

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### REACTIVITE DE L'ACID O,O'-DIISOPROPYLDITHIOPHOSPHORIQUE SUR DES ALCYNES VRAIS SULFURES

V. Dodin-carnot<sup>a</sup>; M. Curci<sup>a</sup>; J. C. Wilhelm<sup>a</sup>; J. L. Mieloszynski<sup>a</sup>; D. Paquer<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie Organique, Université de Metz, Metz, France

**To cite this Article** Dodin-carnot, V. , Curci, M. , Wilhelm, J. C. , Mieloszynski, J. L. and Paquer, D.(1995) 'REACTIVITE DE L'ACID O,O'-DIISOPROPYLDITHIOPHOSPHORIQUE SUR DES ALCYNES VRAIS SULFURES', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 107: 1, 219 — 226

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509508027937

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426509508027937>

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.

## REACTIVITE DE L'ACIDE O,O'-DIISOPROPYLDITHIOPHOSPHORIQUE SUR DES ALCYNES VRAIS SULFURES

V. DODIN-CARNOT, M. CURCI, J. C. WILHELM,  
J. L. MIELOSZYNSKI et D. PAQUER

*Laboratoire de Chimie Organique, Université de Metz, Ile du Saulcy,  
57 045 Metz, France*

*(Received June 22, 1995; in final form July 27, 1995)*

Reactivity of O,O'-diisopropyldithiophosphoric acid towards sulfurated monosubstituted alkynes. The reactivity of sulfurated monosubstituted alkynes with O,O'-diisopropyldithiophosphoric acid has been investigated, by three different methods (MeCN, Triton B, AIBN). Two types of alkenes were isolated. The selectivity of this reaction was studied.<sup>13</sup>C and <sup>31</sup>P NMR of these new sulfurated alkenes were reported.

**Key words:** O,O'-diisopropyldithiophosphoric acid, alkynes, sulfurated alkenes, <sup>13</sup>C NMR, <sup>31</sup>P NMR.

### INTRODUCTION

De nombreux travaux<sup>1</sup> font mention de la réactivité des acides dithiophosphoriques (ADTP). Les produits en résultant sont largement utilisés en tant qu'additifs pour lubrifiants<sup>2</sup> ou pour leurs applications biologiques.<sup>3</sup>

Nous avons proposé précédemment nos premiers résultats concernant l'addition d'un ADTP sur des alcynes substitués sulfurés.<sup>4</sup> Nous présentons à présent une étude comparable à partir d'alcynes vrais sulfurés.

L'acide que nous avons choisi d'utiliser est l'acide O,O'-diisopropyldithiophosphorique (*i*-PrO)<sub>2</sub>P(S)SH (noté Z-H dans la suite de ce mémoire), obtenu facilement par action du décasulfure de tétraphosphore (P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>) sur l'*iso*-propanol en solution dans le chloroforme.<sup>5</sup>

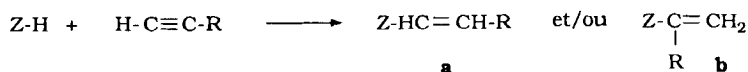
Notre objectif était d'obtenir une réaction régiosélective et éventuellement stéréosélective de l'ADTP sur différents alcynes.

### RESULTATS

Une gamme variée d'alcynes vrais sulfurés a été choisie (Figure 1). Le cas d'un alcyne simple non sulfuré, le hex-1-yne, a été envisagé afin de nous permettre d'évaluer l'influence de l'atome de soufre sur la réactivité des alcynes thiosubstitués.

La réaction peut aboutir théoriquement à deux types d'alcènes (notés a et b).

Du fait de la structure de l'ADTP, nous avons fait réagir ces alcynes en utilisant trois modes opératoires différents, de manière à favoriser soit un mécanisme ionique (électrophile: MeCN, nucléophile: Hydroxyde de N-benzyletriméthyl ammonium (Triton B)), soit un mécanisme radicalaire (Azobisisobutyronitrile (AIBN)).



R		a	b
Bu	<b>1</b>	<b>11a</b>	<b>11b</b>
CH <sub>2</sub> S <i>t</i> -Bu	<b>2</b>	<b>12a</b>	<b>12b</b>
CH <sub>2</sub> S <i>t</i> -Bu	<b>3</b>	<b>13a</b>	<b>13b</b>
CH <sub>2</sub> S-Ph	<b>4</b>	<b>14a</b>	<b>14b</b>
CH <sub>2</sub> S-CH <sub>2</sub> Ph	<b>5</b>	<b>15a</b>	<b>15b</b>
CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> <i>t</i> -Bu	<b>6</b>	<b>16a</b>	<b>16b</b>
CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> <i>t</i> -Bu	<b>7</b>	<b>17a</b>	<b>17b</b>
SPh	<b>8</b>	<b>18a</b>	<b>18b</b>

FIGURE 1

Les résultats montrent que la régiosélectivité est largement fonction des conditions opératoires (Tableau I).

Dans le cas d'une addition électrophile, la sélectivité est plutôt faible (essais **2**, **3**, **5**): nous obtenons un mélange des deux types d'alcènes **a** et **b**. On peut noter toutefois que la présence d'un cycle benzénique sur l'atome de soufre oriente la réaction vers l'isomère de type **b** (essai **4**).

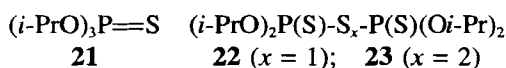
Dans le cas d'une addition radicalaire, la régiosélectivité est beaucoup plus prononcée, de l'ordre de 95% vers l'isomère de type **a**.

Dans le cas d'une addition nucléophile (Triton B), aucun alcène n'est identifié. Afin de modifier l'environnement électronique de la triple liaison, nous avons oxydé l'atome de soufre. Dans ces conditions, l'addition a lieu (essais **6**, **7**). De plus, elle est totalement sélective puisque nous obtenons uniquement l'alcène de type **b**.

Nous avons vérifié dans un dernier temps le rôle joué par l'atome de soufre. Pour cela, nous avons fait réagir l'ADTP sur un alcyne vrai dont le soufre est lié directement à la triple liaison (essai **8**). Dans ce cas, la sélectivité est importante (>95%): nous obtenons l'alcène **a** en présence d'AIBN et inversement l'alcène **b** en présence de MeCN: le soufre joue donc un rôle d'activateur de la triple liaison et facilite ainsi l'addition des ADTP.

Les pourcentages indiqués dans le Tableau I résultent d'analyses par couplage chromatographie gazeuse/spectrométrie de masse. Il faut noter qu'au cours de la chromatographie, il n'y a pas d'isomérisation thermique.

Pour ces analyses, nous disposions de nos composés de départ comme étalons, mais nous ne disposions pas des trois principaux composés secondaires que nous isolions le plus souvent:



Nous avons donc réalisé les synthèses directes de ces produits afin de les utiliser comme étalons pour les mesures en GC/MS.

Les déplacements chimiques en RMN <sup>13</sup>C sont regroupés dans le Tableau II [ $\delta$  en

TABLEAU I  
Résultats expérimentaux observés

Z-H + H-C≡C-R →			Z-HC=CH-R a	et/ou	Z-C=CH <sub>2</sub> R b
Alcyne (Essai)	Alcyne R	Méthode	Alcène Type a	Alcène Type b	Autre°
1	Bu	MeCN	/	/	100%
		Triton B	/	/	100%
		AIBN	70%(E) 30%(Z)	/	/
2	CH <sub>2</sub> Si-Bu	MeCN	27%(E) 21%(Z)	49%	3%
		Triton B	/	/	100%*
		AIBN	55%(E) 45%(Z)	/	/
3	CH <sub>2</sub> St-Bu	MeCN	10%(E) 30%(Z)	47%	13%
		Triton B	/	/	100%*
		AIBN	68%(E) 30%(Z)	/	2%
4	CH <sub>2</sub> S-Ph	MeCN	9%(Z)	75%	16%
		Triton B	/	/	100%*
		AIBN	28%(E) 52%(Z)	4%	16%
5	CH <sub>2</sub> S-CH <sub>2</sub> Ph	MeCN	13%(E) 21%(Z)	48%	18%
		Triton B	/	/	100%*
		AIBN	45%(E) 54%(Z)	/	/
6	CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> <i>i</i> -Bu	Triton B	/	87%	13%
7	CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> <i>i</i> -Bu	MeCN	/	71%	29%
		Triton B	/	44%	56%
		AIBN	75%(E) 25%(Z)	/	/
8	SPh	MeCN	3%	96%	/
		AIBN	31%(E) 61%(Z)	5%	3%

°Autres : nous récupérons soit l'alcyne de départ (\*), soit des produits phosphorés tels que (i-PrO)3P=S, (i-PrO)2P(S)-S<sub>x</sub>-P(S)(O*i*-Pr)2 avec x=1,2.

ppm et *J* en Hz (tous les couplages reportés sont du type *J*<sub>P-H</sub>, ils ne sont pas toujours mesurables avec précision)].

D'une façon générale, on observe (hors couplage) un seul δ pour le CH du groupement *i*-Pr (*J*<sub>PH</sub> = 6,4 à 7,4 Hz), et 2 δ pour le Me du groupement *i*-Pr. Au niveau des carbones éthyléniques, les valeurs des constantes de couplages sont de l'ordre de *J* = 10,4 à 11,4 Hz et de *J* = 3,8 à 5,7 Hz pour les alcènes de type **a**, alors que celles du type **b** varient de 8,1 à 8,9 Hz.

Les deux types d'alcènes **a** et **b** se distinguent facilement l'un de l'autre si l'on considère le δ en RMN <sup>31</sup>P ainsi que le temps de rétention en GC/MS (Tableau III). [conditions opératoires en GC/MS: colonne capillaire SE 30 de 25 mètres; programmation de la température de la colonne: 60°C durant 3 minutes puis 4°C/min jusqu'à 300°C.]

TABLEAU II  
 RMN  $^{13}\text{C}$  des alcènes isolés

N°	Ar C1 Ar C2	Ar C3 Ar C4	C=	C=	Me <i>i</i> -Pr	CH <i>i</i> -Pr	CH <sub>2</sub> S	S-C R	CH R	Me R
11a(E)			135,3 J=10,5	115,7 J=6,7	23,6 23,2	73,4	32,7	30,7	22,0	13,7
11a(Z)			140,5 J=11,4	117,2 J=4,6	23,6 23,2	73,4	32,8	30,7	22,0	13,7
12a(E)			131,0 J=10,4	119,1 J=5,7	23,7 23,3	73,6 J=6,7	39,8	40,2	28,1	22,0
12a(Z)			134,5 J=11,1	120,1 J=3,9	23,7 23,3	73,6 J=6,7	39,8	40,2	28,3	21,9
12b			136,2 J=8,3	124,7 J=8,9	23,7 23,3	73,8 J=7,4	40,3 J=2,9	40,4	28,1	22,0
13a(E)			131,5 J=10,4	119,1 J=5,6	23,7 23,3	73,7 J=6,5	27,3	42,8		30,9
13a(Z)			134,9 J=11,4	119,7 J=4,8	23,7 23,3	73,6 J=6,6	31,2	42,8		30,9
13b			136,9 J=8,1	125,1 J=8,9	23,7 23,3	73,8 J=6,9	36,7 J=2,7	43,2		30,9
14a(E)	134,8	128,5	132,2	120,1	23,7	73,7	36,4			
14a(Z)	129,5	126,0	J=11,1	J=5,2	23,3	J=6,6				
14b	134,7	128,5	132,5	120,8	23,7	73,7	36,8			
	129,6	126,1	J=10,4	J=4,6	23,3	J=6,6				
15a(E)	134,8	129,8	134,9	125,8	23,6	73,8	41,9			
15a(Z)	129,9	126,4	J=8,5	J=8,7	23,3	J=6,4	J=2,2			
15b	137,8	128,4	130,7	119,7	23,7	73,7	34,7	35,8		
	128,8	127,0	J=10,5	J=5,7	23,3	J=6,7				
16b	137,7	128,4	134,4	120,6	23,7	73,7	35,1	35,8		
	128,9	126,9	J=11,4	J=3,8	23,3	J=6,7				
17a(E)	137,5	128,4	135,8	125,0	23,6	73,8	39,0	35,3		
17a(Z)	128,8	126,9	J=8,5	J=8,6	23,3	J=6,9	J=2,8			
17b			133,6	126,7	23,6	74,4	61,9	60,1	23,5	22,7
					23,3					
18a(E)			130,0	120,3	23,7	74,1	47,8	60,2		23,5
18a(Z)			132,0	121,2	23,7	74,1	50,7	60,0		23,5
18b			133,6	124,5	23,6	73,7	53,2	59,1		22,9
			J=9,2	J=9,4	23,4	73,4				
19a(E)	134,0	129,2	133,0	127,2	23,7	73,9				
19a(Z)	129,4	127,5	J=10,5	J=5,7	23,3					
19b	134,5	129,2	133,0	127,2	23,7	73,9				
	129,7	127,5	J=10,5	J=5,7	23,3					
20a(E)	132,5	129,4	135,3	124,0	23,8	74,2				
20a(Z)	133,4	128,7	J=9,4		23,4					
20b	135,3	124,0								

### Remarques

- les sulfones ne sont pas analysables en GC/MS,
- pour tous les essais, on caractérise en RMN  $^{31}\text{P}$  des traces (1 à 4%) de (*i*-PrO)<sub>3</sub>P=S,  $\delta$  = 66,2 ppm.

D'une manière générale, le  $\delta$  en RMN  $^{31}\text{P}$  des alcènes de type **a** est inférieur à celui du type **b**. A l'inverse, le temps de rétention des alcènes **a** est supérieur à celui des alcènes **b**.

La distinction entre les divers composés, se fait également au niveau de la RMN

TABLEAU III  
RMN  $^{31}\text{P}$  et GC/MS des alcènes obtenus  
(Tr = temps de rétention)

N°	$^{31}\text{P}$ (ppm)	Tr (min)	GC/MS (100%)	M $^{++}$
11a(E)	85,4	23,9	83	296
11a(Z)	86,1	24,8	83	296
12a(E)	84,5	35,4	129	342
12a(Z)	85,3	35,4	129	342
12b	85,9	33,9	169	342
13a(E)	84,3	33,9	129	342
13a(Z)	85,0	32,3	129	342
13b	86,6	32,3	169	342
14a(E)	84,1	42,8		362
14a(Z)	84,7	41,0		362
14b	85,4	39,8	169	362
15a(E)	84,6	44,5	91	376
15a(Z)	85,3	43,0	91	376
15b	85,6	42,6	91	376
16b	84,0			
17a(E)	82,9			
17a(Z)	83,8			
17b	86,5			
18a(E)	84,0	39,2	155	348
18a(Z)	83,9	41,0	155	348
18b	84,1	36,4	135	348

$^1\text{H}$  (Tableau III). En effet, les hydrogènes éthyléniques de type **a** se présentent sous la forme d'un multiplet large (forme E:  $J_{\text{HH}} \approx 15$  Hz et  $J_{\text{PH}} \approx 8$  Hz; forme Z:  $J_{\text{HH}} \approx 10$  Hz et  $J_{\text{PH}} \approx 10$  Hz) et inversement sous la forme d'un pseudo-singulet pour ceux du type **b** ( $J_{\text{HH}} \approx 4$  Hz et  $J_{\text{PH}} \approx 1$  Hz).

## DISCUSSION/CONCLUSION

Lors de cette étude, nous avons donc montré que les acides dithiophosphoriques s'additionnent facilement sur différents alcynes comportant un atome de soufre en  $\beta$  de la triple liaison.

Nous isolons, selon les conditions, les alcènes de type **a** ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ) ou de type **b** ( $\text{C}=\text{CH}_2$ ).

Il faut également noter la réactivité parfaitement spécifique de l'alcyne **8** qui comporte un atome de soufre en  $\alpha$  de la triple liaison.

Le mode opératoire favorisant un mécanisme *radicalaire* que nous avons adopté (AIBN) conduit toujours à une très forte régiosélectivité (alcène du type **a**), mais à aucune stéréosélectivité; nous obtenons selon les composés de départ des isomères E et/ou Z.

Le mode opératoire favorisant l'addition *ionique* (addition *électrophile*: MeCN), est moins sélectif mais conduit cependant de façon majoritaire, aux alcènes du type **b**. Dans ce cadre, nous constatons que la présence d'un atome de soufre dans l'alcyne de départ favorise l'addition souhaitée (voir essai **1** avec un alcyne non sulfuré). Cependant ces réactions ioniques conduisent toujours à un pourcentage plus ou moins élevé de dérivés secondaires.

Afin de vérifier que la réaction en solution dans MeCN suivait bien un processus totalement ionique et ne pouvait conduire à des réactions radicalaires partielles, nous avons réalisé les mêmes réactions en présence d'un fort inhibiteur de radicaux: la phénothiazine (PTZ). Nous obtenons à quelques pourcentages près les mêmes résultats qu'en présence de MeCN seul.

Le mode opératoire permettant un mécanisme *ionique* (addition *nucléophile*: Triton B), ne donne aucun résultat avec des alcynes comportant une fonction sulfure. Afin d'observer une addition, nous avons dû oxyder la fonction sulfure en sulfone dont l'effet électroattracteur active la triple liaison et conduit à une forte régiosélectivité (alcène du type **b**). La distinction entre les réactivités d'un alcyne non sulfuré (essai 1), d'un alcyne sulfuré en  $\beta$  de la triple liaison (essais 2 à 7) et d'un alcyne sulfuré en  $\alpha$  de la triple liaison est parfaitement illustrée par l'essai 8. Dans ce cas, les réactions ioniques/radicalaires sont quasiment, totalement, régiosélectives.

Ces résultats montrent que l'introduction d'un atome de soufre en  $\alpha$  et  $\beta$  de la triple liaison permet non seulement d'obtenir une réaction dans ces conditions ioniques (voir les échecs des essais 1), mais aussi d'orienter une réaction vers un site souhaité en fonction du milieu réactionnel utilisé (ionique/radicalaire).

### Remarque

Nous n'avons jamais observé de double addition, c'est à dire l'obtention d'alcanes (produits précédemment préparés au laboratoire<sup>8</sup>).

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Généralités

Tous les produits obtenus ont été caractérisés par les analyses élémentaires, les spectres de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  ainsi que par un couplage chromatographie gazeuse/spectrométrie de masse (GC/MS).

Les spectres de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{31}\text{P}$  ont été enregistrés sur un appareil BRUKER AC-250 [solvant:  $\text{CDCl}_3$ ; étalon interne: TMS ( $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ ); étalon externe:  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $^{31}\text{P}$ )]. Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont donnés en ppm et les constantes de couplage ( $J$ ) en Hz (abréviations: s = singulet, d = doublet, t = triplet, m = multiplet).

Le sigle & est utilisé pour caractériser un carbone ou un hydrogène acétylénique.

Les spectres de masse ont été réalisés suite à un couplage GC/MS sur un appareil HP (colonne capillaire SE30 de 25 mètres; programmation de la température de la colonne:  $60^\circ\text{C}$  durant 3 minutes puis  $4^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $300^\circ\text{C}$ ).

Nous obtenons toujours des mélanges, non séparables, qui ont été caractérisés par la spectrométrie de masse et les spectres de RMN.

Pour les trois principaux composés secondaires obtenus (notés "autres"), des synthèses directes ont été réalisées.<sup>6,7</sup>

### Synthèses des Composés de Départ

L'ADTP:  $(i\text{-PrO})_2\text{P}(\text{S})\text{SH}$  est préparé selon la méthode suivante.

Dans un réacteur, on introduit 16 mmol. d'alcool isopropylique et 40 ml de chloroforme. La température est progressivement augmentée jusqu'à  $60^\circ\text{C}$ , puis 4 mmol. de décasulfure de tétraphosphore sont ajoutées par petites quantités. Après 1 heure d'agitation, on refroidit le mélange et le chloroforme est éliminé sous pression réduite. Le produit est purifié selon le procédé Bacon<sup>5</sup>: on dissout 50 mmol. d'ADTP dans 100 ml d'une solution saturée de bicarbonate de sodium. On extrait les impuretés organiques avec 3 fois 50 ml de dichlorométhane. On additionne 120 ml d'une solution d' $\text{HCl}/0,5\text{ N}$  pour régénérer l'ADTP. On extrait avec 3 fois 60 ml de dichlorométhane, on sèche sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et on élimine le solvant.

Du fait des variations possibles, nous proposons ci-dessous nos mesures analytiques:

Rdt = 90%; Eb (4 mmHg) = 97°C; RMN  $^{13}\text{C}$ :  $\delta$  = 23,3 ppm ( $J_{\text{PC}}$  = 4,7 Hz), 73,5 ( $J_{\text{PC}}$  = 6,2 Hz); RMN  $^{31}\text{P}$ :  $\delta$  = 81,7 ppm.

Les alcynes **2** à **5** sulfurés en  $\beta$ , sont synthétisés selon la méthode décrite.<sup>9</sup>

Alcyne **2**: Rdt = 77%; Eb (0,2) = 28°C; RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  = 3,3 d ( $\text{CH}_2$ ,  $J$  = 2,5), 2,6 d ( $\text{CH}_2$ ,  $J$  = 7,0), 2,25 t ( $\text{H}\&$ ,  $J$  = 2,5), 1,9 m (CH), 1,0 d (Me); RMN  $^{13}\text{C}$ :  $\delta$  = 80,1 (&C—X), 70,6 (H—C&), 40,7 ( $\text{CH}_2\text{S}$ ), 28,0 (CH), 21,8 (Me), 19,6 ( $\text{CH}_2\text{S}$ ).

Alcyne **3**: Rdt = 83%; Eb (1,5) = 35°C; RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  = 3,3 d ( $\text{CH}_2$ ,  $J$  = 2,5), 2,2 t ( $\text{H}\&$ ,  $J$  = 2,5), 1,3 s (Me); RMN  $^{13}\text{C}$ :  $\delta$  = 81,6 (&C—X), 70,4 (H—C&), 43,4 (C—S), 30,7 (Me), 16,4 ( $\text{CH}_2\text{S}$ ).

Alcyne **4**: Rdt = 80%; Eb (2,5) = 83°C; RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  = 7,45 m et 7,3 m (Ph), 3,6 d ( $\text{CH}_2$ ), 2,25 t ( $\text{H}\&$ ); RMN  $^{13}\text{C}$ :  $\delta$  = 134,9 (Ph, C1), 130,0 (Ph, C2), 128,9 (Ph, C3), 126,9 (Ph, C4), 79,8 (&C—X), 71,5 (H—C&), 22,5 ( $\text{CH}_2\text{S}$ ).

Alcyne **5**: Rdt = 78%; Eb (1) = 82°C; RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  = 7,3 m (Ph), 3,9 s ( $\text{CH}_2\text{S}$ ), 3,05 d ( $\text{CH}_2$ ), 2,25 t ( $\text{H}\&$ ); RMN  $^{13}\text{C}$ :  $\delta$  = 137,4 (Ph, C1), 129,0 (Ph, C2), 128,5 (Ph, C3), 127,2 (Ph, C4), 79,8 (&C—X), 71,3 (H—C&), 35,2 ( $\text{CH}_2\text{S}$ ), 18,3 ( $\text{CH}_2\text{S}$ ).

Les sulfones **6** et **7** sont synthétisés selon la méthode décrite.<sup>10</sup>

Sulfone **6**: Rdt = 74%; Eb (22,5) = 150°C; RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  = 3,7 d ( $\text{CH}_2$ ), 2,9 d ( $\text{CH}_2$ ), 2,4 t ( $\text{H}\&$ ), 1,9 m (CH), 1,0 d (Me); RMN  $^{13}\text{C}$ :  $\delta$  = 83,5 (&C—X), 76,3 (H—C&), 58,3 ( $\text{CH}_2\text{S}$ ), 45,8 ( $\text{CH}_2\text{S}$ ), 23,8 (CH), 22,4 (Me).

Sulfone **7**: Rdt = 68%; Solide F = 74°C; RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  = 3,8 d ( $\text{CH}_2$ ,  $J$  = 2,8), 2,4 t ( $\text{H}\&$ ,  $J$  = 2,8), 1,4 s (Me); RMN  $^{13}\text{C}$ :  $\delta$  = 76,1 (&C—X), 83,5 (H—C&), 40,1 (C—S), 23,8 (Me), 23,1 ( $\text{CH}_2\text{S}$ ).

L'alcyne **8** sulfuré en  $\alpha$ , est synthétisé selon la méthode décrite.<sup>11</sup>

Alcyne **8**: Rdt = 68%; Eb (14) = 87°C; RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  = 7,4 m (Ph), 2,3 s ( $\text{H}\&$ ); RMN  $^{13}\text{C}$ :  $\delta$  = 131,3 (Ph, C1), 129,2 (Ph, C2), 126,8 (Ph, C3), 126,0 (Ph, C4), 86,8 (&C—X), 70,0 (H—C&).

#### Synthèses des Alcènes à Partir des Alcynes

##### Action de Z-H sur les Alcynes en Présence de MeCN

Dans un réacteur, on introduit 10 mmol d'alcyne dans 30 ml de MeCN. On additionne 10 mmol de Z-H sous courant d'azote. On porte l'ensemble à reflux durant 24 (essais 7 et 8) à 72 heures (essais 1 à 6). Après lavages (soude diluée) et extraction, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éther de pétrole/acétate d'éthyle: 90/10).

##### Action de Z-H sur les Alcynes en Présence de Triton B

Dans un réacteur, on introduit 10 mmol de Z-H ainsi que 0,5 mmol de Triton B (solution à 35% dans MeOH). On refroidit à 0°C et on ajoute 10 mmol d'alcyne. On agite durant 48 heures à 20°C. Après lavages (soude diluée) et extraction, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éther de pétrole/acétate d'éthyle: 90/10).

##### Action de Z-H sur les Alcynes en Présence d'AIBN

Dans un réacteur, on introduit 10 mmol d'alcyne, 2 mmol d'AIBN et 30 ml de  $\text{CCl}_4$ . On porte l'ensemble à reflux et on ajoute 10 mmol de Z-H. On agite durant 24 (essais 1 à 3 et 5 à 8) à 72 heures (essai 4). Après lavages (soude diluée) et extraction, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éther de pétrole/acétate d'éthyle: 90/10).

#### Synthèse des Produits Phosphorés

Synthèse du triisopropylethiophosphate **21**<sup>6</sup>: il est obtenu par action de  $\text{P(S)Cl}_3$  sur l'alcool *iso*-propylique (Rdt = 75%).

Synthèse du tétraisopropyletrithiophosphate **22**<sup>7</sup>: il est obtenu par action de  $(i\text{-PrO})_2\text{P(S)Cl}$  sur  $(i\text{-PrO})_2\text{P(S)SH}$  (Rdt = 50%).

Synthèse du disulfure de bis(diisopropylethiophosphate) **23**<sup>7</sup>: il est obtenu par action du mélange  $\text{NaOH}/\text{NaNO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  sur l'ADTP de départ (Rdt = 90%).

#### REFERENCES

- (a) G. R. Norman, W. M. Le Sueur et T. W. Mastin, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 161 (1952); (b) A. A. Oswald, K. Griesbaum et B. E. Hudson Jr., *J. Org. Chem.*, **28**, 1262 (1963); (c) V. A. Shokol,



- V. V. Doroshenko et G. I. Derkach, *Zh. Obs. Khim.*, **40**, 1692 (1970); (d) M. G. B. Drew, M. Hasan, R. J. Hobson et D. A. Rice, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 1161 (1986); (e) J. M. Ndong Mebah, J. L. Mieloszynski et D. Paquer, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **78**, 215 (1993).
2. (a) A. Cameron, *Proc. Inst. Mech. Eng.*, 355 (1987); (b) J. M. Palacios, *Wear*, **114**, 41 (1987); (c) G. W. Georgi, "Motors Oils and Engine Lubrification," Reinhold Publishing Corp., New York, 1950, p. 167.
  3. (a) P. Bracha et R. D. O'Brien, *Biochemistry*, **7**, 1555 (1970); (b) P. Bracha et R. D. O'Brien, *Biochemistry*, **9**, 741 (1970).
  4. V. Dodin-Carnot, J. L. Mieloszynski et D. Paquer, *Sulfur Letters*, **18**, 61 (1995).
  5. W. E. Bacon et W. M. Le Sueur, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 670 (1954).
  6. G. R. Duton et C. R. Noller, *Org. Syntheses*, **2** (1943).
  7. D. Robert, M. Curci, M. Schneider, J. Georges, S. Es Seddiki, J. L. Mieloszynski et D. Paquer, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **89**, 145 (1994).
  8. J. M. Ndong Mebah, J. L. Mieloszynski et D. Paquer, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **73**, 49 (1992).
  9. L. Brandsma, "Preparative Acetylenic Chemistry," 2<sup>ème</sup> edition, Elsevier Ed., 1988.
  10. R. P. Greenhalgh, *Synlett*, 235 (1992).
  11. D. L. Coffen, *Org. Synth.*, **72**, 252 (1993).