

This article was downloaded by:
On: 28 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>

Synthèses D'esters Dithiophosphoriques Comportant Les Fonctions $-SO_2-OH$ ET $-O-SO_2-OH$

Y. Jullien; J. Georges; M. Sindt; M. Schneider; J. L. Mieloszynski; D. Paquer

To cite this Article Jullien, Y. , Georges, J. , Sindt, M. , Schneider, M. , Mieloszynski, J. L. and Paquer, D.(1998) 'Synthèses D'esters Dithiophosphoriques Comportant Les Fonctions $-SO_2-OH$ ET $-O-SO_2-OH$ ', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 134: 1, 137 — 149

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509808545458

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509808545458>

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.

SYNTHÈSES D'ESTERS DITHIOPHOSPHORIQUES COMPORTANT LES FONCTIONS -SO₂-OH ET -O-SO₂-OH

Y. JULLIEN, J. GEORGES, M. SINDT, M. SCHNEIDER,
J.L. MIELOSZYNSKI and D. PAQUER*

Laboratoire de Chimie Organique, Université de Metz, F-57045 Metz, France

(Received 8 July, 1997; In final form 18 November, 1997)

The synthesis of dithiophosphoric acid derivatives by nucleophilic opening of cyclic sultones or sulfates is studied. In some cases 2 diastereoisomers were characterised. The ¹³C and ³¹P NMR studies of these new compounds (including P(S)S and SO₂OH reactive groups) were reported.

Keywords: Sulfur; dithiophosphoric acid derivatives; ¹³C NMR; ³¹P NMR

INTRODUCTION

Les préparations d'acides dithiophosphoriques (ADTP), sont, de nos jours, parfaitement au point^{1,2}.

Ces composés très réactifs peuvent servir de synthon dans de nombreuses réactions organiques et il n'est pas question de citer, ici, toutes ces réactions.

Nous voudrions simplement indiquer que les ADTP sont utilisés principalement :

- en lubrification (voir leurs propriétés complexes vis-à-vis des métaux)³⁻⁶,
- dans des pesticides ou fongicides^{7,8},
- lors de réactions d'addition sur des liaisons multiples⁹⁻¹¹.

* Corresponding Author.

Depuis quelques années, notre laboratoire étudie également certaines réactivités particulières de ces ADTP¹²⁻¹⁵.

Dans ce travail, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'une des possibilités de synthèse offertes par les ADTP : l'ouverture d'hétérocycles saturés¹⁶. Nous avons exploité cette possibilité d'action des ADTP, en tant que nucléophiles, sur des sultones ou sulfates cycliques, afin d'obtenir des dérivés d'acides dithiophosphoriques, comportant des fonctions -SO₂-OH ou -O-SO₂-OH. A notre connaissance, cette possibilité n'avait jamais été exploitée et aucun des composés présentés n'a été, jusqu'à présent, décrit.

¹⁷ Une partie de ce travail a fait l'objet du dépôt d'un brevet.

RESULTATS

Composés de départ

Les acides dithiophosphoriques (ADTP) que nous avons utilisés¹⁴ comme composés de départ, sont préparés, selon la méthode classique^{1,2}, à savoir l'action de P_4S_{10} sur un alcool. Si les composés 1 à 4 sont parfaitement décrits, il n'en va pas de même pour les ADTP 5 à 9. C'est pourquoi, nous avons reproduit dans le tableau I, tous les spectres de RMN ^{13}C et ^{31}P des ADTP utilisés dans ce travail.

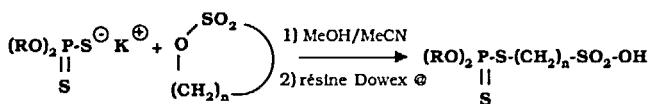
TABLEAU I RMN C-13 et P-31 des ADTP de départ

(RO)2 P(S)-SH									
R	C-13	C-13	C-13	C-13	C-13	C-13	C-13	C-13	P-31
	C=S	C-O	C-O	C-O	S-C	C	C	Me	
C proche									
de P									
1	Et			64,1			15,6	84,7	
				J=6,0			J=8,5		
2	i.Pr			73,5			23,3	81,7	
				J=6,2			J=4,7		
3	n.Bu			67,9		31,7	18,6	13,4	85,2
				J=6,5		J=8,5			

(RO)2 P(S)-SH										
4	n-C12H25	68,3 J=6,4					14,1 85,2			
	CH2	31,9	29,9		29,7	29,6	29,5	29,4		
		29,3	29,2		25,5	22,6				
5	i.BuS(CH2-CH2-O)2 CH2-CH2	70,8	70,0	66,7	41,6	28,4		21,8	87,4	
		70,4	69,4	J=6,0	31,7					
6	t.BUS(CH2-CH2-O)2 CH2-CH2	70,9	70,0	66,7	41,8			30,8	87,4	
		70,3	69,4	J=6,5	27,6					
7	Et-O-C(S)-S(CH2-CH2-O)2 CH2-CH2	214,2	70,3	69,5	66,7	35,1		13,6	87,3	
		70,1	68,6	J=6,2						
		69,9								
8	i.Pr-O-C(S)-S(CH2-CH2-O)2 CH2-CH2	213,3	77,7	69,4	66,5	34,8		21,0	87,2	
		70,2	68,6	J=6,4						
		70,0								
9	Bu-O-C(S)-S(CH2-CH2-O)2 CH2-CH2	214,4	73,9	69,5	66,8	35,1	30,0	19,0	13,6	87,4
		70,3	68,7	J=6,0						
		70,1								

Synthèses des composés comportant la fonction $\text{-SO}_2\text{-OH}$

Il est bien connu que les sultones peuvent être ouvertes par de bons nucléophiles¹⁶. Nous avons exploité cette possibilité en utilisant les sels alcalins des ADTP, qui permettent d'obtenir les composés visés, avec des rendements supérieurs à 95% .



R = Et, i.Pr, n.Bu, C₁₂H₂₅ (n = 3 ou 4) ; Composés 10 à 17 Rdt > 95%

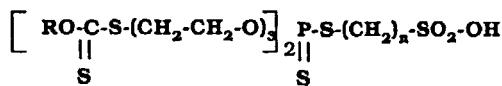
Les spectres de RMN ^{13}C et ^{31}P sont proposés dans le tableau II.

TABLEAU II RMN C-13 et P-31 des composés

<i>(RO)2P(S)-S-(CH₂)_n-SO₂-OH</i>									
R	n	C-13	C-13	C-13	C-13	C-13	C-13	C-13	P-31
		C-O	C-SO ₂	C-S	C-C	C-C	Me/CH ₂	Me	
10	Et	3	63,8 J=6,4	50,1	31,3 J=3,9	24,8 J=4,6		15,1 J=7,8	96,4
11	Et	4	63,9 J=5,9	50,6	32,8 J=3,8	29,0 J=5,5	23,2	15,8 J=8,3	97,0
12	i.Pr	3	73,4 J=7,1	49,7	32,1 J=3,7	25,1 J=5,2		23,5 J=4,6	23,3 J=5,2
13	i.Pr	4	73,3 J=7,3	50,6	32,8 J=3,7	28,9 J=5,8	22,6	23,5 J=4,7	23,3 J=5,4
14	n.Bu	3	70,1 J=7,1	52,0	34,3 J=3,6	34,2	27,8 21,0	15,8	97,3
15	n.Bu	4	67,6 J=7,2	50,7	32,8 J=3,7	31,8	29,3 23,5	18,7	13,6 95,1
16	C ₁₂ H ₂₅	3	68,2 J=6,9	49,8	32,4 J=3,4			14,1	95,4
		CH ₂	31,9	30,1	30,0	29,7	29,7	29,7	29,6
			29,4	29,3	25,6	22,7			
17	C ₁₂ H ₂₅	4	67,9 J=7,0	48,1	32,9 J=3,0			14,0	95,6
		CH ₂	31,8	30,0	29,8	29,8	29,8	29,6	29,5
			29,4	29,2	29,1	25,5	22,5		

Une exploitation similaire de la nucléophilie des ADTP, comportant une fonction O-C(S)-S, permet d'accéder aux composés **18** à **21**, toujours par ouverture des sultones. Il faut cependant noter que les rendements sont plus faibles et peuvent devenir quasiment nuls. Ceci est du, pour une large part, à la difficulté de purification des ADTP comportant des motifs

polyéthoxylés. En effet, une bonne réussite de cette réaction, implique une utilisation d'un sel alcalin très pur des ADTP.



R = Et ; n = 3 ; **18** ; Rdt = 65%

R = Et ; n = 4 ; **19** ; Rdt = 80%

R = i.Pr; n = 3; **20** ; Rdt = 80%

R = n.Bu ; n = 3 ; **21** ; Rdt = 75%

Les spectres de RMN ^{13}C et ^{31}P sont proposés dans le tableau III.

TABLEAU III RMN C-13 et P-31 des composés

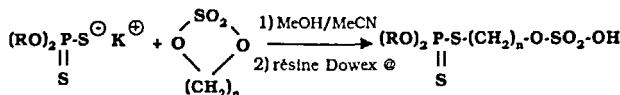
$\{\text{RO}-\text{C(S)-S-(CH}_2-\text{CH}_2-\text{O)}_3\}_2 \text{P(S)-S-(CH}_2)_n-\text{SO}_2-\text{OH}$

Pour le CH₂-O de (CH₂-CH₂-O)_n certains signaux donnent le même δ

R	n	214,2	C-13	C-13	C-13	C-13	C-13	C-13	P-31
			C=S	C-O	C-O	C-O	C-SO ₂	CH ₂	Me
			C proche de P						
18	Et	3	70,1	69,6	66,3	49,7	35,1	13,3	95,5
			70,1	68,9	J=6,3		25,3		
			70,0						
19	Et	4	70,1	70,0	66,3	48,1	35,0	13,6	95,9
			70,1	68,6	J=5,9		28,5		
			70,0				22,6		
20	i.Pr	3	78,0	69,5	66,3	49,8	34,7	21,1	95,0
			70,1	68,8	J=6,1		25,1		
			69,7						
21	n.Bu	3	73,9	69,5	66,4	49,8	35,1	13,6	95,6
			70,2	68,7	J=5,9		30,1		
			70,1				25,2		
							19,0		

Synthèses des composés comportant la fonction -O-SO₂-OH

* Ces composés ont été synthétisés en utilisant un mode opératoire proche du précédent. En effet l'ouverture d'un sulfate cyclique par un nucléophile est une réaction connue¹⁸. Nous avons, de nouveau, exploité cette possibilité en utilisant les sels alcalins des ADTP, ce qui n'avait jamais été mentionné.



Composés 22 à 25

Rdt > 90%

Les spectres de RMN ¹³C et ³¹P sont proposés dans le tableau IV.

TABLEAU IV RMN C-13 et P-31 des composés

(RO)₂P(S)-S(CH₂)₄-O-SO₂-OH

2 formes notées A (majoritaire) et B sont mises en évidence

Les pourcentages à 20°C sont précisés.

Tous les signaux du produit minoritaire (B) ne sont pas portés;

dans ces cas nous considérons qu'ils sont identiques à ceux du composé majoritaire

R	C-13		C-13		C-13		C-13		C-13		C-13		C-13		P-31		%	
	C-O	C-OSO ₂	C-S	CH ₂	Me	CH ₂	Me	CH ₂	Me	CH ₂	Me	CH ₂	Me					
22 A Et	63,5 J=5,8	62,6	32,5	29,3	26,0				15,6	94,3		57%						
			J=4,3		J=5,2				J=8,7									
22 B Et		68,8		27,4	26,1					94,2	43%							
				J=5,8														
23 A i.Pr	73,3 J=7,0	62,6	33,1	30,1	26,2				23,7 J=4,2	91,8	60%							
			J=3,8						23,3 J=5,4									
23 B i.Pr		69,1 J=4,0		27,8	26,3					91,5	40%							
24 A n.Bu	67,5 J=7,7	62,9	32,9	29,7	26,3	31,8	13,4	95,1	70%									
			J=4,4		J=3,7	J=8,5												

(RO)2 P(S)-S(CH2)4-O-SO2-OH									
24 B	n.Bu	69,3	32,8	27,7	26,4			95,0	30%
					J=3,7				
25 A	C12H25	68,0	62,6	33,2	27,8	26,4		14,1	95,4
		J=6,8				J=3,5			56%
	CH2	31,8	30,0	29,9	29,6	29,5	29,4	29,3	
		29,1	25,5	22,6					
25 B	C12H25	69,2						95,4	44%

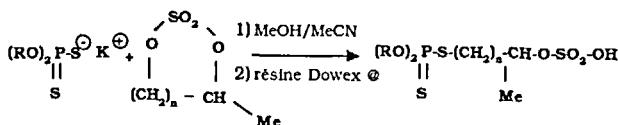
Note:

Les spectres de RMN ^{13}C et ^{31}P montrent que le produit final isolé existe, dans plusieurs cas, sous 2 formes caractérisables par ces spectroscopies. Ces formes sont notées A et B dans les tableaux. Nous considérons qu'il s'agit de diastéréoisomères dus à la présence de l'atome de phosphore du système $-\text{P}(\text{S})\text{-S-}$ et des géométries tétraédriques. Ce phénomène avait déjà été mentionné et nommé "pseudoasymétrie" de l'atome de phosphore¹⁹. Il avait été caractérisé par RMN ^{31}P et ^{13}C ainsi que par RMN 2D (^{13}C - ^{31}P).

Nous devons signaler que nous ignorons totalement les structures précises des 2 formes A et B caractérisées. Nous avons cependant un argument en faveur de cette hypothèse: les spectres de RMN enregistrés à 80°C ne présentent plus qu'une seule forme visible.

D'une façon parfaitement arbitraire l'isomère noté A est celui qui possède le δ le plus élevé en RMN ^{31}P .

* Dans ce cadre nous avons également traité deux sulfates cycliques substitués et obtenus les composés 26 à 28 et 29 à 32. Il faut noter que l'ouverture du sulfate cyclique procède toujours de la même manière et que nous n'avons jamais isolé (même des traces) du composé en -CH(Me)-(CH₂)_n-O-SO₂-OH.



$n = 1$; R = Et, **26** ; R = i.Pr, **27** ; Rdt = 95% ; R = C₁₂H₂₅ ; **28** ; Rdt = 72%

$n = 2$; R = Et, **29** ; R = i.Pr, **30** ; R = n.Bu, **31** ; R = C₁₂H₂₅ ; **32**; Rdt >90%

Les spectres de RMN ¹³C et ³¹P sont proposés dans le tableau V.

TABLEAU V RMN C-13 et P-31 des composés

(RO)2 P(S)-S-(CH₂)_n-CH(Me)-O-SO₂-OH

2 formes notées A (majoritaire) et B sont parfois mises en évidence

Les pourcentages à 20°C sont précisés.

Tous les signaux du produit minoritaire (B) ne sont pas portés;

dans ces cas nous considérons qu'ils sont identiques à ceux du composé majoritaire

	R	n	C-13		C-13		C-13		C-13		C-13		P-31		%
			C-O	C-OSO ₂	C-S	CH ₂	CH ₂	Me	Me	Me	Me	P-31	P-31		
	26	Et	1	63,9 J=6,0	66,8 J=2,9	41,6 J=3,8				21,9 J=8,4	15,6 J=4,5	94,8 23,3 J=5,2			
	27	i.Pr	1	73,7 J=6,9	67,4 J=4,0	41,7 J=3,7				21,8 J=4,5	23,6 J=4,5	91,9 23,3 J=5,2			
	28	C ₁₂ H ₂₅	1	68,2 J=6,7	67,1 J=3,8	42,1 J=3,6				22,0 J=8,5	14,1 J=8,5	95,4 94,6 55%			
				CH ₂	31,8	30,0	29,8	29,6	29,5	29,4	29,3				
					29,1	25,5	22,6								
	29 A	Et	2	63,8 J=5,9	66,8	37,1 J=3,9	28,8			20,2 J=4,7	15,6 J=4,7	94,6 23,3 J=5,5			
	29 B	Et	2		76,1	38,5 J=4,7	29,4			22,3 J=4,7		94,3 23,3 J=5,5		45%	
	30 A	i.Pr	2	73,6 J=7,0	66,7	38,9 J=5,0	30,1			23,0 J=4,7	23,7 J=4,7	92,3 23,3 J=5,5		65%	
	30 B	i.Pr	2		77,2	37,3 J=4,7	29,2			20,5 J=4,7		91,7 J=4,7		35%	

(RO)₂P(S)-S-(CH₂)_n-CH(Me)-O-SO₂-OH

31 A	n.Bu	2	67,6	67,6	38,5	31,8	18,6	22,4	13,5	95,3	77%
			J=6,8		J=4,6	31,7					
						J=8,1					
31 B	n.Bu	2	Signaux non perçus en C-13						94,9	23%	
32 A	C ₁₂ H ₂₅	2	68,1	66,5	39,2	31,9		23,2	14,1	95,8	83%
			J=6,8		J=4,2						
	CH ₂		31,9	30,0	29,9	29,6	29,5	29,4	29,3		
			29,1	25,6	22,7						
32 B	C ₁₂ H ₂₅	2	Signaux non perçus en C-13						95,8	17%	

Il faut noter que pour ces produits, nous n'observons pas de façon systématique le phénomène cité précédemment (isomères A et B) et que les composés **26 à 28** ne sont perçus que sous une seule forme.

CONCLUSION

La nucléophilie des acides dithiophosphoriques, permet de les utiliser pour ouvrir les sultones et les sulfates cycliques. Avec des sulfates cycliques non symétriques, nous avons pu montrer que cette ouverture est très sélective et qu'elle ne conduit qu'à un seul type d'enchaînement carboné.

Par contre dans plusieurs cas nous observons 2 diastéréoisomères pour les composés en -O-SO₂-OH dont l'existence proviendrait, vraisemblablement, d'une disposition géométrique différente autour des atomes du système -P(S)-S-.

PARTIE EXPERIMENTALE

¥ Tous les composés cités ont une analyse élémentaire (C, H, S dosés) qui correspond à la théorie ($\pm 0,3\%$).

¥ Les spectres de RMN ¹³C et ¹H des composés cités ont été enregistrés dans CDCl₃ comme solvant avec le TMS comme étalon interne (pour les composés comportant les groupes Et ou i.Pr, l'adjonction de D₂O est

nécessaire pour avoir une bonne dissolution). En RMN ^1H le δ du OH des groupes SO₂OH ou O-SO₂OH varie avec la dilution.

L'attribution des carbones, en RMN ^{13}C , a été réalisée suite à des séquences d'écho de spin et de transfert de polarisation²⁰.

¥ Les spectres de RMN ^{31}P des composés cités ont été enregistrés dans CDCl₃ comme solvant avec H₃PO₄ comme étalon externe.

Remarque: il faut bien noter que les dissolutions des composés étudiés dans CDCl₃ sont assez difficiles. En effet, et particulièrement pour les produits comportant un groupe Ethyle, la dissolution dans l'eau est beaucoup plus facile que celle dans un solvant organique.

¥ Synthèses des ADTP

Ils sont préparés selon le mode opératoire classique^{1,2}. Les trois premiers sont distillables ; pour les autres il est préférable d'utiliser une purification par "extraction acide/base" selon le processus décrit ci-dessous.

Purification des ADTP

L'ADTP (50 mmoles) est placé dans une solution saturée de 100 ml de bicarbonate de sodium. Les impuretés organiques sont éliminées par 3 extractions avec 50 ml de dichlorométhane. L'ADTP est régénéré par acidification avec 120 ml d'une solution 0,5 N d'HCl et extrait avec du dichlorométhane.

- 1 : Eb = 60°C(13Pa) , Rdt = 90% ; RMN ^1H : 4,2 m, 3,1 s (SH), 1,3 m.
- 2 : Eb = 71°C(39Pa) , Rdt = 96% ; RMN ^1H : 3,9 m, 3,4 s (SH), 1,3 m.
- 3 : Eb = 111°C(20Pa) , Rdt = 98% ; RMN ^1H : 4,2 m, 3,3 s (SH), 1,7 m, 1,4 m, 0,9 t.
- 4 : Rdt = 98% ; RMN ^1H : 4,2 m, 2,8 s (SH), 1,7 m, 1,4 m, 0,9 m.
- 5 : Rdt = 98% ; RMN ^1H : 4,25 m, 3,7 s (SH), 3,65 m, 2,7 t, 2,4 d, 1,6 m, 0,95 d.
- 6 : Rdt = 97% ; RMN ^1H : 4,25 m, 3,7 s (SH), 3,7 m, 2,7 t, 1,3 s.
- 7 : Rdt = 92% ; RMN ^1H : 4,6 m, 4,3 m, 3,7 m, 3,7 s (SH), 3,3 m, 1,4 t.
- 8 : Rdt = 80% ; RMN ^1H : 5,7 m, 4,3 m, 3,7 m, 3,7 s (SH), 3,3 m, 1,3 d.
- 9 : Rdt = 84% ; RMN ^1H : 4,5 m, 4,3 m, 3,7 m, 3,7 s (SH), 3,3 m, 1,7 m, 1,4 m, 0,9 t.

¥ Synthèses des composés en -SO₂-OH

Dans un réacteur, nous introduisons sous gaz inert (azote), 50 mmol de sel d'ADTP dans 50 ml d'un mélange acétonitrile/méthanol (45/5). L'ensemble est agité et porté à 40°C jusqu'à dissolution totale du sel. Nous ajoutons alors goutte à goutte, 50 mmol de sultone diluée dans 10 ml d'acétonitrile. Le mélange est alors porté à reflux durant 4h puis refroidi et concentré sous vide. Il est ensuite purifié par précipitation dans du cyclohexane puis filtré. Le sel récupéré est dissout dans 50 ml de chloroforme et nous additionnons 20 g de résine échangeuse d'ions Dowex®. La solution est agitée 30 mn puis filtrée et concentrée sous vide.

Les composés liquides obtenus ne sont pas distillables.

- 10: Rdt > 95% ; RMN ¹H : 7,3 ps (OH), 4,4 m, 3,2 m, 3,1 m, 2,4 m, 1,6 t.
11: Rdt > 95% ; RMN ¹H : 7,3 ps (OH), 4,6 m, 3,2 m, 3,1 m, 2,2 m, 1,7 t.
12: Rdt > 95% ; RMN ¹H : 8,1 ps (OH), 4,7 m, 3,1 m, 3,0 m, 2,0 m, 1,3 d.
13: Rdt > 95% ; RMN ¹H : 6,8 ps (OH), 4,8 m, 3,2 m, 3,0 m, 1,9 m, 1,3 d.
14: Rdt > 95% ; RMN ¹H : 8,1 ps (OH), 4,7 m, 3,1 m, 3,0 m, 2,0 m, 1,6 m, 1,3 m, 1,0 m.
15: Rdt > 95% ; RMN ¹H : 6,8 ps (OH), 4,8 m, 3,0 m, 2,9 m, 1,9 m, 1,7 m, 1,3 m, 1,0 m.
16: Rdt > 95% ; RMN ¹H : 5,5 ps (OH), 4,1 m, 3,1 m, 3,0 m, 2,1 m, 1,8/1,3 m, 0,9 t.
17: Rdt > 95% ; RMN ¹H : 7,8 ps (OH), 4,0 m, 3,0 m, 2,9 m, 1,9 m, 1,8/1,3 m, 0,9 m.
18: Rdt = 65% ; RMN ¹H : 7,9 ps (OH), 4,6 m, 4,2 m, 3,7 m, 3,3 t, 3,0 m, 2,1 m, 1,4 m.
19: Rdt = 80% ; RMN ¹H : 10,1 ps (OH), 4,6 m, 4,2 m, 3,7 m, 3,3 t, 3,1 m, 2,2 m, 1,4 m.
20: Rdt = 80%; RMN ¹H : 9,6 ps (OH), 5,8 m, 4,3 m, 3,8 m, 3,4 t, 3,2 m, 2,2 m, 1,4 d.
21: Rdt = 75% ; RMN ¹H : 8,2 ps (OH), 4,5 m, 4,2 m, 3,7 m, 3,3 m, 3,1 m, 2,1 m, 1,8 m, 1,4 m, 0,9 t.

¥ Synthèses des composés en -O-SO₂-OH

Le mode opératoire est identique au précédent. Les composés liquides obtenus ne sont pas distillables. La RMN ¹H ne permet pas de distinguer les isomères.

- 22:** Rdt = 90%; RMN ^1H : 10,0 ps (OH), 4,2 m, 4,1 m, 2,9 m, 2,0 m, 1,3 t.
- 23:** Rdt = 90%; RMN ^1H : 9,1 ps (OH), 4,8 m, 4,0 m, 2,9 m, 1,8 m, 1,3 m.
- 24:** Rdt = 95%; RMN ^1H : 9,8 ps (OH), 4,1 m, 4,0 m, 2,9 m, 1,7/1,4 m, 0,9 t.
- 25:** Rdt > 95% ; RMN ^1H : 8,8 ps (OH), 4,1 m, 4,0 m, 2,9 m, 1,9 m, 1,3 m, 0,9 m.
- 26:** Rdt = 95% ; RMN ^1H : 8,8 ps (OH), 4,2 m, 4,1 m, 3,0 m, 1,3 m, 1,2 d.
- 27:** Rdt = 95% ; RMN ^1H : 10,0 ps (OH), 4,9 m, 4,0 m, 3,0 m, 1,3 m, 1,2 m.
- 28:** Rdt = 72% ; RMN ^1H : 6,8 ps (OH), 4,1 m, 4,0 m, 2,9 m, 2,0/1,2 m, 1,2 m, 0,9 m.
- 29:** Rdt > 95% ; RMN ^1H : 7,4 ps (OH), 4,5 m, 4,2 m, 2,9 m, 2,0 m, 1,4 m, 1,3 m.
- 30:** Rdt > 95% ; RMN ^1H : 7,2 ps (OH), 4,8 m, 4,7 m, 3,0 m, 1,9 m, 1,3 m, 1,3 m.
- 31:** Rdt = 94% ; RMN ^1H : 8,4 ps (OH), 4,1 m, 4,0 m, 2,9 m, 2,1/1,4 m, 1,2 d, 0,9 t.
- 32:** Rdt > 95% ; RMN ^1H : 9,3 ps (OH), 4,1 m, 4,0 m, 3,0 m, 1,9 m, 1,3 m, 1,3 m, 0,9 m.

References

- [1] L. Almasi, *Les composés thiophosphorganiques*, Masson Ed. Paris (1976).
- [2] A.J. Burn, S.K. Dewan, I. Gosney, P.S.G. Tan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2**, 753 (1990).
- [3] M.G.B. Drew, M. Hasan, R.J. Hobson, D.A. Rice, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **161** (1986).
- [4] A. Molina, *Asle Trans.*, **30**, 479 (1987).
- [5] B. Jarocki, M. Grochowska, M. Rutkowska, Z. Szelag, J. Spalek, T. Tajber, *Pol. J. Appl. Chem.*, **39**, 309 (1995).
- [6] P.A. Willermet, D.P. Dailey, RD. Carter, P.J. Schmitz, W. Zhu, J.C. Bell, D. Park, *Trib. Int.*, **28**, 163 (1995).
- [7] P.A. Tanner, K.H. Leung, *Appl. Spectrosc.*, **50**, 565 (1996).
- [8] A. Boyd-Boland, S. Magdic, J.B. Bawliszyn, *Analyst*, **121**, 929 (1996).
- [9] N. Borthakur, A. Goswami, *Tetrahedron Lett.*, **36**, 6745 (1995).
- [10] F. Plenat, M. Cassagne, H.J. Cristau, *Synth. Commun.*, **26**, 2941 (1996).
- [11] N.G. Khusainova, T.A. Zyablikova, RG. Resketkova, R.A. Cherkasov, *Zh. Obshch. Khim.*, **66**, 416 (1996) ; C.A. 125 328935n.
- [12] J.M. Ndong Mebah, J.L. Mieloszynski, D. Paquer, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **73**, 49 (1992).
- [13] D. Robert, J.L. Mieloszynski, D. Paquer, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **97**, 83 (1994).
- [14] V. Dodin-Carnot, M. Curci, J.C. Wilhelm, J.L. Mieloszynski, D. Paquer, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **107**, 219 (1995).
- [15] V. Dodin-Carnot, B. Stephan, M. Curci, J.L. Mieloszynski, D. Paquer, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **108**, 1 (1996).

- [16] D.W. Roberts, D.L. Williams, *Tetrahedron*, **43**, 1027 (1987).
- [17] M. Born, T. Lacombe, B. Delfort, J. Georges, J.L. Mieloszynski, D. Paquer, Brevet Français, EN 96/03197 (1996).
- [18] D.A. Tomalia, J.C. Falk, *J. Heterocyclic Chem.*, **9**, 891 (1972).
- [19] G. Grobmann et H. Komber, *Main Group Chemistry News*, **1**, 6 (1994).
- [20] E. Breitmaier, W. Voelter, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, 3ème Ed. VCH Editeur (1990).