

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>

### RELATION STRUCTURE-FRAGMENTATION SOUS IMPACT ELECTRONIQUE. II STEREOSPECIFICITE DES REARRANGEMENTS A UN ET DEUX HYDROGENES EN SERIE TRIOXA-2,4,7 PHOSPHA-3 BICYCLO (4,4,0) DECANE

D. Bouchu<sup>a</sup>; D. Fraisse<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Synthèse et de Chimie Organique Appliquée, Université Claude Bernard Lyon I, ESCIL, Villeurbanne, France <sup>b</sup> Centre de Spectrométrie de masse, Service Central d'Analyses, Vernaison, France

**To cite this Article** Bouchu, D. and Fraisse, D.(1983) 'RELATION STRUCTURE-FRAGMENTATION SOUS IMPACT ELECTRONIQUE. II STEREOSPECIFICITE DES REARRANGEMENTS A UN ET DEUX HYDROGENES EN SERIE TRIOXA-2,4,7 PHOSPHA-3 BICYCLO (4,4,0) DECANE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 17: 2, 189 – 203

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648308077540

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648308077540>

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.

# RELATION STRUCTURE-FRAGMENTATION SOUS IMPACT ELECTRONIQUE. II STEREOSPECIFICITE DES REARRANGEMENTS A UN ET DEUX HYDROGENES EN SERIE TRIOXA-2,4,7 PHOSPHA-3 BICYCLO (4,4,0) DECANE

D. BOUCHU\*

*Laboratoire de Synthèse et de Chimie Organique Appliquée, Université Claude  
Bernard Lyon I, ESCIL, 43, Boulevard du 11 Novembre 1918, 69622  
Villeurbanne, France*

D. FRAISSE

*Centre de Spectrométrie de masse, Service Central d'Analyses, BP n° 22,  
69390 Vernaison, France*

(Received March 22, 1983)

The origin of the hydrogen atoms implicated in the single and double hydrogen rearrangements (leading to  $[C_6H_9O]^+$  and  $[C_6H_8O]^{++}$  ions, whose relative abundance is typical of the phosphorus configuration) was investigated by means of selective deuteration of the  $\beta$  and  $\gamma$  carbon (relative to phosphorus) of the isomeric 2,4,7-trioxa-3-methyl-3-phospha-3-thionobicyclo (4,4,0) decanes **1a** and **1b**. For both isomers the  $\beta$  hydrogen atoms are involved predominantly in the single hydrogen rearrangement. In the case of the double hydrogen rearrangement the hydrogens  $H_1(\beta)$  and  $H_{10}, H_{10'}(\gamma)$  for the **a** isomer and  $H_6(\gamma)$  and  $H_{10}, H_{10'}(\gamma)$  for the **b** isomer are preferentially transferred. The proposed fragmentation mechanisms attempt to explain the effect of the P=S bond orientation on the fragmentation stereospecificity.

La recherche de l'origine des atomes d'hydrogène impliqués dans les fragmentations avec réarrangement à un ou deux atomes d'hydrogène (conduisant aux ions  $[C_6H_9O]^+$  et  $[C_6H_8O]^{++}$  dont l'abondance relative est typique de la configuration de l'atome de phosphore) est effectuée par marquage sélectif au deutérium des carbones en position  $\beta$  et  $\gamma$  de l'atome de phosphore des méthyl-3 thiono-3 trioxa-2,4,7 phospha-3 bicyclo (4,4,0) décane **1a** et **1b**, épimères au niveau de l'atome de phosphore. Pour les deux isomères les atomes d'hydrogène en  $\beta$  du phosphore participent de manière prépondérante à la fragmentation avec réarrangement à un hydrogène. Ce sont les hydrogènes  $H_1(\beta)$  et  $H_{10}, H_{10'}(\gamma)$  pour l'isomère **a** et les hydrogènes  $H_6(\gamma)$  et  $H_{10}, H_{10'}(\gamma)$  pour l'isomère **b** qui sont impliqués préférentiellement dans le réarrangement à deux hydrogènes. Les mécanismes de fragmentation proposés essaient d'expliquer l'influence prépondérante de l'orientation de la liaison P=S sur la stéréospecificité de ces fragmentations.

## INTRODUCTION

Dans le mémoire précédent<sup>1</sup> nous avons décrit les fragmentations sous impact électronique de huit paires de diastéréoisomères en série trioxa-2,4,7 phospha-3

\*Auteur à qui la correspondance doit être adressée.

bicyclo (4,4,0) décane. Nous avons montré, qu'à côté de coupures spécifiques de la nature du radical R exocyclique, il existe des fragmentations qui conduisent à des ions dont la présence ou l'intensité relative sont caractéristiques de la configuration de l'atome de phosphore. Nous nous proposons, dans le présent mémoire, de rechercher l'origine des atomes d'hydrogène impliqués dans les réarrangements (à un ou deux hydrogènes) typiques de ces composés par marquage au deutérium des positions en  $\beta$  et  $\gamma$  de l'atome de phosphore des méthyl-3 thiono-3 trioxa-2,4,7 phospho-3 bicyclo (4,4,0) décanes. Ces composés ont été choisis pour leur relative stabilité, leur facilité de préparation et de séparation en chromatographie liquide ou gazeuse. A la suite des résultats obtenus par marquage et enregistrement des spectres "CID/MIKE", nous proposons des mécanismes de fragmentation qui expliquent l'influence de l'orientation de la liaison P=S sur la stéréospécificité des réactions observées.

## RESULTATS ET DISCUSSION

Le marquage sélectif au deutérium des positions du système bicyclique en  $\beta$  et  $\gamma$  de l'atome de phosphore (Schéma 1) a été réalisé avec un haut degré d'incorporation (en général  $\geq 98\%$ ) en utilisant des voies de synthèse appropriées pour le diol de départ (voir partie expérimentale). Les spectres de ces composés, rassemblés dans le Tableau I, montrent que les ions présents à  $m/z$  95, 96, 97 et 98 des composés non deutériés sont déplacés partiellement ou totalement d'une unité de masse pour les composés 3 à 6 et de une ou deux unités de masse pour les composés 2. Les Tableaux II et III indiquent les modifications apportées par la deutériation du carbone 5 et des carbones 1, 6 et 10.

Aux pics à  $m/z$  96, 97, 98 pour 2 et  $m/z$  96, 97 pour les composés 3 à 6 peuvent donc correspondre plusieurs ions de composition isotopique différente. La très faible

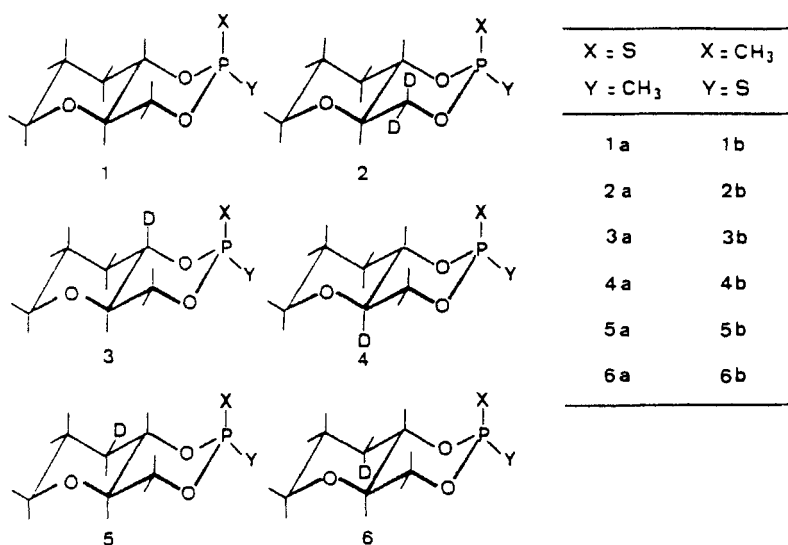


SCHÉMA 1

TABLEAU I

Spectres de masse à 70 eV des composés 2 à 6

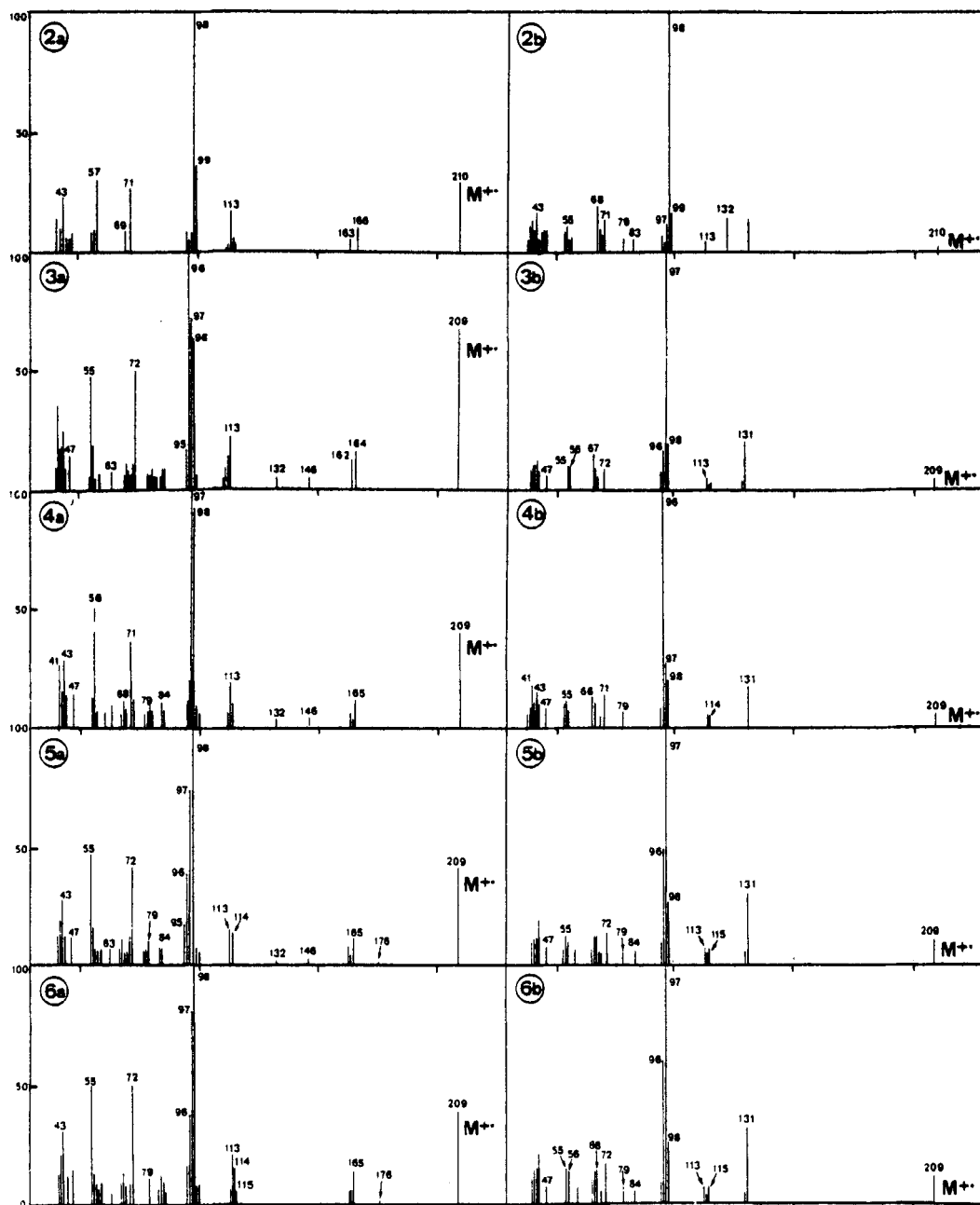


TABLEAU II

Composition des ions présents dans la zone m/z 95 à m/z 100 pour les composés 1 et 2

| Ions présents dans les spectres des composés 1a et 1b |    | Ions présents dans les spectres des composés 2a et 2b                                                                                                                                          |                                              |
|-------------------------------------------------------|----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| $[\text{CH}_3\text{PSOH}]^+$                          | 95 | $\begin{matrix} \rightarrow [\text{CH}_3\text{PSOH}]^+ \\ \rightarrow [\text{CH}_3\text{PSOD}]^+ \end{matrix}$                                                                                 | $\begin{matrix} 95 \\ 96 \end{matrix}$       |
| $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}]^+$                    | 95 | $\begin{matrix} \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_7\text{O}]^+ \\ \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_6\text{DO}]^+ \\ \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_5\text{D}_2\text{O}]^+ \end{matrix}$          | $\begin{matrix} 95 \\ 96 \\ 97 \end{matrix}$ |
| $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}]^{++}$                 | 96 | $\begin{matrix} \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_8\text{O}]^{++} \\ \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_7\text{DO}]^{++} \\ \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_6\text{D}_2\text{O}]^{++} \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 96 \\ 97 \\ 98 \end{matrix}$ |
| $[\text{C}_6\text{H}_9\text{O}]^+$                    | 97 | $\begin{matrix} \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_8\text{DO}]^+ \\ \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_7\text{D}_2\text{O}]^+ \end{matrix}$                                                          | $\begin{matrix} 98 \\ 99 \end{matrix}$       |
| $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}]^{++}$              | 98 | $\rightarrow [\text{C}_6\text{H}_8\text{D}_2\text{O}]^{++}$                                                                                                                                    | 100                                          |

TABLEAU III

Composition des ions présents dans la zone m/z 95 à m/z 99 pour les composés 1 et 3 à 6

| Ions présents dans les spectres des composés 1a et 1b |    | Ions présents dans les spectres des composés 3 à 6                                                                                |                                        |
|-------------------------------------------------------|----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| $[\text{CH}_3\text{PSOH}]^+$                          | 95 | $\begin{matrix} \rightarrow [\text{CH}_3\text{PSOH}]^+ \\ \rightarrow [\text{CH}_3\text{PSOD}]^+ \end{matrix}$                    | $\begin{matrix} 95 \\ 96 \end{matrix}$ |
| $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}]^+$                    | 95 | $\begin{matrix} \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_7\text{O}]^+ \\ \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_6\text{DO}]^+ \end{matrix}$       | $\begin{matrix} 95 \\ 96 \end{matrix}$ |
| $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}]^{++}$                 | 96 | $\begin{matrix} \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_8\text{O}]^{++} \\ \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_7\text{DO}]^{++} \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 96 \\ 97 \end{matrix}$ |
| $[\text{C}_6\text{H}_9\text{O}]^+$                    | 97 | $\begin{matrix} \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_9\text{O}]^+ \\ \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_8\text{DO}]^+ \end{matrix}$       | $\begin{matrix} 97 \\ 98 \end{matrix}$ |
| $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}]^{++}$              | 98 | $\rightarrow [\text{C}_6\text{H}_9\text{DO}]^{++}$                                                                                | 99                                     |

différer  $\Delta$  de masse entre celle d'un atome de deutérium et la somme de celles de deux atomes d'hydrogène (0.001547 u.m.) nécessite une résolution élevée ( $R \approx 63000$  pour m/z 97) pour connaître la contribution de chaque ion à un pic de rapport m/z donné du spectre à basse résolution. Comme Murai et Kainosho<sup>2</sup> et Zielinska et Stec,<sup>3</sup> nous avons été amenés à négliger les effets isotopiques lors des fragmentations conduisant à ces ions pour obtenir une estimation de leur composition isotopique. Il est en effet raisonnable de penser que de tels effets sont largement minimisés à 70 eV. La comparaison (Tableau IV) des résultats obtenus pour les composés 4a et 4b par mesure en haute résolution et par la méthode de calcul décrite ci-dessous semble justifier l'emploi de cette dernière.

TABLEAU IV

Pourcentages de participation des atomes d'hydrogène en  $\beta$  et  $\gamma$  du phosphore lors des réarrangements à un et deux hydrogènes

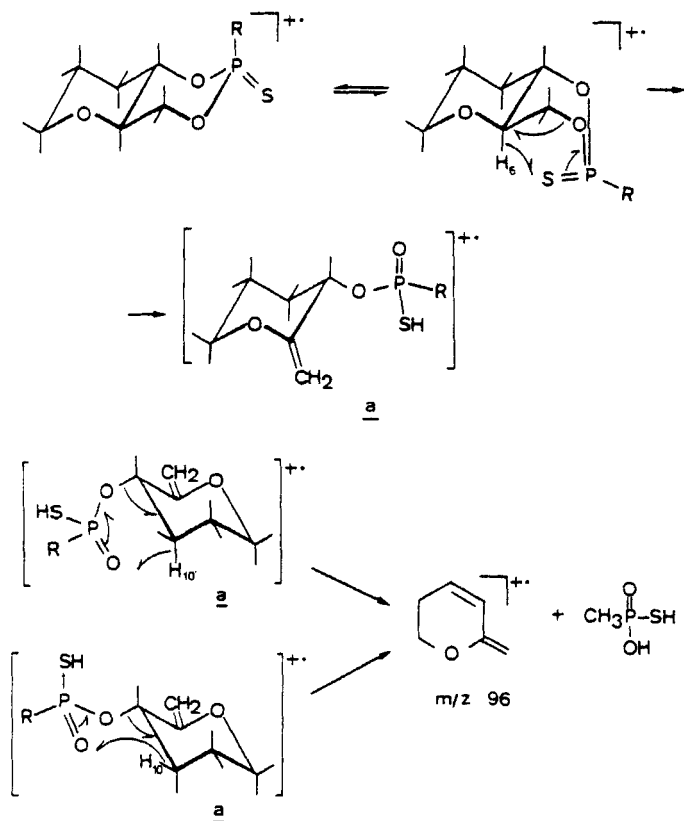
| Hydrogène                        | Réarrangement à 1H |          | Réarrangement à 2H |                             |
|----------------------------------|--------------------|----------|--------------------|-----------------------------|
|                                  | a                  | b        | a                  | b                           |
| H <sub>5</sub> , H <sub>5'</sub> | 53.5               | 38.5     | 11 à 5<br>0 à 6    | 9 à 6 (D + H)<br>0 à 3 (2D) |
| H <sub>6</sub>                   | 11.5 (10)*         | 7.5 (17) | 17 (16)            | 83 (84)                     |
| H <sub>1</sub>                   | 39.5               | 3        | 81                 | 7                           |
| H <sub>10</sub>                  | 2                  | 8        | 32                 | 31                          |
| H <sub>10'</sub>                 | 3                  | 13       | 31                 | 36                          |

\*Valeurs obtenues par mesure en haute résolution ( $\approx 50\,000$ ).

Le Tableau IV résume les valeurs des pourcentages de participation des atomes d'hydrogène en  $\beta$  et  $\gamma$  du phosphore dans les fragmentations du squelette trioxa-2,4,7 bicyclo (4,4,0) décane au niveau des liaisons C<sub>(1)</sub>—O<sub>(2)</sub> et C<sub>(5)</sub>—O<sub>(4)</sub> avec réarrangement à un ou deux atomes d'hydrogène.

Dans le cas du réarrangement à un hydrogène, la somme des pourcentages de participation pour chacun des isomères montre que les atomes d'hydrogène situés sur les carbones 8 et 9 du système bicyclique ne sont pas transférés. Les résultats de la deutériation montrent que ce sont essentiellement les atomes d'hydrogène situés sur les carbones en  $\beta$  du phosphore (H<sub>1</sub>, H<sub>5</sub> et H<sub>5'</sub>) qui participent à ce réarrangement avec toutefois une stéréospécificité moins grande pour l'isomère b.

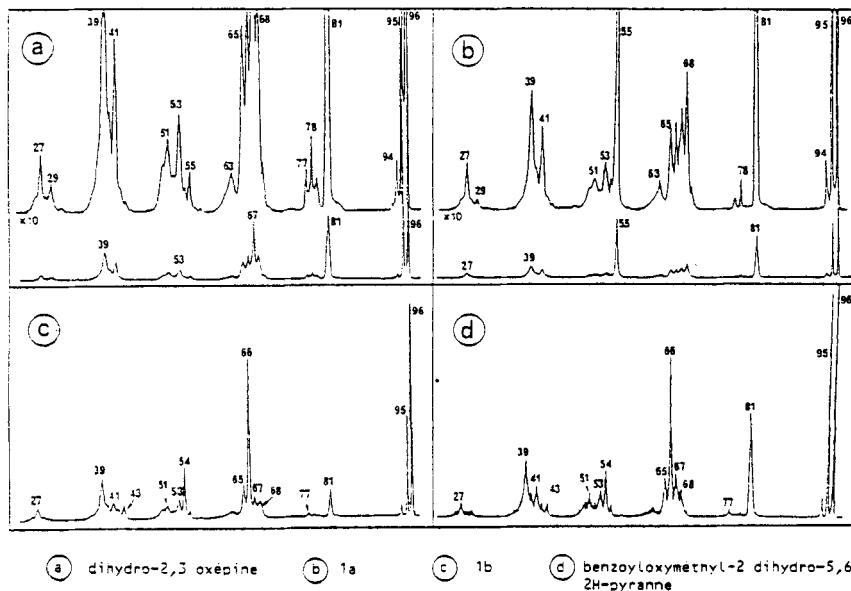
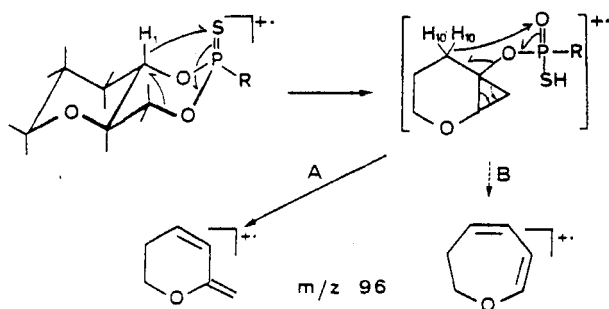
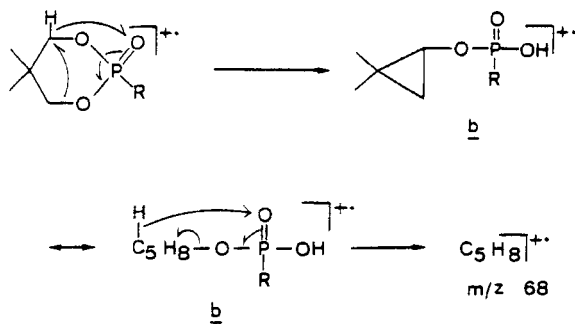
En ce qui concerne la coupure avec réarrangement à deux hydrogènes la somme des valeurs (172% pour l'isomère a et 167% pour l'isomère b au lieu de 200%) n'exclut pas la participation des atomes d'hydrogène situés sur les carbones 8 et 9 en l'absence d'effets isotopiques qui modifieraient de manière non mesurable la proportion des ions dans la zone m/z 95 à m/z 100 pour les dérivés deutériés. Des réarrangements avec participation d'atomes d'hydrogène éloignés du site d'ionisation ont été observés par Tashma *et al.*<sup>4</sup> lors de la fragmentation de méthylphosphonothionate de O-éthyle et de S-alkyle. Ces auteurs ont ainsi montré que les atomes d'hydrogène de la chaîne S-alkyle en  $\delta$  et  $\epsilon$  de l'atome de phosphore peuvent être impliqués dans des réarrangements à deux hydrogènes. Les valeurs des pourcentages de participation mesurées pour les hydrogènes H<sub>6</sub>, H<sub>10</sub> et H<sub>10'</sub> de l'isomère b sont en faveur d'un mécanisme de fragmentation impliquant un réarrangement préférentiel des atomes en  $\gamma$  de l'atome de phosphore selon un double réarrangement de MacLafferty. La participation presque totale de H<sub>6</sub> montre que cet hydrogène est transféré dans la première étape qui aboutit à un intermédiaire monocyclique a qui peut subir un deuxième réarrangement mettant en jeu soit H<sub>10</sub> soit H<sub>10'</sub> (Schéma 2). Au stade de cet intermédiaire nous pouvons imaginer que celui-ci adopte une conformation telle qu'une migration des hydrogènes situés sur les carbones 8 et 9 devient possible expliquant ainsi les résultats cités plus haut. La possibilité d'un tel double réarrangement de MacLafferty privilégié pour l'isomère b explique l'abondance relative élevée de cet ion à m/z 96 pour tous les composés possédant une telle configuration au niveau du phosphore.<sup>1</sup>



SCHEMA 2

Pour l'isomère **a** on remarque que si les atomes d'hydrogène  $H_{10}$  et  $H_{10'}$  sont impliqués de manière sensiblement égale, comme dans le cas de l'isomère **b**, c'est maintenant  $H_1$  qui participe de manière prépondérante à ce réarrangement. Nous pouvons d'autre part noter la forte différence des pourcentages de participation de  $H_1$  et de  $H_5$  ou  $H_5'$ , qui occupent pourtant la même disposition relative en  $\beta$  du phosphore. Ceci peut s'expliquer par le fait que la migration de  $H_1$  conduit à un radical tertiaire alors que celle de  $H_5$  ou  $H_5'$ , donnerait un radical secondaire. Ce fait a aussi été observé par Tashma *et al.*<sup>4</sup> lorsque la chaîne S-alkyle est ramifiée. L'intensité relative de l'ion  $m/z$  96 des isomères **a** à liaison  $P=S$  axiale indique toutefois que ce réarrangement à deux hydrogènes est moins aisé que celui envisagé plus haut pour l'isomère **b**. Le mécanisme proposé par Francis *et al.*<sup>5</sup> pour la formation de l'ion  $[C_5H_8]^+$  à  $m/z$  68 à partir des R-2 diméthyl-5,5 dioxo-1,3 oxo-2 phosphorinanes-2 (Schéma 3) peut expliquer la migration préférentielle de  $H_1$  vers l'atome de soufre de la liaison  $P=S$  axiale pour donner un radical tertiaire qui évoluerait ensuite avec migration préférentielle d'un atome d'hydrogène en  $\gamma$  de l'atome de phosphore pour donner l'ion  $[C_6H_8O]^+$  à  $m/z$  96 (Schéma 4).

Néanmoins, l'étude des spectres "CID/MIKE" des ions  $[C_6H_8O]^+$  issus de chacun des isomères **1a** et **1b** (Schéma 5) est en faveur de structures différentes pour



**SCHÉMA 5** Spectres "CID/MIKE" de l'ion  $[C_6H_8O]^+$  ( $m/z$  96).

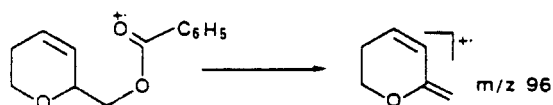


SCHÉMA 6

ces ions. Si nous pouvons attribuer avec une certaine sûreté la structure de l'ion  $[C_6H_8O]^{++}$  issu de l'isomère **b** par comparaison des spectres "CID/MIKE" de ce dernier et de l'ion  $[C_6H_8O]^{++}$  issu du benzoyloxyméthyl-2 dihydro-5,6 2H-pyranne par un simple réarrangement de MacLafferty (Schéma 6), il n'en est pas de même pour l'isomère **a**.

Une deuxième voie B (Schéma 4) conduisant à l'ion  $m/z$  96 peut faire intervenir une extension de cycle à partir de l'intermédiaire **i** pour conduire à une structure du type dihydro-2,3 oxépine. Un tel réarrangement oxanorcarane-dihydrooxépine se produit thermiquement lors de la distillation en présence de quinoléine du chloro-7 oxa-2 norcarane endo<sup>6</sup> (Schéma 7). Une telle structure pourrait expliquer la participation des hydrogènes  $H_1$  et  $H_{10}$ ,  $H_{10'}$  au réarrangement à deux hydrogènes.

Nous avons donc comparé les spectres "CID/MIKE" de l'ion  $m/z$  96 issu de l'isomère **1a** au spectre "CID/MIKE" de l'ion moléculaire de la dihydro-2,3 oxépine (Schéma 5). Ces spectres présentent de grandes similitudes bien qu'ils diffèrent par l'intensité relative de certains pics, notamment à  $m/z$  55 et  $m/z$  67. Il faut noter d'autre part que le spectre "CID/MIKE" de cet ion  $[C_6H_8O]^{++}$  met en évidence la perte d'un groupe méthyle pour donner l'ion à  $m/z$  81. Une telle perte implique un réarrangement du squelette avec expulsion du radical méthyle. Il est possible que la structure du type dihydrooxépine puisse se réarranger pour donner une structure linéaire hexadiénal en équilibre avec une forme 2H-pyrannique. Ce dernier équilibre a en effet été observé pour des 2H-pyrannes substitués qui s'isomérisent en diénones correspondantes<sup>7</sup> (Schéma 8). On pourrait expliquer par de telles structures isomères

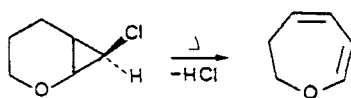


SCHÉMA 7

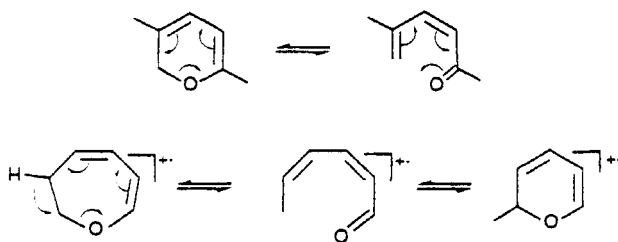


SCHÉMA 8

la formation de l'ion à  $m/z$  81 par perte du groupe méthyle et celle de l'ion  $m/z$  55 par perte du groupe  $C_3H_5$ .

L'examen du spectre "CID/MIKE" de l'ion  $[C_6H_8O]^+$  issu de l'isomère **a** semble donc montrer qu'on ne peut lui attribuer une structure unique rendant compte de la stéréospécificité de la migration des atomes d'hydrogène. Le spectre "CID/MIKE" observé serait alors la superposition des différents spectres "CID/MIKE" correspondant à chacune des structures isomères. Il n'est dans ce cas pas possible de dire si le mécanisme de décomposition de l'ion moléculaire conduit directement ou indirectement (après isomérisation) à ces différentes structures.

## PARTIE EXPERIMENTALE

**Enregistrement des spectres de masse.** Les spectres de masse à 70 eV des composés étudiés ont été enregistrés avec un appareil Varian MAT CH5, la température de source étant  $< 140^\circ\text{C}$ . Les spectres "CID/MIKE" ont été enregistrés sur un appareil VG ZAB 2F ou ZAB HF (70 eV, introduction directe, température de source  $170^\circ\text{C}$ ).

**Synthèse du benzyloxyméthyl-2 dihydro-5,6 2H-pyranne (Schéma 9).** On laisse sous agitation à  $60^\circ\text{C}$  pendant une semaine une solution de 1.5 g (20 mmoles) de benzoate de sodium et de 1.5 g (3.4 mmoles) du ditosylate de l'hydroxy-3 hydroxyméthyl-2 tétrahydropyranne dans 5  $\text{cm}^3$  d'HMPT. Le mélange réactionnel est repris avec 150  $\text{cm}^3$  d'eau et extrait à l'éther. Après séchage et concentration, on obtient un résidu visqueux (450 mg) qui est chromatographié sur silice. On isole entre autres produits le benzyloxyméthyl-2 dihydro-5,6 2H-pyranne. RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.4-8 (H aromatiques) 5.9 (m, 1 H,  $H_5$ ,  $J$  ( $H_4H_5$ ) = 12 Hz) 5.6 (m, 1 H,  $H_4$ ) 4.4 (m, 3 H,  $H_6$ ,  $\text{CH}_2$ ) 4.0 (m, 1 H,  $H_{2eq}$ ) 3.7 (m, 1 H,  $H_{2ax}$ ) 2.1 (m, 2 H,  $H_3$ ,  $H_3'$ ); SM (70 eV) 105 (86)  $[C_6H_5\text{CO}]^+$  96 (100)  $[C_6H_8O]^+$ , 83 (98), 77 (36), 66 (7), 55 (16), 51 (14), 40 (43).

**Dideutério-5,5 méthyl-3 thiono-3 trioxa-2,4,7 phospha-3 bicyclo (4,4,0) décane (1RS, 3RS, 6SR) 2a et (1RS, 3SR, 6SR) 2b.** La réduction du carbéthoxy-6 dihydro-3,4, 2H-pyranne **7** par  $\text{LiAlD}_4$  conduit au [(dideutério-1',1') hydroxyméthyl]-6 dihydro-3,4 2H-pyranne **8** ( $\nu(\text{C}-\text{D})$  2080, 2100, 2120, 2200  $\text{cm}^{-1}$ ), qui par hydroboration oxydation donne le diol dideutéié **9** ( $\nu(\text{C}-\text{D})$  2100, 2120  $\text{cm}^{-1}$ ). Les esters **2** (%D  $\geq 98\%$ ) sont préparés de la même manière que **1**<sup>8</sup> (Schéma 10).

**Deutério-1 méthyl-3 thiono-3 trioxa-2,4,7 phospha-3 bicyclo (4,4,0) décane (1RS, 3RS, 6SR) 3a et (1RS, 3SR, 6SR) 3b (Schéma 11).** La benzylation de l'hydroxyméthyl-2 dihydro-3,4 2H-pyranne **10** donne le dérivé **11**. L'hydroboration-oxydation de ce dernier conduit à l'hydroxy-3 benzyloxyméthyl-2 tétrahydropyranne **12** qui est oxydé en benzyloxyméthyl-2 tétrahydropyranone-3 **13** par le bichromate de sodium. La réduction de cette cétone par  $\text{LiAlD}_4$  donne le mélange d'alcool **14**. La débénylation par hydrogénolyse sur charbon palladié à pression atmosphérique conduit aux deutério-3 hydroxy-3 hy-

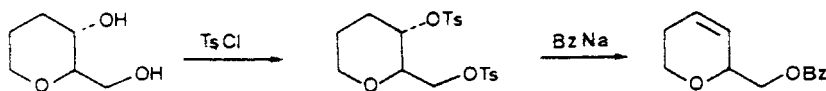


SCHÉMA 9

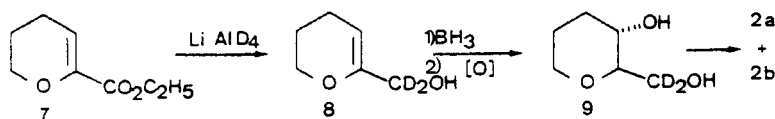
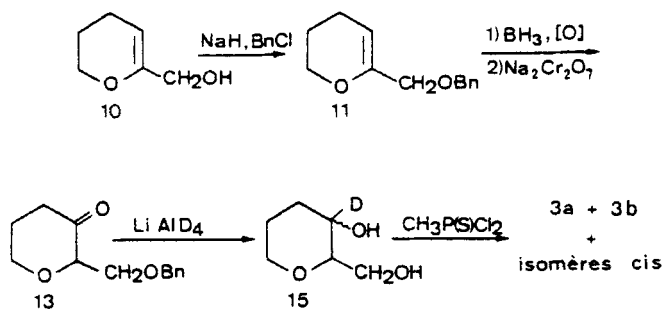


SCHÉMA 10



SCHEMA 11

droxyméthyl-2 tétrahydropyranes **15** qui sont condensés avec  $\text{CH}_3\text{PSCl}_2$ . La séparation des composés attendus **3a** et **3b** est effectuée en CLHP.

Benzyloxyméthyl-2 dihydro-3,4 2H-pyranne **11**: Après agitation à froid durant 30 mn de 1.2 g (44 mmoles) de NaH (lavé à l'éther anhydre) dans 30  $\text{cm}^3$  de DMSO, on ajoute goutte à goutte 5 g (44 mmoles) d'alcool **10** puis 5.55 g (44 mmoles) de chlorure de benzyle. On laisse sous agitation pendant 12 h à température ambiante. La solution est versée dans 100  $\text{cm}^3$  d'eau glacée et extraite à l'hexane. Après séchage sur sulfate de sodium et évaporation on obtient un résidu liquide qui est distillé sous pression réduite. On obtient 5.13 g (Rdt = 57.2%) de **11**. Eb, 135–138°C, Anal. calc. pour  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$ : C, 76.43; H, 7.89; Trouvé: C, 76.34; H, 7.84; IR (film) 1670  $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{C}=\text{C})$ ; RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.4 (m, 5 H, H aromatiques), 4.73 (t, 1 H,  $\text{H}_5$ ,  $J(\text{H}_5\text{H}_4) = 3.7$  Hz), 4.55 (s, 2 H, H benzyliques) 3.97 (m, 2 H,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_3$ ), 3.87 (s, 2 H,  $\text{CH}_2\text{—O—Bn}$ ) 1.6–2.2 (m, 4 H,  $\text{H}_3$ ,  $\text{H}_3'$ ,  $\text{H}_4$ ,  $\text{H}_4'$ ); SM (70 eV) 204 (1.7)  $[\text{M}]^{++}$ , 107 (5.4)  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}]^+$ , 99 (10), 98 (100)  $[\text{M—C}_6\text{H}_5\text{CHO}]^{++}$ , 91 (45.3)  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2]^+$ , 83 (16)  $[\text{C}_5\text{H}_7\text{O}]^+$ , 79 (10), 77 (9)  $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$ , 71 (10)  $[\text{C}_4\text{H}_7\text{O}]^+$ , 65 (13), 55 (16), 43 (17), 41 (14), 40 (16), 39 (10).

Hydroxy-3 benzyloxyméthyl-2 tétrahydropyranne **12**: L'hydroboration-oxydation de **11** est réalisée selon Zweifel et Plamondon<sup>9</sup> (Rdt = 82%). Eb<sub>1</sub> = 160°C; Analyse calc. pour  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$ : C, 70.24; H, 8.16; Trouvé: C, 70.42; H, 8.09; RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.35 (m, 5 H, H aromatiques) 4.58 (s, 2 H, H benzyliques) 3.1–4.1 (m, 7 H,  $\text{CH}_2\text{—OBn}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_3$ ,  $\text{H}_6$ ,  $\text{H}_6'$ , OH) 1.1–1.9 (m, 4 H,  $\text{H}_3$ ,  $\text{H}_3'$ ,  $\text{H}_4$ ,  $\text{H}_4'$ ); SM (70 eV) 222 (23)  $[\text{M}]^{++}$ , 121 (26.5)  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCH}_2]^+$ , 114 (15), 108 (33)  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}]^{++}$ , 107 (39)  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}]^+$ , 106 (18), 105 (41), 101 (28)  $[\text{M—C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCH}_2]^+$ , 98 (18), 92 (43), 91 (100)  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2]^+$ , 79 (33), 77 (49), 71 (97)  $[\text{C}_4\text{H}_7\text{O}]^+$ , 65 (17), 51 (20), 43 (30), 41 (16), 39 (16).

Benzyloxyméthyl-2 tétrahydropyranone-3 **13**: A une solution de 1.44 g (6.5 mmoles) de **12** dans 10  $\text{cm}^3$  d'acétone, on ajoute goutte à goutte le réactif de Jones jusqu'à persistance de la coloration brune. On reprend alors avec 100  $\text{cm}^3$  d'éther. La phase étherée est lavée au bicarbonate de sodium puis séchée sur sulfate de sodium. Après évaporation, on obtient un résidu visqueux (0.87 g; Rdt = 60%) (IR 1720  $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{C}=\text{O})$ ) qui est utilisé brut dans la réaction suivante.

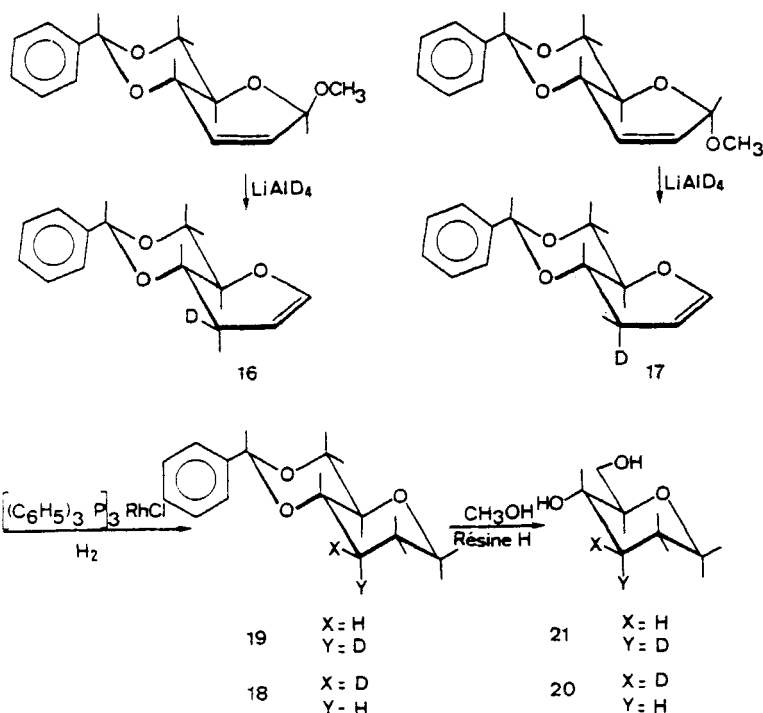
Deutério-1 méthyl-3 thiono-3 trioxa-2,4,7 phospha-3 bicyclo (4,4,0) décane **3a** et **3b**: La cétone **13** est réduite par  $\text{LiAlD}_4$ . Le composé **14** est débénylé selon H. G. Fletcher Jr.<sup>10</sup> La condensation du produit obtenu avec  $\text{CH}_3\text{PSCl}_2$  conduit à un mélange de quatre diastéréoisomères duquel on isole **3a** et **3b** par CLHP sur colonne de Partisil 10  $\mu$  (phase mobile: hexane, acétone 92/8). Le dosage isotopique sur les pics à  $m/z$  208 et 209 indique un taux de deutérioration  $\geq 95.5\%$ .

Deutério-6 méthyl-3 thiono-3 trioxa-2,4,7 phospha-3 bicyclo (4,4,0) décane (1RS, 3RS, 6SR) **4a** et (1RS, 3SR, 6SR) **4b**. Ils sont préparés comme les composés **1** en remplaçant  $\text{BH}_3$  par  $\text{BD}_3$ .<sup>11</sup> SM (70 eV) 209  $[\text{M}]^{++}$  taux d'incorporation de deutérium  $\geq 98\%$ .

Deutério-10 méthyl-3 thiono-3 trioxa-2,4,7 phospha-3 bicyclo (4,4,0) décane (1S, 3S, 6R, 10R) **5a**, (1S, 3R, 6R, 10R) **5b** et (1S, 3S, 6R, 10S) **6a**, (1S, 3R, 6R, 10S) **6b**. L'identité des configurations relatives des carbones 2 et 3 de l'hydroxyméthyl-2 hydroxy-3 tétrahydropyranne trans et des carbones 4 et 5 du D-glucose (Schéma 12) nous a permis d'utiliser ce dernier comme matière première dans la synthèse des composés deutériés sur le carbone 10 du cycle trioxa-2,4,7 phospha-3 bicyclo (4,4,0) décane. On peut en effet selon Fraser-Reid *et al.*<sup>12</sup> préparer les O-benzylidène-4,6 tridésoxy-1,2,3 deutério-3 D-arabino-hexéno-1 pyranose **16** et O-benzylidène-4,6 tridésoxy-1,2,3 deutério-3 D-ribo-hexéno-1 pyranose **17** à partir du D-glucose. Ceux-ci sont les produits de départ dans la synthèse des esters **5** et **6** (Schéma 13). Lors de l'étape de réduction des hexéno-1 pyranose **16** et **17**, la possibilité d'échange des atomes de deutérium en position allylique sur charbon palladié<sup>13</sup> nous a fait préférer l'emploi du chlorure de tris



SCHEMA 12



SCHEMA 13

(triphenylphosphino) rhodium dont on sait qu'il ne produit pas d'échange d'hydrogène pour de nombreux systèmes éthyléniques.<sup>14</sup> L'examen des spectres de masse et de RMN à 100 MHz des anhydro-1,5 O-benzylidène-4,6 didésoxy-2,3 deutério-3 *D-arabino*-hexitol **18** et anhydro-1,5 O-benzylidène-4,6 didésoxy-2,3 deutério-3 *D-ribo*-hexitol **19** montre que la réduction de la double liaison se produit sans échange de deutérium. Le déblocage des fonctions alcool effectué dans le méthanol en présence de résine Amberlite (H<sup>+</sup>) conduit aux anhydro-1,5 didésoxy-2,3 deutério-3 *D-arabino*-hexitol **20** et anhydro-1,5 didésoxy-2,3 deutério-3 *D-ribo*-hexitol **21**. La condensation de ces diols avec CH<sub>3</sub>PSCl<sub>2</sub> donne les méthylthiophosphonates **5a**, **5b** et **6a**, **6b** respectivement.

Anhydro-1,5 O-benzylidène-4,6 didésoxy-2,3 deutério-3 *D-arabino*-hexitol [deutério-10 phényl-3, trioxa-2,4,7 bicyclo (4,4,0) décane (1S, 3R, 6R, 10R)] **18**. Le mélange de 295 mg (1.35 mmoles) d'énose **16** et de 25 mg (0.027 mmole) de chlorure de tris (triphenylphosphino) rhodium dans 3 cm<sup>3</sup> du mélange benzène-éthanol (1/1) est agité sous hydrogène à pression atmosphérique jusqu'à disparition du produit de départ. Le mélange réactionnel est alors déposé sur une colonne de Florisil et élué à l'éther. Après évaporation, on obtient un résidu cristallisé (250 mg; Rdt = 85%). F = 140–142°C. SM (70 eV) 221 [M]<sup>+</sup>; RMN à 100 MHz (CDCl<sub>3</sub>) 7.24–7.54 (m, 5 H, H aromatiques) 5.57 (s, 1 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—C—H) 4.24 (dd, 1 H, H<sub>6eq</sub>, J (H<sub>6eq</sub>H<sub>6ax</sub>) = 10 Hz, J (H<sub>6eq</sub>H<sub>5</sub>) = 4.5 Hz) 3.95 (m, 1 H, H<sub>1eq</sub>) 3.68 (t, 1 H, H<sub>6ox</sub>, J (H<sub>6ax</sub>H<sub>5</sub>) = 10 Hz) 3.50 (m, 2 H, H<sub>1ax</sub>, H<sub>4</sub>) 3.31 (ddd, 1 H, H<sub>5</sub>, J (H<sub>5</sub>H<sub>4</sub>) = 9.1 Hz) 1.5–1.9 (m, 3 H, H<sub>2ax</sub>, H<sub>2eq</sub>, H<sub>3</sub>).

Anhydro-1,5 didésoxy-2,3 deutério-3 D-*arabino*-hexitol [deutério-4 hydroxy-3 hydroxyméthyl-2 tétrahydropyranne (2R, 3S, 4R)] **20**. Le mélange de 150 mg (0.68 mmole) de **18** dans 10 cm<sup>3</sup> de méthanol est porté à reflux en présence de résine Amberlite IR 120 (1g) jusqu'à disparition du produit de départ (C.C.M.). La résine est alors éliminée par filtration. Après évaporation du solvant, on obtient un résidu visqueux (82 mg; Rdt = 91%), IR (film) 3360 cm<sup>-1</sup>  $\nu$ (OH), 2168 cm<sup>-1</sup>  $\nu$ (C—D équatoriale);<sup>15</sup> SM (70 eV) 115 (13) [M—H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 102 (33) [M—CH<sub>2</sub>OH]<sup>+</sup>, 78 (6), 72 (100) [C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>DO]<sup>+</sup>, 58 (10), 56 (11), 45 (45), 44 (41), 43 (27), 42 (13). La comparaison de ce spectre avec celui de l'hydroxy-3 hydroxyméthyl-2 tétrahydropyranne<sup>8</sup> indique un taux de deutérioration  $\geq$  98%.

Anhydro-1,5 O-benzylidène-4,6 didésoxy-2,3 deutério-3 D-*ribo*-hexitol [deutério-10 phényl-3 trioxa-2,4,7 bicyclo (4,4,0) décane (1S, 3R, 6R, 10S)] **19**. Ce composé est préparé comme **18**; F = 134–135°C (hexane); RMN à 100 MHz (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.24–7.54 (m, 5 H, H aromatiques) 5.5 (s, 1 H, PhC-H) 4.24 (dd, 1 H, H<sub>6eq</sub>, J (H<sub>6ax</sub>H<sub>6eq</sub>) = 10 Hz, J (H<sub>6eq</sub>, H<sub>5</sub>) = 4.5 Hz) 3.94 (m, 1 H, H<sub>1eq</sub>) 3.68 (t, 1 H, H<sub>6ax</sub>, J (H<sub>6ax</sub>H<sub>5</sub>) = 10 Hz) 3.50 (m, 2 H, H<sub>4</sub>, H<sub>1ax</sub>) 3.31 (ddd, 1 H, H<sub>5</sub>, J (H<sub>5</sub>H<sub>4</sub>) = 9.1 Hz) 2.1 (m, 1 H, H<sub>3</sub>) 1.5–1.9 (m, 2 H, H<sub>2ax</sub>, H<sub>2eq</sub>); SM (70 eV) 221 [M]<sup>+</sup>.

Anhydro-1,5 didésoxy-2,3 deutério-3 D-*ribo*-hexitol [deutério-4 hydroxy-3 hydroxyméthyl-2 tétrahydropyranne (2R, 3S, 4S)] **21**. Il est préparé comme **20**; IR (film) 3380 cm<sup>-1</sup>  $\nu$ (OH), 2148 cm<sup>-1</sup>  $\nu$ (C—D axiale)<sup>15</sup>; SM(70 eV) 115 (18) [M—H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 102 (42) [M—CH<sub>2</sub>OH]<sup>+</sup>, 78 (7), 72 (100) [C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>DO]<sup>+</sup>, 58 (9), 56 (9), 45 (39), 44 (30), 43 (14), 42 (13.5), 40 (21).

Calcul du pourcentage de participation des atomes d'hydrogène du squelette trioxa-2,4,7 phospho-3 bicyclo (4,4,0) décane aux réarrangements à un et deux hydrogènes. Le Tableau V rassemble les valeurs de la contribution de chacun des ions pour l'ensemble des pics compris entre m/z 95 et m/z 101 pour les composés **1a** et **1b** d'une part et pour les composés dideutérés **2a** et **2b** d'autre part. La calcul des valeurs

TABLEAU V

Porportions des ions dans la zone m/z 95 à m/z 101 pour les composés **1** et pour les composés dideutérés **2**

| m/z | Composition<br>élémentaire<br>des ions                  | A.R.C.*<br>ΣA.R.C. |                | Composition<br>élémentaire<br>des ions                                                      | A.R.C.<br>ΣA.R.C.       |                         | Fragmentation<br>correspondante                                                                                                             |
|-----|---------------------------------------------------------|--------------------|----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|     | composés <b>1</b>                                       | <b>1a</b>          | <b>1b</b>      | composés <b>2</b>                                                                           | <b>2a</b>               | <b>2b</b>               |                                                                                                                                             |
| 95  | CH <sub>3</sub> PSOH<br>C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O | 0.052<br>0.033     | 0.048<br>0.036 | CH <sub>3</sub> PSOH<br>C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O                                     | a } 0.058<br>b }        | a } 0.046<br>b }        | M—C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> D <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>M—CH <sub>3</sub> PSO <sub>2</sub>                                         |
| 96  | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O                         | 0.466              | 0.789          | CH <sub>3</sub> PSOD<br>C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> DO<br>C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O | c }<br>d } 0.029<br>e } | c }<br>d } 0.026<br>e } | M—C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> DO <sub>2</sub><br>M—CH <sub>3</sub> PSO <sub>2</sub> —(2H + D)<br>M—CH <sub>3</sub> PSO <sub>2</sub> —(2D) |
| 97  | C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> O                         | 0.418              | 0.123          | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> D <sub>2</sub> O<br>C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> DO          | f }<br>g }              | f } 0.083<br>g }        | M—CH <sub>3</sub> PSO <sub>2</sub> —3H<br>M—CH <sub>3</sub> PSO <sub>2</sub> —(D + H)                                                       |
| 98  | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O                        | 0.008              | 0.004          | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> D <sub>2</sub> O<br>C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> DO          | h }<br>i }              | h } 0.766<br>i }        | M—CH <sub>3</sub> PSO <sub>2</sub> —2H<br>M—CH <sub>3</sub> PSO <sub>2</sub> —D                                                             |
| 99  | X**                                                     | 0.023              |                | C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> D <sub>2</sub> O<br>X                                         | j }<br>l }              | j } 0.075<br>l }        | M—CH <sub>3</sub> PSO <sub>2</sub> —H                                                                                                       |
| 100 |                                                         |                    |                | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> D <sub>2</sub> O<br>X + D                                     | k }<br>m }              | k } 0.004<br>m }        | M—CH <sub>3</sub> PSO <sub>2</sub>                                                                                                          |
| 101 |                                                         |                    |                | X + 2D                                                                                      | n                       | 0.016                   |                                                                                                                                             |

\*Abondance relative corrigée pour le <sup>13</sup>C.

\*\*Ion d'intensité relative faible dont la composition élémentaire n'a pas été déterminée.

TABLEAU VI  
Proportions des ions dans la zone m/z 95 à m/z 98 pour les composés 1 et pour les composés monodéutériés 3 à 6

| Composition<br>élémentaire<br>des ions |                                                         | A.R.C.*<br>ΣA.R.C. |       | Composition élémentaire<br>des ions                                                         |             | A.R.C.<br>ΣA.R.C. |       |       |       |       |       |       | Fragmentation<br>correspondante |                                                                                                                            |
|----------------------------------------|---------------------------------------------------------|--------------------|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| m/z                                    | Composés 1                                              | 1a                 | 1b    | Composés 3 à 6                                                                              |             | 3a                | 3b    | 4a    | 4b    | 5a    | 5b    | 6a    | 6b                              |                                                                                                                            |
| 95                                     | CH <sub>3</sub> PSOH<br>C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O | 0.087              | 0.084 | CH <sub>3</sub> PSOH<br>C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O                                     | a<br>b      | 0.067             | 0.055 | 0.074 | 0.054 | 0.075 | 0.047 | 0.072 | 0.053                           | M—C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> DO <sub>2</sub><br>M—CH <sub>3</sub> PSO <sub>2</sub> —(D + 2H)                            |
|                                        |                                                         |                    |       |                                                                                             |             |                   |       |       |       |       |       |       |                                 |                                                                                                                            |
| 96                                     | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O                         | 0.482              | 0.793 | CH <sub>3</sub> PSOD<br>C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> DO<br>C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O | c<br>d<br>e | 0.410             | 0.087 | 0.095 | 0.686 | 0.165 | 0.324 | 0.164 | 0.274                           | M—C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> O<br>M—CH <sub>3</sub> PSO <sub>2</sub> —3H<br>M—CH <sub>3</sub> PSO <sub>2</sub> —(H + D) |
|                                        |                                                         |                    |       |                                                                                             |             |                   |       |       |       |       |       |       |                                 |                                                                                                                            |
|                                        |                                                         |                    |       |                                                                                             |             |                   |       |       |       |       |       |       |                                 |                                                                                                                            |
| 97                                     | C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> O                         | 0.431              | 0.123 | C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> O<br>C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> DO                         | f<br>g      | 0.260             | 0.763 | 0.446 | 0.145 | 0.338 | 0.522 | 0.346 | 0.559                           | M—CH <sub>3</sub> PSO <sub>2</sub> —D<br>M—CH <sub>3</sub> PSO <sub>2</sub> —2H                                            |
|                                        |                                                         |                    |       |                                                                                             |             |                   |       |       |       |       |       |       |                                 |                                                                                                                            |
| 98                                     | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O                        |                    |       | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> DO                                                            | h           | 0.263             | 0.095 | 0.385 | 0.114 | 0.422 | 0.107 | 0.418 | 0.114                           | M—CH <sub>3</sub> PSO <sub>2</sub> —H                                                                                      |

\* Abondance relative corrigée pour le <sup>13</sup>C.

de e, g, h, i et j qui représentent les contributions individuelles des ions issus des réarrangements à un et deux hydrogènes à l'abondance des pics à m/z 96, 97, 98 et 99 permettent de trouver les proportions de transfert d'hydrogène ou de deutérium pour les composés **2a** et **2b**.

Composé à liaison P=S axiale **2a**: Puisque l'ion  $[C_6H_{10}O]^{++}$  est intégralement déplacé de deux unités de masse pour donner l'ion  $[C_6H_8D_2O]^{++}$ , nous connaissons  $k = 0.008$ . Nous pouvons en déduire  $m = 0.016 - 0.008$  et  $(m + n) = 0.016 + 0.008 = 0.024$ . D'autre part,  $(l + m + n) = 0.024$ , donc  $l \approx 0$ . De ce fait  $j = 0.195$ .  $(j + i)$  représente la somme des ions issus de l'ion moléculaire par perte du fragment  $CH_3PSO_2 + (1H)$  ou  $(1D)$ , nous pouvons calculer i et h:

$$i = 0.418 - 0.195 = 0.223; h = 0.637 - i = 0.414.$$

Nous devons en outre déterminer les valeurs de e et g.  $(e + g + h) = 0.466$  représente la somme des ions provenant de l'ion moléculaire après perte du fragment  $CH_3PSO_2 + (2H)$  ou  $(1H + 1D)$  ou  $(2D)$ . On en tire donc:  $(e + g) = 0.052$  (1)

Nous pouvons en outre écrire les égalités suivantes:

$$(g + f) = 0.050 \quad (2) \quad (a + c) = 0.052 \quad (4)$$

$$(a + b) = 0.058 \quad (3) \quad (b + d + f) = 0.033 \quad (5)$$

A l'aide de ces équations, nous pouvons connaître les valeurs limites de e et g. En effet, de (3) - (4) on tire  $(b - c) = 0.006$  ou  $b \geq 0.006$ . Ce qui entraîne  $(d + f) \leq 0.027$  ou encore  $f \leq 0.027$ . De (2) on tire  $0.05 \geq g \geq 0.023$ . De (1) - (2) on tire  $0.002 < e \leq 0.029$ .

Composé à liaison P=S équatoriale **2b**: l'ion  $[C_6H_{10}O]^{++}$  à m/z 98 étant intégralement transféré à m/z 100  $[C_6H_8D_2O]^{++}$ , on en déduit  $j = 0.075$ . Or  $(i + j)$  représente la somme des ions issus de l'ion moléculaire après la perte du fragment  $CH_3PSO_2 + (1H)$  ou  $(1D)$ , donc:  $i = 0.123 - 0.075 = 0.048$  et  $h = 0.718$ .  $(e + g + h)$  représente la somme des ions provenant de l'ion moléculaire avec perte du fragment  $CH_3PSO_2 + (2H)$  ou  $(1H + 1D)$  ou  $(2D)$  donc:  $(e + g + h) = 0.789$ . On en tire:  $(e + g) = 0.071$  (1). On a d'autre part:

$$(g + f) = 0.083 \quad (2) \quad (c + d + e) = 0.026 \quad (4)$$

$$(a + b) = 0.046 \quad (3) \quad (a + c) = 0.048 \quad (5)$$

De (5) - (3) on déduit  $c \geq 0.002$  ce qui entraîne  $(d + e) \leq 0.024$  ou  $e \leq 0.024$ . De (1) on tire  $g \geq 0.047$  et de (2) - (1),  $(f - e) = 0.012$  ou  $f \geq 0.012$ . De (2) on déduit  $g \leq 0.071$ . Les valeurs limites de e et g sont donc:

$$0 \leq e \leq 0.024; \quad 0.047 \leq g \leq 0.071$$

Composé à liaison P=S axiale **3a-6a**: Puisque l'ion m/z 98  $[C_6H_{10}O]^{++}$  dans les spectres de **1a** et **1b** est nécessairement intégralement transféré à m/z = 99  $[C_6H_9DO]^{++}$  après monodeutériation, nous pouvons considérer seulement la somme des ions m/z 95, 96 et 97 pour **1** et m/z 95, 96, 97 et 98 pour les composés **3** à **6** dans le calcul du pourcentage de participation des atomes d'hydrogène du cycle aux réarrangements à un ou deux hydrogènes. Les résultats sont résumés dans les Tableaux VI et VII, les valeurs de e, f, g et h représentant les contributions individuelles des ions issus des réarrangements à un et deux hydrogènes à l'abondance des pics à m/z 96, 97 et 98.

TABLEAU VII

Proportions des ions  $[C_6H_8O]^{++}$  (e),  $[C_6H_9O]^{++}$  (f),  $[C_6H_7DO]^{++}$  (g)  
et  $[C_6H_8DO]^{++}$  (h) pour les composés **3** à **6** dans la zone m/z 95 à m/z 98

|   | 3a    | 3b    | 4a    | 4b    | 5a    | 5b    | 6a    | 6b    |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| e | 0.389 | 0.058 | 0.082 | 0.656 | 0.153 | 0.243 | 0.149 | 0.287 |
| f | 0.168 | 0.028 | 0.046 | 0.009 | 0.009 | 0.010 | 0.013 | 0.016 |
| g | 0.092 | 0.735 | 0.400 | 0.136 | 0.329 | 0.549 | 0.333 | 0.506 |
| h | 0.263 | 0.095 | 0.385 | 0.114 | 0.422 | 0.114 | 0.418 | 0.107 |

## REFERENCES

1. D. Bouchu, Partie I, communication précédente.
2. A. Murai et M. Kainosho, *Org. Mass Spectrometry*, **11**, 175 (1976).
3. B. Zielinska et W. J. Stec, *Org. Mass Spectrometry*, **13**, 65 (1978).
4. Z. Tashma, J. Katzhendler et J. Deutsch, *Org. Mass Spectrometry*, **7**, 955 (1973).
5. G. W. Francis, K. Tjessem, A. Dale et T. Gramstad, *Acta Chem. Scand.*, **B30**, 31 (1976).
6. T. Ando, H. Yamanaka et W. Funasaka, *Tetrahedron Letters*, 2587 (1967).
7. (a) P. Lhoste, M. Moreau et J. Dreux, *Tetrahedron*, communication soumise pour publication; (b) J. Grotemeyer et H. F. Grützmacher, *J. Mass Spectrometry Ion Phys.*, **47**, 399 (1983).
8. D. Bouchu et J. Dreux, *Phosphorus and Sulfur*, **13**, 25 (1982).
9. G. Zweifel et J. Plamondon, *J. Org. Chem.*, **35**, 898 (1970).
10. H. G. Fletcher Jr., *Methods in Carbohydrate Chemistry*, R. L. Whistler et M. L. Wolfrom Ed., N.Y., **2**, 386 (1963).
11. G. Zweifel et H. Arzoumanian, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 291 (1967).
12. B. Fraser-Reid, S. Y. K. Tam et B. Radatus, *Canad. J. Chem.*, **53**, 2005 (1975).
13. A. F. Thomas, *Deuterium Labeling in Organic Chemistry*, Appleton Century Crofts, New-York (1971).
14. (a) J. R. Morandi et H. B. Jensen, *J. Org. Chem.*, **34**, 1889 (1969); (b) W. Voelter et C. Djerassi, *Chem. Ber.*, **101**, 58 (1968); (c) J. G. Atkinson et M. O. Luke, *Canad. J. Chem.*, **48**, 3580 (1970); (d) G. V. Smith et R. J. Shuford, *Tetrahedron Letters*, 525 (1970); (e) A. S. Hussey et Y. Takenchi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 672 (1969).
15. E. J. Corey, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 5036 (1956).