) 21.9 ppm (CDCl_3); spectre de masse (70 eV): m/e 283 (M, 35%); 177 (M– $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{CO}$ 100%); IR (KBr): $\nu(\text{OH})$ 3170, $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1625, 1585, 1565, $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1170 cm^{-1} .

Sulfure de phényl-2-(pyridyl-2')-7-oxa-1-phospha-2-cycloheptadiène-4,6 **21**. On porte au reflux pendant 4 h une solution-suspension de 2.5 g (8.8 mmoles) de **20** et 1 g (2.25 mmoles) de P_4S_{10} dans 100 ml de toluène sec agité énergiquement. Après refroidissement, on filtre sur célite et on évapore le toluène. Le résidu est recristallisé dans CH_2Cl_2 . Rdt. 1.56 g (59%); RMN ^1H (CDCl_3): CH_2 : multiplet complexe entre 3.08 et 3.92 ppm; spectre de masse (70 eV): m/e 299 (M, 6%); 175 (100%).

Oxyde de phényl-1-(furyl-2')-2-hydroxy-2-diméthyl-4,5-dihydro-1,2-phosphorine **22**. On prépare une solution de 7.5 g (40 mmoles) de phényl-1-diméthyl-3,4-phosphole²⁰ dans 30 ml de triéthylamine et 200 ml

d'éther. On ajoute sous agitation 26 g (0.2 mole) de chlorure de furoyle dans 50 ml d'éther. Après 15 min, on refroidit la solution vers 0°C et on ajoute goutte à goutte 150 ml d'eau distillée (désoxygénée). On laisse ensuite revenir lentement le mélange à température ambiante toujours avec agitation. Au bout d'une heure, on filtre le précipité formé, on le rince à l'eau et à l'éther puis on le dissout dans CH₂Cl₂, sèche la solution sur Na₂SO₄, filtre, évapore le solvant. On obtient ainsi 7.8 g de **22** sous la forme d'un solide blanc. pF 210°C; RMN ¹H (CDCl₃): δ 2.07 (dd, 3 H, Me); 2.18 (s, 3 H, Me); 2.87 (massif large, 1 H, OH); 6.10 (dd, ²J(H—P) 16 Hz, 1 H, =CH—P); 6.17 (dd, ³J(H—P) 13 Hz, 1 H, CH_β phosphorine); 6.52 (m, 2 H, H_β furanne); 7.45–8.08 (m, 6 H, Ph + H_α furanne) ppm; δ ³¹P (**22**): 19.6 ppm (CDCl₃); IR (KBr): ν(OH) 3170, (C=C) 1640, 1585, (P=O) 1189, 1154 cm⁻¹.

Oxyde de phényl-1-(thiényl-2')-2-hydroxy-2-diméthyl-4,5-dihydro-1,2-phosphorine **23**. On opère comme pour **22** à partir de 23.5 g (0.125 mole) de phényl-1-diméthyl-3,4-phosphole, 60 ml de triéthylamine et 47 g (0.32 mole) de chlorure de thénioyle. On obtient ainsi 24.9 g (63%) de **23** sous la forme d'un solide blanc. Pour les diverses caractéristiques, voir Ref. (19); δ ³¹P (**23**): 20.1 ppm (CDCl₃); 25.3 ppm (MeOH); on note la forte influence du solvant.

Sulfure de phényl-1-(furyl-2')-2-diméthyl-4,5-dihydro-1,6-phosphorine **24**. On porte au reflux pendant 3 h une solution de 3 g (10 mmoles) de **22** et 2.02 g (5 mmoles) de réactif de Lawesson¹³ dans 200 ml de toluène sec. Après refroidissement, on hydrolyse le mélange par agitation avec 100 ml d'une solution aqueuse saturée de carbonate de potassium pendant 1 h. Après décantation et lavage à l'eau jusqu'à neutralité, la phase toluénique est séchée sur Na₂SO₄, agitée une nuit avec du noir animal, filtrée et évaporée. On obtient un résidu rouge qui est chromatographié avec CH₂Cl₂ puis rechromatographié avec un mélange hexane 80–éther 20. On recueille ainsi 0.54 g (18%) d'un produit cristallin presque incolore. RMN ¹H (CDCl₃): δ 1.95–1.97 (2s, 6 H, Me); 2.95 (ABX, ²J(A—B) 18.5 Hz, ²J(A—X) 17.6 Hz, 1 H, CH₂P); 3.26 (ABX, ²J(B—X) 16.1 Hz, 1 H, CH₂P); 6.21–6.23 (m, 2 H, H_β furanne); 7.10 (d, ³J(H—P) 31.7 Hz, 1 H, =CH phosphorine) ppm; RMN ¹³C (CDCl₃): δ 19.56 (d, J(C—P) 2 Hz, Me); 22.01 (d, J(C—P) 10.7 Hz, Me); 41.98 (d, ¹J(C—P) 59.6 Hz, CH₂P); 110.0 (d, J(C—P) 2 Hz, CH_β furanne); 111.65 (s, CH_β furanne); 118.15 (d, ¹J(C—P) 80.1 Hz, C₂); 125.8 (d, J(C—P) 15.6 Hz, C₄ ou C₅); 127.28 (d, J(C—P) 10.7 Hz, C₅ ou C₄); 128.08–138.47 (m, C aromatiques); 142.04 (s, CH_α furanne); 149.05 (d, ²J(C—P) 18.6 Hz, C_α furanne) ppm; δ ³¹P (**24**) 21.3 ppm (CDCl₃); IR (KBr): ν(C=C) 1638 cm⁻¹; spectre de masse (ionisation chimique avec NH₃): m/e 301 (M + 1, 100%).

Sulfure de phényl-1-(thiényl-2')-2-diméthyl-4,5-dihydro-1,6-phosphorine **25**. On opère comme pour **24** à partir de 3.16 g (10 mmoles) de **23** et 1.11 g (2.5 mmoles) de P₄S₁₀ ou 2.02 g (5 mmoles) de réactif de Lawesson. Une seule chromatographie avec le mélange hexane 80–éther 20 est suffisante. On obtient ainsi jusqu'à 1 g (31.6%) de **25** sous la forme d'un solide cristallisé presque incolore. RMN ¹H (CDCl₃): δ 1.95–1.98 (2s, 6 H, Me); 2.94 (ABX, ²J(A—B) 18.7 Hz, ²J(A—X) 16.1 Hz, 1 H, CH₂P); 3.32 (ABX, ²J(B—X) 14.2 Hz, 1 H, CH₂P); 6.67–8.10 (H oléfiniques) ppm; RMN ¹³C (CDCl₃): δ 19.52 (d, J(C—P) 2 Hz, Me); 21.94 (d, J(C—P) 9.8 Hz, Me); 42.27 (d, ¹J(C—P) 57.6 Hz, CH₂P); 122.37 (d, J(C—P) 76.2 Hz, C₂); 124.5 (s, CH_α thiophène); 125.66 (d, J(C—P) 15.6 Hz, C₄ ou C₅); 126.29 (d, J(C—P) 5.9 Hz, CH_β thiophène); 127.38 (d, J(C—P) 10.7 Hz, C₅ ou C₄); 127.45 (s, CH_β thiophène); 128.04–134.48 (C aromatiques); 139.16 (d, ²J(C—P) 10.7 Hz, C_α thiophène); 139.62 (d, ²J(C—P) 3.9 Hz, C₃H) ppm; δ ³¹P (**25**) 23.6 ppm (CDCl₃); IR (KBr): ν(C=C) 1625 cm⁻¹; spectre de masse (ionisation chimique avec NH₃): m/e 317 (M + 1, 100%).

(Furyl-2')-2-diméthyl-4,5-phosphorine **26**. On thermolyse à 200–220°C pendant 20 h en ampoule scellée un mélange de sulfure **24** (3.82 g, 13 mmoles) en solution dans 10 ml de toluène sec et de nickel en poudre (10 g). Après refroidissement, on filtre la solution, évapore le toluène et chromatographie le résidu avec un mélange hexane 80–éther 20. On obtient 1.3 g (~ 50%) de phosphorine cristallisée **26**. RMN ¹H (CDCl₃): δ 2.32 (6 H, Me); 6.41 (ddd, ⁴J(H—P) 1 Hz, ³J(H—H) 3.4 Hz, ⁴J(H—H) 1.9 Hz, 1 H, HC₃); 6.76 (ddd, ³J(H—P) 0.6 Hz, ³J(H—H) 3.4 Hz, ³J(H—H) 0.73 Hz, 1 H, HC₄); 7.43 (dd, ³J(H—H) 0.73 Hz, ⁴J(H—H) 1.9 Hz, 1 H, HC₅); 7.95 (d, ³J(H—P) 4.6 Hz, 1 H, HC₃); 8.35 (d, ²J(H—P) 40 Hz, 1 H, HC₆) ppm; δ ³¹P (**26**) 172.8 ppm (CDCl₃); spectre de masse (70 eV): m/e 190 (M, 100%).

(Thiényl-2')-2-diméthyl-4,5-phosphorine **27**. On opère comme pour **26** à partir du sulfure **25**. Rdt 95%. RMN ¹H (CDCl₃): δ 2.31 (d, J(H—P) 3 Hz, 3 H, Me); 2.33 (s, 3 H, Me); 6.93–7.37 (m, H aromatiques) 7.80 (d, ²J(H—P) 4.6 Hz, 1 H, HC₃); 8.34 (d, ²J(H—P) 39.6 Hz, 1 H, HC₆) ppm; δ ³¹P (**27**) 177.7 ppm (CDCl₃).

BIBLIOGRAPHIE

1. G. Märkl, *Angew. Chem., Internat. Ed.*, **5**, 846 (1966). G. Märkl, F. Lieb et A. Merz, *Angew. Chem., Internat. Ed.*, **6**, 458 (1967); **6**, 944 (1967).
2. A. J. Ashe, III, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3293 (1971).
3. G. Märkl et F. Kneidl, *Angew. Chem., Internat. Ed.*, **12**, 931 (1973). G. Märkl, H. Baier et R. Liebl, *Liebigs Ann. Chem.*, 919 (1981).
4. G. Märkl et D. Matthes, *Tetrahedron Lett.*, 4381 (1974). G. Märkl, G. Adolin, F. Kees et G. Zander, *Tetrahedron Lett.*, 3445 (1977).
5. G. Märkl, G. Y. Jin et E. Silbereisen, *Angew. Chem., Internat. Ed.*, 370 (1982).
6. C. Charrier, H. Bonnard et F. Mathey, *J. Org. Chem.*, **47**, 2376 (1982).
7. F. Mathey, *Tetrahedron Lett.*, 1753 (1979); J. M. Alcaraz, A. Breque et F. Mathey, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 1565 (1982).
8. F. Nief, C. Charrier, F. Mathey et M. Simalty, *Nouveau J. Chim.*, **5**, 187 (1981).
9. F. Nief, C. Charrier, F. Mathey et M. Simalty, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 1441 (1980).
10. L. D. Quin, "The Heterocyclic Chemistry of Phosphorus," Wiley Interscience, New York (1981), pp. 82-83.
11. A. J. Ashe, III, W. T. Chan et E. Perozzi, *Tetrahedron Lett.*, 1083 (1975).
12. F. Mathey, *Tetrahedron*, **29**, 707 (1973).
13. B. S. Pedersen, S. Schelbye, N. H. Nilsson et S. O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **87**, 223 (1978).
14. S. Oae et H. Togo, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 4701 (1982).
15. A. J. Ashe, III, W. T. Chan, T. W. Smith et K. M. Taba, *J. Org. Chem.*, **46**, 881 (1981).
16. T. W. Smith, Ph.D. Dissertation, Université du Michigan (1977).
17. G. Mavel, NMR Studies of Phosphorus Compounds (1965-1970), in "Annual Reports on NMR Spectroscopy," E. F. Mooney, Ed., Academic Press, London (1973), Vol. Vb, p. 43.
18. A. J. Ashe, III et T. W. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7861 (1976).
19. F. Mathey, D. Thavard et B. Bartet, *Can. J. Chem.*, **53**, 855 (1975).
20. A. Brèque, F. Mathey et Ph. Savignac, *Synthesis*, 983 (1981).