

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>

### SYNTHÈSE DE NOUVEAUX ANALOGUES SOUFRÉS DU PHOSPHOÉNOLPYRUVATE

Corine Despax<sup>a</sup>; Jacques Navech<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Unité Associée au CNRS n° 454, Université Paul Sabatier, TOULOUSE CEDEX, FRANCE

**To cite this Article** Despax, Corine and Navech, Jacques(1991) 'SYNTHÈSE DE NOUVEAUX ANALOGUES SOUFRÉS DU PHOSPHOÉNOLPYRUVATE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 56: 1, 105 — 115

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509108038072

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509108038072>

### 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.

# SYNTÈSE DE NOUVEAUX ANALOGUES SOUFRÉS DU PHOSPHOÉNOLPYRUVATE

CORINE DESPAX et JACQUES NAVÉCH

Unité Associée au CNRS n° 454, Université Paul Sabatier 118 Route de  
Narbonne, 31062 TOULOUSE CEDEX (FRANCE)

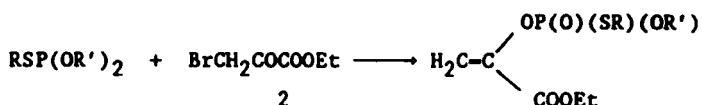
(Received March 13, 1990; in final form July 12, 1990)

Some new thio-analogs of phosphoenol pyruvate have been synthesized from thiophosphites or dithiophosphites by Perkow reaction.

**Key words:** Thiophosphoenolpyruvates; thiophosphites; dithiophosphites; Perkow reaction.

Le phosphoénolpyruvate (PEP) est un intermédiaire dans de nombreux processus métaboliques des êtres vivants.<sup>1</sup> C'est un substrat pour de nombreux enzymes, qui utilisent soit la liaison phosphate-énol riche en énergie (comme par exemple dans la glycolyse et dans le chemin en C-4 de la photosynthèse), soit la capacité de se comporter en donneur d'acide pyruvique (comme dans le chemin shikimique et dans la synthèse du peptidoglycane des parois bactériennes).

Cependant les analogues soufrés du phosphoénolpyruvate possédant une liaison P—S non directement liée au reste pyruvique 3 sont encore inconnus. Il en est de même des analogues du PEP 5 possédant deux liaisons P—S également non directement liées au reste pyruvique. Une voie de synthèse possible pourrait être la réaction de Perkow, respectivement des thiophosphites 1 et dithiophosphites 4 sur le bromopyruvate d'éthyle 2.



1a, R = i-Pr, R' = Et

3a, R = i-Pr, R' = Et

1b, R = n-Bu, R' = Et

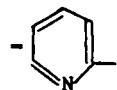
3b, R = n-Bu, R' = Et

1c, R = t-Bu, R' = Et

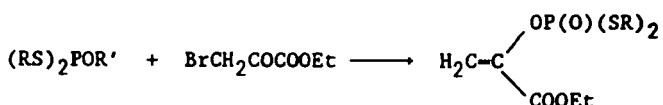
3c, R = Ph, R' = Et

1d, R = Ph, R' = Et

3d, R = Ph, R' = i-Pr

1e, R = , R' = Et

1f, R = Ph, R' = i-Pr



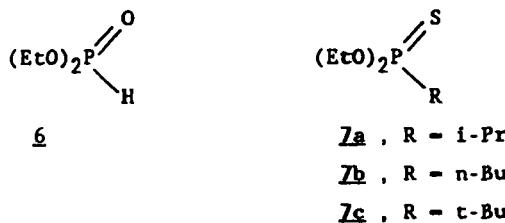
4a, R = i-Pr, R' = Me4b, R = n-Bu, R' = Me4c, R = Ph, R' = Et5a, R = i-Pr5b, R = n-Bu

### Synthèse des Thiophosphites 1 et des Dithiophosphites 4

La méthode de synthèse des thiophosphites 1 est connue depuis longtemps<sup>2</sup>: elle consiste à faire réagir un thiol sur un dialkylchlorophosphite en présence d'une base (en général, la triéthylamine). Nous avons préparé ou essayé de préparer un certain nombre de ces composés 1 avec R = i-propyle, n-butyle, t-butyle, phényle, 2-pyridino, reste 2-benzoxazole et R' = éthyle ou i-propyle.

Le dérivé possédant un reste phényle 1d était connu<sup>2</sup> et peut être facilement isolé par distillation car il est très stable.

Les S-alkyl thiophosphites 1a à 1c n'avaient pas été isolés vraisemblablement à cause de leur instabilité. En effet, ils sont très sensibles à l'oxygène avec formation du thiophosphate correspondant et à l'humidité qui conduit au phosphonate 6 ( $\delta^{31}\text{P}$  dans  $\text{C}_6\text{D}_6$ : -6.02 ppm;  $^1J_{\text{PH}}$  = 684 Hz). Mais, surtout, ils se transforment progressivement en un composé qui semble être le thiophosphonate 7: en effet, le déplacement chimique de  $^{31}\text{P}$  est au voisinage de 90 ppm, ce qui est en bon accord avec les données de la littérature.<sup>3</sup> La vitesse de cette transformation est d'autant plus grande que le reste alkyle est substitué. C'est ainsi que le S-isopropyl thiophosphite 1a est entièrement isomérisé au bout de deux semaines tandis que le dérivé S-t-butyl 1c l'est en moins d'une heure: dix minutes après l'adjonction complète du t-butylmercaptopan sur le chlorodiéthylphosphite, les proportions du thiophosphite 1c et du thiophosphonate 7c sont déjà de 60/40, même si la réaction est réalisée à l'abri de la lumière pour éviter toute réaction radicalaire. Il est vraisemblable que la présence du reste t-butyle favorise la migration du reste carboné conduisant au thiophosphonate 7c.



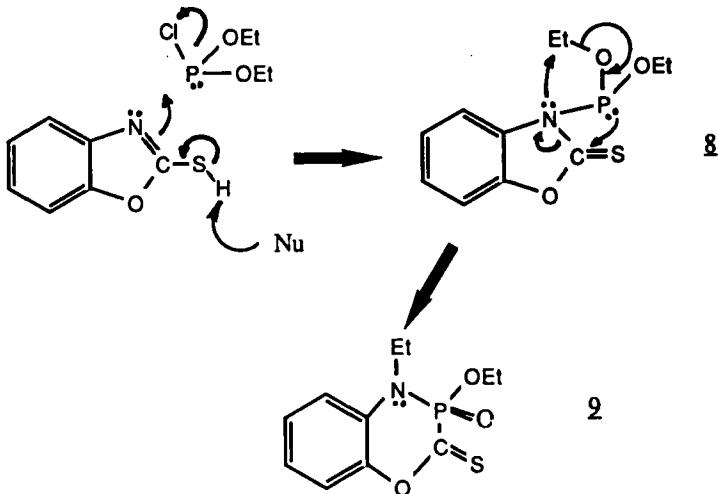
Cette isomérisation qui est accélérée par la chaleur interdit donc la purification des S-alkyl thiophosphite 1a à 1c par distillation. Nous les avons utilisés directement *in situ*.

L'action de la 2-mercaptopuridine permet d'obtenir et d'isoler le thiophosphite 1e.

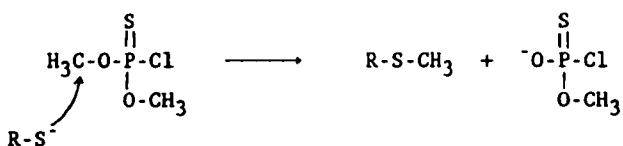
Trois dithiophosphites 4 ont pu être obtenus d'une manière analogue par action de deux molécules du thiol correspondant sur le dichlorométhyl (ou éthyl)phosphite (R = i-propyle, n-butyle ou phényle) en présence de triéthylamine. Ici aussi, on observe la même stabilité dans le cas du dérivé phénylé et le même type d'isom-

érisation pour les dérivés S,S'-dialkylés **4a** et **4b** qui est cependant moins rapide que dans le cas des dérivés monosulfurés.

Avec le 2-mercaptopbenzoxazole, nous n'avons pas pu obtenir le thiophosphite désiré. Le spectre de masse (*m/e* 271) et la RMN protonique (deux groupes éthyle inéquivalents) montre que la structure du composé isolé n'est pas celle d'un thiophosphite **1** mais celle de la 1,4,3-oxazaphosphorine **9**.



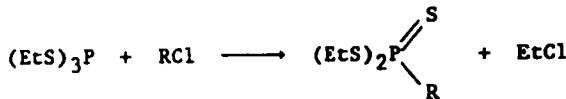
Le mécanisme proposé par Ahluwalia *et al.* pour la réaction des mercaptothiazoles avec le O,O-diméthyl chlorothiophosphate<sup>4</sup> ne peut pas être appliqué à notre réaction. Pour ces auteurs, l'anion thiol initialement formé peut attaquer sur deux sites différents: l'atome de phosphore et un atome de carbone. En fait, il semble plus nucléophile vis-à-vis du carbone que du phosphore et le groupe partant est un anion O-méthyl chlorophosphate.



Dans notre cas, nous avons affaire à un 2-mercaptopbenzoxazole qui réagit sur un dérivé du phosphore tricoordonné. L'atome d'azote de l'anion thiol est suffisamment nucléophile pour attaquer le phosphore: le groupe partant est un chlorure et un aminophosphite **8** peut être formé intermédiairement. Il y a ensuite extension de cycle conduisant au dérivé de l'oxazaphosphorine.

#### *Synthèse des Analogues Soufrés du Phosphoénolpyruvate*

La réaction de Perkow est une réaction bien connue. Elle a lieu dans la plupart des cas avec des trialkylphosphites.<sup>5</sup> A notre connaissance, ce type de réaction n'a jamais été étudié avec les thio ou dithiophosphites. Seule est connue une réaction d'Arbuzov d'un chlorure d'alkyle sur le S,S',S"-triéthyl trithiophosphite.<sup>6</sup>

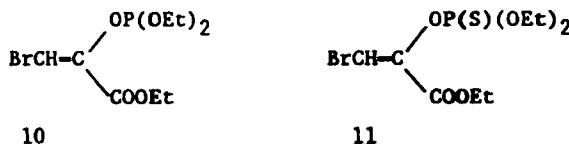


L'action des thio et dithiophosphites **1** et **4** précédemment préparés sur le bromopyruvate d'éthyle nous a permis d'obtenir et d'isoler les six analogues soufrés du phosphoénolpyruvate **3** et **5**.

La synthèse de ces analogues soufrés du phosphoénolpyruvate d'éthyle est difficile pour différentes raisons.

(1) La réaction d'isomérisation signalée plus haut est parfois très rapide: il convient alors de faire réagir le thio ou dithiophosphite dès que la réaction qui permet de le synthétiser est terminée. Cependant, l'isomérisation du S-t-butyl thiophosphite **1c** est trop rapide et nous n'avons pas pu obtenir le dérivé du phosphoénolpyruvate correspondant.

(2) Si le bromopyruvate d'éthyle est ajouté avant que tout le chlorodiéthylphosphite utilisé pour la synthèse des thiophosphites ait été consommé, il réagit préférentiellement sur le chlorophosphite pour conduire au phosphitoénolpyruvate **10** ( $\delta^{31}P = 134$  ppm). Ce composé a pu être identifié par action directe du bromopyruvate d'éthyle sur le même chlorophosphite en présence de triéthylamine et caractérisé par sulfuration conduisant au thiophosphate **11** ( $\delta^{31}P = 61.2$  ppm).



(3) Nous n'avons pas obtenu le thiophosphate attendu dans le cas de la 2-mercaptopuridine.

(4) Au cours de l'action du S,S'-diphényl O-éthyle dithiophosphite **4c** sur le bromopyruvate d'éthyle, l'étude par RMN  $^{31}P$  montre que c'est essentiellement une réaction de redistribution de  $(PhS)_2POEt$  qui a lieu conduisant à  $PhSP(OEt)_2$  et  $(PhS)_3P$ . La réaction étant beaucoup plus lente dans le cas des dithiophosphites que dans le cas des thiophosphites, le trithiophénylphosphite est oxydé par le bromopyruvate d'éthyle et, au bout de 24 h, on n'aperçoit que le signal de l'oxyde de tri(thiophényl)phosphine  $(PhS)_3P=O$ . C'est un solide cristallisé blanc identifié par son spectre RMN protonique et son spectre de masse ( $\delta^{31}P$  dans  $C_6D_6 = 50.3$  ppm; m/e = 374).

Pour ces raisons, le bromopyruvate d'éthyle est ajouté au mélange réactionnel provenant de l'action du thiol sur le chlorodiéthylphosphite sans aucune purification et sans filtration du chlorhydrate de triéthylamine formé. Ce n'est que lorsque la réaction de Perkow, assez rapide, est terminée que le chlorhydrate est essoré et le filtrat distillé. Au contraire dans le cas de la réaction du dichlorométhylphosphite, le chlorhydrate de triéthylamine est essoré avant adjonction du bromopyruvate d'éthyle.

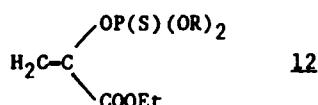
Les composés **3** et **5** ainsi obtenus ont bien la structure d'un thio(ou dithio)phosphate d'enolpyruvate (voir Tableau I). En effet, on observe en infrarouge une bande  $\nu_{P=O}$  entre 1234 et 1266  $\text{cm}^{-1}$ . D'autre part, la RMN protonique montre

TABLEAU I

Composés	$\delta^{31}\text{P}$ (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	$\delta^1\text{H}(\text{H}_1\text{C}=\text{C}<)$ ( $C_6\text{D}_6$ ) $(^3J_{\text{PH}}$ en Hz)	$\delta^{13}\text{C}$ (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )		$\nu_{\text{P}=\text{O}}$ (cm <sup>-1</sup> )
			H <sub>1</sub> C=C<	H <sub>2</sub> C=C<	
<b>3a</b>	22.9	5.7 et 5.84 (3 et 2.4)	111.27	144.12	1266
<b>3b</b>	23.6	5.7 et 5.85 (3 et 2.4)	111.21	143.90	1260
<b>3c</b>	17.9	5.57 et 5.85 (2.5 et 2.4)	111.90	143.90	1265
<b>3d</b>	17.2	5.60 et 5.86 (2.5 et 2.4)	111.13	143.37	
<b>5a</b>	50.2	5.73 et 5.85 (3.4 et 3.3)	112.32	143.99	
<b>5b</b>	53.3	5.74 et 5.85 (3.5 et 3.3)	112.47	144.02	1234

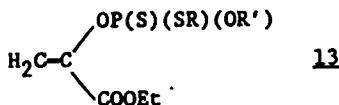
bien la présence de deux protons vinyliques vers 5.7 et 5.85 ppm. Enfin la présence des carbones vinyliques est attestée en RMN  $^{13}\text{C}$  par la présence de signaux respectivement vers 111 et 143–144 ppm. Dans le cas des composés **3b** et **5b**, le groupe méthyle en bout de la chaîne butylique donne un signal en RMN  $^{13}\text{C}$  qui peut être confondu avec le signal correspondant au méthyle du reste COOEt. Cette ambiguïté a pu être levée par comparaison avec le spectre de RMN  $^{13}\text{C}$  du S-butyldiéthylthiophosphate BuSP(O)(OEt)<sub>2</sub> dans lequel le signal correspondant au méthyle en bout de chaîne a un déplacement chimique de 13.54 ppm; le déplacement chimique du carbone similaire dans les composés **3b** et **5b** est donc bien respectivement de 13.45 et 13.53 ppm. Les différentes attributions en RMN  $^{13}\text{C}$  ont été vérifiées par examen du spectre obtenu sans découplage du proton.

Quand la réaction de Perkow est réalisée avec les thiophosphites 1, on pouvait s'attendre à obtenir deux produits selon que le groupe partant était lié à un oxygène ou à un soufre: on aurait donc obtenu soit le dérivé attendu 3, soit le composé 12 ( $R =$  éthyle ou isopropyle).



Il n'en a rien été: il n'y a jamais eu de départ du reste carboné porté par l'atome de soufre. En effet, dans les composés **3** isolés, on observe bien une bande  $\nu_{\text{P=O}}$  en infrarouge et la RMN montre bien qu'il reste un substituant sur l'atome de soufre. D'autre part, l'étude par RMN  $^{31}\text{P}$  du mélange réactionnel montre l'absence de tout signal entre 60 et 70 ppm, zone où devrait se situer le signal correspondant au composé **12** puisque le thiophosphate de triéthyle P(S)(OEt)<sub>3</sub> a un déplacement chimique de 68 ppm et le composé **11** précédemment préparé (voir ci-dessus) a un déplacement chimique de 61.2 ppm.

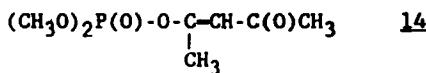
Comme pour les thiophosphites, la réaction des dithiophosphites **4** sur le bromopyruvate d'éthyle n'a pas lieu au niveau du carbone porté par l'atome de soufre car il n'y a pas formation du composé **13**.



Notons, que dans beaucoup de cas, on observe l'apparition d'un signal peu intense en RMN  $^{31}\text{P}$  vers  $-4$  ppm. Ce signal a pu être identifié: il s'agit du phosphoénolpyruvate lui-même dont la formation s'expliquerait par une redistribution des substituants autour du phosphore du thiophosphite conduisant au triéthylphosphite; ce dernier composé réagirait alors normalement sur le bromopyruvate d'éthyle.

## DISCUSSION

On peut constater que la zone des déplacements chimiques de  $^{31}\text{P}$  des dérivés phosphoénolpyruviques des thiophosphites **3a** à **3d** se situe entre 17 et 24 ppm et que, pour les dérivés des dithiophosphites **5a** et **5b**, cette zone est entre 50 et 54 pm. On sait que la présence d'une double liaison en  $\alpha$  d'une liaison P—O provoque un léger blindage de l'atome de phosphore: c'est ainsi que le phosphate triméthylelique a un déplacement chimique de  $^{31}\text{P}$  d'environ 1 ppm, alors que le signal correspondant au composé **14** se situe à  $-6.6$  ppm.<sup>3</sup> Les valeurs trouvées pour les composés **3** et **5** sont donc en bonne concordance avec les valeurs de la littérature données pour les thiophosphates de formule  $(\text{RO})_2\text{P(O)(SR')}$  (entre 22 et 31 ppm) et pour le triéthyldithiophosphate  $(\text{EtO})\text{P(O)(SEt)}_2$  (53.5 ppm).<sup>3</sup>

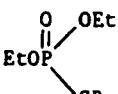


Si l'on considère les déplacements chimiques des protons du reste méthylène  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}<$  (voir Tableau I), on voit que le proton le plus déblindé (nommé  $\text{H}_A$ ) présente toujours un couplage avec l'atome de phosphore légèrement supérieur à celui de l'autre proton ( $\text{H}_B$ ). Ceci semble signifier que le proton  $\text{H}_A$  est en cis par rapport à la liaison P—O.

Dans les Tableaux II à IV, sont rassemblés les déplacements chimiques de  $^{13}\text{C}$  des différents carbones des groupes portés par l'atome de phosphore (à l'exclusion des restes phényle et pyruvate) ainsi que la molécule d'alkane obtenue par remplacement du groupe  $-\text{O}-\text{P(O)}<$  ou  $-\text{S}-\text{P(O)}<$  par un reste méthyle. Dans les Tableaux II et IV, nous avons également mentionné les déplacements chimiques correspondant au S-butyl O,O'-diéthyl thiophosphate. On sait que le remplacement d'un groupe méthyle dans un alkane  $\text{R}-\text{CH}_3$  par une fonction alcool  $\text{R}-\text{OH}$ , éther  $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$  ou ester  $\text{R}-\text{O}-\text{CO}-\text{R}'$  se traduit par un déplacement chimique vers les champs faibles respectivement de +40, +45 et +43 ppm pour le carbone (a), de +1, -3 et -2 ppm pour le carbone (b) et de -1, -1, -1 ppm pour le carbone (c).<sup>7</sup> On voit que le carbone (a) des groupes  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P(O)}<$  et  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{O}-\text{P(O)}<$  (Tableaux II et III) présente un glissement vers les champs faibles légèrement supérieur ( $\Delta\delta = +48$  et +50). Ce même carbone (a) dans les groupes  $\text{R}-\text{S}-\text{P(O)}<$  est nettement plus blindé puisque la différence  $\Delta\delta$  est de

TABLEAU II

Déplacements chimiques de  $^{13}\text{C}$  du groupe éthyle  $\text{CH}_3-\text{CH}_2$ -dans différents composés  
(b) (a)

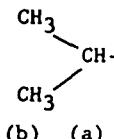
Position du carbone	Propane* Et-Me						$\Delta\delta^\ddagger$
			3a	3b	3c		
(a)	15.9	63.10	64.30	64.32	65.17	+ 48.32	
(b)	15.4	16.91	15.97	16.01	15.67	+ 0.74	

\* Voir Référence 7.

† Différence entre le déplacement chimique observé pour le propane et la moyenne des déplacements chimiques relevés pour les composés phosphorés.

TABLEAU III

Déplacements chimiques de  $^{13}\text{C}$  du groupe isopropyle



dans différents composés

Position du carbone	Isobutane* iPr-Me				$\Delta\delta^\ddagger$	
		3d	3a	5a	(O)	(S)
(a)	25.0	74.95	38.8	39.34	+ 50	+ 14.0
(b)	24.1	23.5	24.9	25.26	- 0.6	+ 0.98

\* Calculé (voir Référence 8).

† Différence entre le déplacement chimique observé pour l'isobutane et la moyenne des déplacements chimiques relevés pour les composés phosphorés selon que le groupe isopropyle est lié à un atome d'oxygène ou de soufre.

TABLEAU IV

Déplacements chimiques de  $^{13}\text{C}$  du groupe  
butyle  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -dans différents composés  
(d) (c) (e) (a)

Position du carbone	Pentane* Bu-Me					$\Delta\delta^\ddagger$
			3b	5b		
(a)	22.4	30.78	31.11	32.22	+ 8.96	
(b)	34.8	33.23	32.88	32.64	- 1.88	
(c)	22.4	21.9	21.71	21.88	- 0.57	
(d)	13.9	13.54	13.45	13.53	- 0.39	

\* Calculé (voir Référence 8).

† Différence entre le déplacement chimique observé pour le pentane et la moyenne des déplacements chimiques relevés pour les composés phosphorés.

14 ppm pour le reste i-PrSP-(O)< et de 9 pour le reste n-BuSP(O)<. Les variations au niveau des carbones (b), (c) et (d) sont beaucoup plus faibles et peu significatives. On peut noter également que l'effet est nettement supérieur dans le cas d'une chaîne linéaire (éthyle ou n-butyle). L'ensemble de ces différences de déplacement chimique  $\Delta\delta$  pourraient être utilisés pour dépouiller le spectre de RMN  $^{13}\text{C}$  d'autres composés phosphorés.

## PARTIE EXPERIMENTALE

*Synthèse du O,O'-diéthyl S-isopropyl thiophosphite 1a.* 3.04 g (0.04 mole) de l'isopropylmercaptopan sont versés rapidement (en 2 ou 3 minutes) sur 6.26 g (0.04 mole) de chlorodiéthylphosphite en solution dans 100 cm<sup>3</sup> de benzène en présence de 4.04 g (0.04 mole) de triéthylamine sous argon, avec une bonne agitation, à température ambiante et à l'abri de la lumière. La réaction est très rapide. Le rendement est d'environ 70% mais l'isomérie thiophosphite → thiophosphonate est rapide. Le mélange réactionnel présente 30 minutes après la fin de l'addition du thiol deux pics en RMN  $^{31}\text{P}$  correspondant au thiophosphite 1a ( $\delta^{31}\text{P}$ , solvant C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> = 187.7 ppm; 70%) et au thiophosphonate 7a ( $\delta^{31}\text{P}$ , solvant C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) = 93.8 ppm; 30%). Ce mélange est utilisé sans filtration du chlorhydrate de triéthylamine.

*Synthèse du S-n-butyl O,O'-diéthyl thiophosphite 1b.* 4.5 g (0.05 mole) de butylmercaptopan sont versés rapidement (en 2 à 3 minutes) sur 7.8 g (0.05 mole) de chlorodiéthylphosphite en solution dans 150 cm<sup>3</sup> de benzène, en présence de 5.05 g (0.05 mole) de triéthylamine sous une bonne agitation, sous argon, à l'abri de la lumière et à température ambiante. La réaction est très rapide. Le rendement est de 80% mais le thiophosphite obtenu 1b est peu stable et s'isomérise assez rapidement au thiophosphonate 7b ( $\delta^{31}\text{P}$ , solvant C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> = 94.6 ppm. C'est la raison pour laquelle, le composé 1b est ici aussi utilisé *in situ* et sans filtration du chlorhydrate de triéthylamine, dans les 20 minutes qui suivent la fin de l'addition du thiol. 1b:  $\delta^{31}\text{P}$  (solvant: C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) = 189.3 ppm.

*Synthèse du S-t-butyl O,O'-diéthyl thiophosphite 1c.* 4.5 g (0.05 mole) de tertiobutylmercaptopan sont versés rapidement (en 2 ou 3 minutes) sur 7.8 g (0.05 mole) de chlorodiéthylphosphite en solution dans 150 cm<sup>3</sup> de benzène, en présence de 5.05 g (0.05 mole) de triéthylamine avec une bonne agitation, à température ambiante, sous argon et à l'abri de la lumière. La réaction est très rapide. 15 minutes après la fin de l'addition du thiol le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  du mélange réactionnel révèle la présence de deux composés: le thiophosphite attendu 1c ( $\delta^{31}\text{P}$ , solvant C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> = 185.5 ppm; 60%) et le thiophosphonate 7c ( $\delta^{31}\text{P}$ , solvant C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> = 89.7 ppm; 30%).

*Synthèse du O,O'-diéthyl S-phényl thiophosphite 1d.* 4.4 g (0.04 mole) de thiophénol sont versés lentement (5 à 10 minutes) sur 6.26 g (0.04 mole) de chlorodiéthylphosphite en solution dans 100 cm<sup>3</sup> de benzène en présence de 4.04 g (0.04 mole) de triéthylamine sous argon, avec une bonne agitation et à la température ambiante. La réaction est très rapide et légèrement exothermique. Le chlorhydrate formé est filtré sous argon. Le thiophosphite obtenu 1d peut être distillé si nécessaire: Eb<sub>0.05</sub> = 70–72°C. Liquide incolore.  $\delta^{31}\text{P}$  (solvant: C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) = 184.3 ppm. Si les produits de départ sont très purs, la distillation n'est pas nécessaire et le rendement est de 100%.

*Synthèse du O,O'-diéthyl S-2-pyridino thiophosphite 1e.* 3.33 g (0.03 mole) de 2-mercaptopypyridine sont mis en suspension dans 100 cm<sup>3</sup> de benzène en présence de 3.03 g (0.03 mole) de triéthylamine et de 4.7 g (0.03 mole) de chlorodiéthylphosphite sous argon, avec une agitation vigoureuse à la température ambiante. La réaction est lente car le thiol est peu soluble dans le benzène. Au bout de 24h, la réaction est totale. Le chlorhydrate de triéthylamine est filtré sous argon. Après évaporation du solvant, on obtient un liquide brun 1e:  $\delta^{31}\text{P}$  dans C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> = 183.4 ppm. Ce composé n'est stable que quelques heures à la température ordinaire.

*Synthèse du O,O'-di-i-propyl S-phényl thiophosphite 1f.* 3.3 g (0.03 mole) de thiophénol sont versés très lentement sur 5, 53 g (0.03 mole) de chlorodiisopropylphosphite en solution dans 100 cm<sup>3</sup> de benzène en présence de 3.03 g (0.03 mole) de triéthylamine sous argon, avec une bonne agitation. Au bout de 1h, le chlorhydrate de triéthylamine est filtré sous argon. On concentre la solution et on distille le produit: Eb<sub>0.05</sub> = 115–120°C. C'est un liquide incolore.  $\delta^{31}\text{P}$  (solvant: C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) = +182.9 ppm. Rdt = 90%.

*Synthèse du S,S'-di-i-propyl O-méthyl dithiophosphite 4a.* 3.7 g (0.0486 mole) d'isopropylmercaptopan sont ajoutés lentement sur 3.24 g (0.0243 mole) de dichlorométhylphosphite en solution dans 150 cm<sup>3</sup> de benzène en présence de 4.9 g (0.0486 mole) de triéthylamine sous argon, à l'abri de la lumière et

à la température ambiante. Au bout de 1h, le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  du mélange réactionnel montre la présence d'un seul produit phosphoré à  $\delta^{31}\text{P} = +154.2$  ppm. Le chlorhydrate de triéthylamine est essoré sous argon. Le composé est utilisé en solution sans aucune autre purification. Une tentative de concentration de la solution a provoqué l'isomérisation du dithiophosphite **4a** en dithiophosphonate alors qu'en solution cette isomérisation est très lente.

*Synthèse du S,S'-di-n-butyl O-méthyl dithiophosphite 4b.* 3.87 g (0.043 mole) de butylmercaptop sont versés très lentement sur 2.86 g (0.0215 mole) de dichlorométhylphosphite en solution dans 150 cm<sup>3</sup> de benzène en présence de 4.36 g (0.043 mole) de triéthylamine sous argon, à l'abri de la lumière, à la température ambiante et avec une bonne agitation. Au bout d'une heure, le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  du mélange réactionnel montre la présence d'un seul produit à  $\delta^{31}\text{P} = +163$  ppm correspondant au composé attendu **4b**. Le chlorhydrate est filtré sous argon. Au bout de 24h le composé en solution n'a pas évolué; on n'observe pas la formation du dithiophosphate isomère. Ce composé n'est pas isolé, on l'utilise en solution après avoir filtré le chlorhydrate.

*Synthèse du S,S'-diphényl O-éthyl dithiophosphite 4c.* 11 g (0.1 mole) de thiophénol sont ajoutés lentement sur 7.55 g (0.05 mole) de dichloroéthylphosphite en solution dans le benzène en présence de 10.1 g (0.1 mole) de triéthylamine, sous argon, à température ambiante, sous agitation. Le chlorhydrate est filtré sous argon. Après évaporation du solvant, on obtient un liquide jaune clair **4c**:  $\delta^{31}\text{P}$  (solvant: C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) = 157.6 ppm. RMN  $^1\text{H}$  (solvant: C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)  $\delta$  = 1.15 (triplet, 3H, CH<sub>3</sub>,  $^3J_{\text{HCCH}} = 6.6$  Hz), 4.2 (quadruplet, 2H, CH<sub>2</sub>,  $^3J_{\text{HCCH}} = 6.6$  Hz), entre 7 et 7, 7 (H aromatiques, 10H).

*Réaction du 2-mercaptopbenzoxazole sur le chlorodiéthylphosphite.* 4.56 g (0.03 mole) de 2-mercaptopbenzoxazole sont mis en suspension dans 200 cm<sup>3</sup> de benzène en présence de 3.03 g (0.03 mole) de triéthylamine et de 4.7 g (0.03 mole) de chlorodiéthylphosphite sous argon, à la température ambiante. Le mélange est laissé sous agitation pendant 20h. Le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  du mélange révèle la présence d'un seul produit phosphoré à  $\delta^{31}\text{P}$  dans C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> = -13.4 ppm. Après évaporation du solvant, on obtient un liquide visqueux orangé. C'est le composé **9**. Rendement: 95%. Spectre de masse: m/e 271. Analyses: calculé % pour C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>2</sub>PS, C, 47.97; H, 5.16; P, 11.44; N, 5.16; S, 11.80; trouvé %, C, 48.7; H, 5.4; P, 10.80; N, 5.3; S, 11.4. Infrarouge:  $\nu_{\text{P=O}}$  1230 cm<sup>-1</sup>. RMN  $^1\text{H}$  (solvant: C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>),  $\delta$  = 0.96 (triplet, 3H, N—CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>), 1.09 (triplet, 3H, O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>), 2.94 (quadruplet, 2H, N—CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>), 3.92 (quadruplet, 2H, O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>), entre 6.9 et 7.5 (H aromatiques, 4H).

*Synthèse du thiophosphoénolpyruvate 3a.* 7.8 g (0.04 mole) de bromopyruvate d'éthyle sont ajoutés rapidement sur le thiophosphite **1a** à l'abri de la lumière, sous agitation magnétique, à la température ambiante, 5 minutes après la fin de l'addition de l'isopropylmercaptop sur le chlorodiéthylphosphite (voir synthèse de **1a**). Au bout de 30 minutes, le chlorhydrate de triéthylamine est filtré sous argon. Après évaporation du solvant (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), le thiophosphate **3a** est purifié par distillation. Eb<sub>0.01</sub> = 110-120°C. C'est un liquide jaune très clair. Rendement après distillation ~20%. **3a**.  $\delta^{31}\text{P}$  (solvant: C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) = +22.9. RMN  $^1\text{H}$  (solvant: C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  = 0.90 (triplet, 3H, CH<sub>3</sub>—CH<sub>2</sub>—O—CO,  $^3J_{\text{HCCH}} = 7.05$  Hz), 1.03 (triplet de doublets, 3H, CH<sub>3</sub>—CH<sub>2</sub>—O—P,  $^3J_{\text{HCCH}} = 7.1$  Hz,  $^4J_{\text{POCCH}} = 1$  Hz), 1.20 (doublet de doublets, 3H, CH<sub>3</sub>—CH—S—P,  $^3J_{\text{HCCH}} = 6.78$  Hz,  $^4J_{\text{PSCH}} = 1.13$  Hz), 1.22 (doublet de doublets, 3H, CH<sub>3</sub>—CH—S—P,  $^3J_{\text{HCCH}} = 6.78$  Hz,  $^4J_{\text{PSCH}} = 0.93$  Hz), 3.73 (doublet d'heptuplets, 1H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH—S—P,  $^3J_{\text{HCCH}} = 6.78$  Hz,  $^4J_{\text{PSCH}} = 12.10$  Hz), 3.93 (quadruplet, 2H, CH<sub>3</sub>—CH<sub>2</sub>—O—CO,  $^3J_{\text{HCCH}} = 7.05$  Hz), 4.05 (multiplet, 2H, CH<sub>3</sub>—CH<sub>2</sub>—O—P), 5.70 et 5.84 (partie AB d'un système ABX, CH<sub>2</sub>=C,  $^2J_{\text{HCH}} = 2.05$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 2.4$  et 3 Hz). RMN  $^{13}\text{C}$  (solvant: C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  = 13.97 (s, CH<sub>3</sub>—CH<sub>2</sub>—O—CO), 15.97 (d, CH<sub>3</sub>—CH<sub>2</sub>—O—P,  $^3J_{\text{PC}} = 6.94$  Hz), vers 24.9 (deux s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH—S), 38.82 (d, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH—S—P,  $^3J_{\text{PC}} = 3.69$  Hz), 62.60 (s, CH<sub>3</sub>—CH<sub>2</sub>—O—CO), 64.36 (d, CH<sub>3</sub>—CH<sub>2</sub>—O—P,  $^2J_{\text{PC}} = 6.78$  Hz), 111.27 (d, CH<sub>2</sub>=C,  $^3J_{\text{PC}} = 5.01$  Hz), 144 (d, CH<sub>2</sub>=C—O—P,  $^2J_{\text{PC}} = 9.05$  Hz), 161.69 (d, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>—O—CO,  $^3J_{\text{PC}} = 6.33$  Hz). Spectre de masse m/e = 283 (M + 1).

*Synthèse du thiophosphoénol pyruvate 3b.* 9.75 g (0.05 mole) de bromopyruvate d'éthyle sont ajoutés rapidement sur le thiophosphite **1b**, à l'abri de la lumière, sous agitation magnétique, à la température ambiante, 5 à 10 minutes après la fin de l'addition du butylmercaptop sur le chlorodiéthylphosphite (voir synthèse **1b**). Au bout de 30 minutes le chlorhydrate de triéthylamine est filtré sous argon. Après évaporation du solvant (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>), le produit est purifié par distillation: Eb<sub>0.01</sub> = 102-106°C. C'est un liquide jaune très clair. Rendement après distillation ~50%. **3b**. Analyses: calculé % pour C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>O<sub>5</sub>PS, C, 44.59; H, 7.09; P, 10.47; S, 10.81; trouvé %, C, 43.66; H, 7.08; P, 10.43; S, 10.0.  $\delta^{31}\text{P}$  (solvant: C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) = +23.6. RMN  $^1\text{H}$  (solvant: C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  = 0.69 (triplet, 3H, CH<sub>3</sub>—C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>—S,  $^3J_{\text{HCCH}} = 7.5$  Hz), 0.90 (triplet, 3H, CH<sub>3</sub>—CH<sub>2</sub>—O—CO,  $^3J_{\text{HCCH}} = 7.1$  Hz), 1.05 (triplet de doublets, 3H, CH<sub>3</sub>—CH<sub>2</sub>—O—P,  $^3J_{\text{HCCH}} = 7.0$  Hz,  $^4J_{\text{POCCH}} = 0.6$  Hz), 1.1 (multiplet, 2H, CH<sub>3</sub>—CH<sub>2</sub>—C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>—S), 1.4 (multiplet, 2H, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—S), 2.8 (multiplet, 2H, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>—CH<sub>2</sub>—S—P), 3.9 (quadruplet, 2H, CH<sub>3</sub>—CH<sub>2</sub>—O—CO,  $^3J_{\text{HCCH}} = 7.1$  Hz), 4.0 (multiplet, 2H, CH<sub>3</sub>—CH<sub>2</sub>—O—P), 5.7 et 5.85 (partie

AB d'un système ABX,  $\underline{\text{CH}_2}=\text{C}$ ,  $^2J_{\text{HCH}} = 2$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 2.4$  et 3 Hz). RMN  $^{13}\text{C}$  (solvant =  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = 13.45$  (s,  $\underline{\text{CH}_3}-\text{C}_3\text{H}_7-\text{S}$ ), 14.04 (s,  $\underline{\text{CH}_3}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}$ ), 16.01 (d,  $\underline{\text{CH}_3}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 6.78$  Hz), 21.71 (s,  $\underline{\text{CH}_3}-\text{CH}_2-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}$ ), 31.11 (d,  $\underline{\text{C}_3\text{H}_7}-\text{CH}_2-\text{S}$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 4.22$  Hz), 32.88 (d,  $\underline{\text{C}_2\text{H}_5}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 5.65$  Hz), 61.74 (s,  $\underline{\text{CH}_3}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}$ ), 64.32 (d,  $\underline{\text{CH}_3}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 6.56$  Hz), 111.21 (d,  $\underline{\text{CH}_2}=\text{C}$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 5.05$  Hz), 143.90 (d,  $\underline{\text{CH}_2}=\text{C}$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 8.79$  Hz), 161.53 (d,  $\underline{\text{C}_2\text{H}_5}-\text{O}-\text{CO}$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 6.17$  Hz). Spectre de masse m/e: 297 (M + 1).

*Synthèse du thiophosphoénolpyruvate 3c.* 3.9 g (0.02 mole) de bromopyruvate d'éthyle sont ajoutés lentement à 4.6 g (0.02 mole) de O-O'-diéthyl S-phényl thiophosphite **1d** fraîchement distillé, en solution dans 50 cm<sup>3</sup> de benzène, sous agitation, à la température ambiante. La réaction est immédiate et conduit à un seul composé **3c**. Le composé est pur, il ne nécessite aucune purification. **3c**. Analyses: calculé % pour  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{PS}$ , C, 49.36; H, 5.38; P, 9.81; S, 10.12; trouvé %, C, 47.5; H, 5.17; P, 9.89; S, 9.80.  $^31\text{P}$  (solvant:  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) = +17.9. RMN  $^1\text{H}$  (solvant:  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = 0.97$  (triplet, 3H,  $\underline{\text{CH}_3}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}$ ,  $^3J_{\text{HCH}} = 7.1$  Hz), 1.02 (triplet de doublets, 3H,  $\underline{\text{CH}_3}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}$ ,  $^3J_{\text{HCH}} = 7.07$  Hz,  $^4J_{\text{POCH}} = 0.9$  Hz), 3.96 (quadruplet, 2H,  $\underline{\text{CH}_3}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}$ ,  $^3J_{\text{HCH}} = 7.1$  Hz), 5.57 et 5.85 (partie AB d'un système ABX,  $\underline{\text{CH}_2}=\text{C}$ ,  $^2J_{\text{HCH}} = 2.5$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 2.4$  et 2.5 Hz). RMN  $^{13}\text{C}$  (solvant:  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = 13.78$  (s,  $\underline{\text{CH}_3}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}$ ), 15.67 (d,  $\underline{\text{CH}_3}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 6.78$  Hz), 61.63 (s,  $\underline{\text{CH}_3}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}$ ), 65.17 (d,  $\underline{\text{CH}_3}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 7.19$  Hz), 111.90 (d,  $\underline{\text{CH}_2}=\text{C}$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 5.07$  Hz), entre 125.79 et 135.05 (C aromatiques), 143.90 (d,  $\underline{\text{CH}_2}=\text{C}$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 9.40$  Hz), 161.23 (d,  $\underline{\text{C}_2\text{H}_5}-\text{O}-\text{CO}$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 6.18$  Hz). Spectre de masse m/e = 317 (M + 1).

*Synthèse du thiophosphoénolpyruvate 3d.* 2.11 g (0.108 mole) de bromopyruvate d'éthyle sont versés lentement sur 2.7 g (0.108 mole) de O,O'-di-isopropyl S-phényl thiophosphite **1f** fraîchement distillé en solution dans 50 cm<sup>3</sup> de benzène. La réaction est immédiate. Après évaporation du solvant le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  montre la présence d'un seul produit c'est le thiophosphate **3d**.  $^31\text{P}$  (solvant:  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) = +17.2. RMN  $^1\text{H}$  (solvant:  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = 0.93$  (triplet, 3H,  $\underline{\text{CH}_3}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}$ ,  $^3J_{\text{HCH}} = 7.1$  Hz), 1.07 et 1.14 (deux doublets, 6H,  $(\underline{\text{CH}_3})_2\text{CH}-\text{O}-\text{P}$ ,  $^3J_{\text{HCH}} = 6.2$  Hz), 3.94 (quadruplet, 2H,  $\underline{\text{CH}_3}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}$ ,  $^3J_{\text{HCH}} = 7.1$  Hz), 4.9 (multiplet, 1H,  $(\underline{\text{CH}_3})_2\text{CH}-\text{O}-\text{P}$ ), 5.60 et 5.86 (partie AB d'un système ABX, 2H,  $\underline{\text{CH}_2}=\text{C}$ ,  $^2J_{\text{HCH}} = 2.4$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 2.4$  et 2.5 Hz). RMN  $^{13}\text{C}$  (solvant:  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = 13.99$  (s,  $\underline{\text{CH}_3}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}$ ), 23.47 et 23.54 (deux d,  $(\underline{\text{CH}_3})_2\text{CH}-\text{O}-\text{P}$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 5.20$  et 4.15 Hz), 61.75 (s,  $\underline{\text{CH}_3}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}$ ), 74.95 (d,  $(\underline{\text{CH}_3})_2\text{CH}-\text{O}-\text{P}$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 7.49$  Hz), 111.13 (d,  $\underline{\text{CH}_2}=\text{C}$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 5.09$  Hz), entre 126.65 et 135.47 (C aromatiques), 144.37 (d,  $\underline{\text{CH}_2}=\text{C}$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 9.33$  Hz), 161.64 (d,  $\underline{\text{C}_2\text{H}_5}-\text{O}-\text{CO}$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 6.30$  Hz). Spectre de masse m/e = 331 (M + 1).

*Synthèse du dithiophosphoénolpyruvate 5a.* 4.7 g (0.0243 mole) de bromopyruvate d'éthyle sont ajoutés rapidement à 5.15 g (0.0243 mole) du S,S'-di-isopropyl O-méthyl dithiophosphite **4a** en solution dans le benzène (voir synthèse de **4a**). Le mélange réactionnel est chauffé 24 h à reflux du benzène et laissé 10 jours à la température ambiante. La réaction n'est pas totale. Le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  du mélange réactionnel montre que l'on obtient majoritairement le composé attendu **5a** à  $\delta = +50.2$  et environ 20% du produit de départ **4a** à  $\delta^{31}\text{P}$  dans  $\text{C}_6\text{D}_6$  = +154 ppm. Le produit est purifié par distillation.  $E_{b,0,\text{NNNN}} = 97-105^\circ\text{C}$ . Rendement après distillation = 20%. **5a**. Analyses: calculé % pour  $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{PS}_2$ , C, 42.30; H, 6.73; P, 9.94; S, 20.51; trouvé %, C, 41.92; H, 6.73; P, 9.87; S, 19.56. RMN  $^1\text{H}$  (solvant:  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = 0.91$  (triplet, 3H,  $\underline{\text{CH}_3}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}$ ,  $^3J_{\text{HCH}} = 7.07$  Hz), 1.24 et 1.25 (deux doublets, 12H,  $((\underline{\text{CH}_3})_2\text{CH}-\text{S})_2\text{P}$ ,  $^3J_{\text{HCH}} = 6.7$  Hz,  $^4J_{\text{POCH}} = 0.6$  Hz), 3.64 (heptuplet, 2H,  $((\underline{\text{CH}_3})_2\text{CHS})_2\text{P}$ ,  $^3J_{\text{HCH}} = 6.7$  Hz), 3.92 (quadruplet, 2H,  $\underline{\text{CH}_3}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}$ ,  $^3J_{\text{HCH}} = 7.07$  Hz), 5.73 et 5.85 (partie AB d'un système ABX, 2H,  $\underline{\text{CH}_2}=\text{C}$ ,  $^2J_{\text{HCH}} = 2.0$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 3.3$  et 3.4 Hz). RMN  $^{13}\text{C}$  (solvant:  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = 14.14$  (s,  $\underline{\text{CH}_3}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}$ ), 25.26 (d,  $((\underline{\text{CH}_3})_2\text{CH}-\text{S})_2\text{P}$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 6.03$  Hz), 39.34 (d,  $(\underline{\text{CH}_3})_2\text{CH}-\text{S}\text{P}$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 3.42$  Hz), 61.79 (s,  $\underline{\text{CH}_3}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}$ ), 112.32 (d,  $\underline{\text{CH}_2}=\text{C}$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 5.82$  Hz), 143.99 (d,  $\underline{\text{CH}_2}=\text{C}$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 12.49$  Hz), 161.40 (d,  $\underline{\text{C}_2\text{H}_5}-\text{O}-\text{CO}$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 5.07$  Hz). Spectre de masse m/e = 313 (M + 1).

*Synthèse du dithiophosphoénolpyruvate 5b.* 4.19 g (0.0215 mole) de bromopyruvate d'éthyle sont ajoutés rapidement à 5.16 g (0.0215 mole) de S,S'-di-n-butyl O-méthyl dithiophosphite **4b** en solution dans le benzène (voir synthèse de **4b**). Le mélange réactionnel est chauffé à 60°C pendant 10 h environ puis laissé à la température ambiante pendant 24 h. Le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  montre que l'on obtient majoritairement le composé attendu. On purifie le composé par distillation:  $E_{b,0,\text{NNNN}} = 140^\circ\text{C}$ . **5b**. Analyses: calculé % pour  $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{PS}$ , C, 45.88; H, 7.35; P, 9.12; S, 18.82; trouvé %, C, 45.7; H, 7.34; P, 9.27; S, 18.77. RMN  $^{31}\text{P}$  (solvant:  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = 53.3$ . RMN  $^1\text{H}$  (solvant:  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = 0.70$  (triplet, 6H,  $\underline{\text{CH}_3}-\text{C}_3\text{H}_7-\text{S}-\text{P}$ ,  $^3J_{\text{HCH}} = 7.3$  Hz), 0.90 (triplet, 3H,  $\underline{\text{CH}_3}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}$ ,  $^3J_{\text{HCH}} = 7.1$  Hz), 1.16 (multiplet, 2H,  $\underline{\text{CH}_3}-\text{CH}_2-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{P}$ ), 1.5 (multiplet, 2H,  $\underline{\text{C}_3\text{H}_7}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{P}$ ), 2.8 (multiplet, 2H,  $\underline{\text{C}_3\text{H}_7}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{P}$ ), 3.9 (quadruplet, 2H,  $\underline{\text{CH}_3}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}$ ,  $^3J_{\text{HCH}} = 7.1$  Hz), 5.74 et 5.85 (partie AB d'un système ABX,  $\underline{\text{CH}_2}=\text{C}$ ,  $^2J_{\text{HCH}} = 2$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 3.3$  et 3.5 Hz). RMN  $^{13}\text{C}$  (solvant:  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = 13.53$  (s,  $\underline{\text{CH}_3}-\text{C}_3\text{H}_7-\text{S}-\text{P}$ ), 14.01 (s,  $\underline{\text{CH}_3}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}$ ), 21.88 (s,  $\underline{\text{CH}_3}\text{CH}_2-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{P}$ ),

32.21 (d, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>—CH<sub>2</sub>—S—P, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 3.49 Hz), 32.64 (d, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—S—P, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 5.57 Hz), 112.47 (d, CH<sub>2</sub>=C, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 5.74 Hz), 144.02 (d, CH<sub>2</sub>=C, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 12.50 Hz), 161.50 (d, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>—O—CO, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 6.09 Hz). Spectre de masse m/e = 341 (M + 1).

*Synthèse du phosphitoénol pyruvate 10 et du thiophosphoénolpyruvate 11.* 1.95 g (0.01 mole) de bromopyruvate d'éthyle sont versés lentement sur 1.57 g (0.01 mole) de chlorodiéthylphosphite en solution dans 20 cm<sup>3</sup> de benzène en présence de 1.01 g (0.01 mole) de triéthylamine. La solution devient orangée. On filtre le chlorhydrate sous argon 30 minutes après la fin de l'addition du bromopyruvate. Après élimination du solvant on obtient un liquide brun dont le spectre RMN <sup>31</sup>P montre un pic unique à δ<sup>31</sup>P dans C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> = +134 10. Spectre de masse m/e = 315 et 317 (M + 1). On peut soufrer le composé 10 avant de l'avoir isolé en ajoutant 0.7 g (0.0027 mole) de soufre au mélange précédent avant d'avoir filtré le chlorhydrate. On chauffe 1h à 60°C, le mélange passe de l'orangé au rouge dès que le soufre a réagi. Après avoir filtré le chlorhydrate, le spectre RMN <sup>31</sup>P du mélange réactionnel montre que l'on obtient un composé très majoritaire à δ<sup>31</sup>P dans C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> = +61.9 11. Spectre de masse m/e = 347 et 349 (M + 1).

## RÉFÉRENCES

1. D. D. Davies, *Annu. Rev. Plant Physiol.*, **30**, 131 (1979).
2. D. Minish, N. I. Rizpolozhenskii, V. D. Akamsin et O. A. Raeuskii, *Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim.*, p. 876 (1969).
3. V. M. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield et J. R. Van Wazer, *Topics in Phosphorus Chemistry*, **5**, 331 (1967).
4. V. K. Ahluwalia, K. K. Arora, G. Kaur et B. Mehta, *Synthetic Commun.*, **17**, 1441 (1987).
5. A. J. Kirby, et S. G. Warren, in *The Organic Chemistry of Phosphorus*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam/London/New-York, p. 123 et suivantes (1967).
6. M. J. Kabachnik, A. N. Pudovik, E. S. Batyeva, V. A. Alfonsov et G. U. Zamaletdinova, *Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim.*, p. 1871 (1987).
7. G. C. Levy et G. L. Nelson, in *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemist*, Wiley-Interscience, New York, p. 40 (1972).
8. L. P. Lindeman et J. Q. Adams, *Anal. Chem.*, **43**, 1245 (1971).