



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Université de METZ
UFR SciFA

Laboratoire de Chimie Organique

THESE

présentée à l'Université de METZ
en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ
MENTION CHIMIE, CHIMIE PHYSIQUE

par

Valérie CARNOT-DODIN

ETUDE DE LA REACTIVITE
(régiosélectivité et/ou stéréosélectivité)
D'UN ACIDE DITHIOPHOSPHORIQUE
SUR DES ALCYNES SOUFRES

soutenue le 15 décembre 1994 devant la commission d'examen

Membres du Jury

M. S. MASSON

M. P. LE PERCHEC

M. P. DUBS

M. M. BORN

M. D. P.

M. J.L.

Directeur de recherche CNRS de CAEN (rapporteur)

Directeur de recherche CNRS de VERNAISON (rapporteur)

Directeur de recherche CIBA-GEIGY de BALE

Ingénieur principal à l'Institut Français du Pétrole

Université de METZ (Directeur de thèse)

Université de METZ

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



022 420502 9

UB 8-1619

Université de METZ
UFR SciFA

Laboratoire de Chimie Organique

THESE

présentée à l'Université de METZ
en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ MENTION CHIMIE, CHIMIE PHYSIQUE

par

Valérie CARNOT-DODIN

ETUDE DE LA REACTIVITE (régiosélectivité et/ou stéréosélectivité) D'UN ACIDE DITHIOPHOSPHORIQUE SUR DES ALCYNES SOUFRES

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE -METZ	
N° inv	19941775
Cote	S/M3 94/59
Loc	Majorsie

soutenue le 15 décembre 1994 devant la commission d'examen

Membres du Jury

M. S. MASSON
M. P. LE PERCHEC
M. P. DUBS
M. M. BORN
M. D. PAQUER
M. J.L. MIELOSZYNSKI

Directeur de recherche CNRS de CAEN (rapporteur)
Directeur de recherche CNRS de VERNAISON (rapporteur)
Directeur de recherche CIBA-GEIGY de BALE
Ingénieur principal à l'Institut Français du Pétrole
Professeur à l'Université de METZ (Directeur de thèse)
Professeur à l'Université de METZ

REMERCIEMENTS

Le travail décrit dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique de l'Université de Metz, sous la direction de Messieurs les Professeurs D. PAQUER et J.L. MIELOSZYNSKI. Je tiens à leur exprimer mes sincères remerciements pour les conseils et la disponibilité qu'ils m'ont toujours témoignés.

Je prie Monsieur S. MASSON, Directeur de Recherches au CNRS (Caen) et Monsieur P. LE PERCHEC, Directeur de Recherches au CNRS (Vernaison), de croire à ma plus respectueuse reconnaissance pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail.

Je remercie Monsieur P. DUBS, Directeur de Recherches à CIBA-GEIGY (Bale), qui m'a fait l'honneur d'accepter de participer au jury de cette thèse et d'examiner ce mémoire.

Je tiens également à remercier M. BORN, ingénieur principal de l'IFP, pour sa participation au jury de thèse.

Je remercie également tous les membres du laboratoire qui m'ont permis par leur collaboration ou par amitié d'effectuer ce travail dans de bonnes conditions.

Je pense ainsi à tout le personnel permanent :

Mme M. WANIOWSKI (Spectroscopie RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P),
Mlle C. LUCAS (Spectroscopie de Masse),
M. G. GUARATO, Mme V. PODDIG et Mme F. WUNSCH,

ainsi qu'à tout le personnel enseignant (Professeurs et Maîtres de Conférences).

Mes pensées se tournent également vers mes collègues chercheurs avec lesquels j'ai passé des moments inoubliables au cours de ces trois années, et plus particulièrement : D. ROBERT, M. CURCI, J.M. NDONG MEBAH, J.Y. MELWIG, C. SCHIES, G. GEORGES ainsi que tous les autres.

Je ne saurais terminer sans exprimer ma profonde sympathie à M. J. SAUTEREAU, Maître de Conférences, d'avoir bien voulu me parrainer durant ces deux années de monitorat.

ABBREVIATIONS

ADTP	: acide O,O'-dialkyldithiophosphorique
AE	: addition électrophile
AIBN	: azobisisobutyronitrile
Alk	: alkyle
AN	: addition nucléophile
AR	: addition radicalaire
AS	: addition spécifique
AU	: anti-usure
Bz	: benzene
CA	: chemical abstract
cat	: catalyseur
ChEH	: cholinestérase
cycloHex	: cyclohexyle
CTP	: catalyse par transfert de phase
EP	: extrême-pression
Et	: éthyle
GC/MS	: chromatographie phase vapeur / spectroscopie de masse
i.Bu	: <i>iso</i> -butyle
IC	: ionisation chimique
ICU	: indice charge-usure
IE	: ionisation électronique
i.Pr	: <i>iso</i> -propyle
LCO	: laboratoire de chimie organique
Me	: méthyle
Mes	: mésityle
mmHg	: millimètre de mercure
n.Bu	: butyle normal
<i>p</i>	: para
Ph	: phényle
Py	: pyridine
Rdt	: rendement
RMN	: résonance magnétique nucléaire
SM	: spectroscopie de masse
t.Bu	: <i>tertio</i> -butyle
THF	: tétrahydrofurane
TMEDA :	: N,N,N',N' tétraméthyléthylènediamine
& :	sigle utilisé pour symboliser une triple liaison dans le texte (exemple : -C&C-)

NOTE CONCERNANT LA NOMENCLATURE UTILISEE

La nomenclature utilisée dans ce mémoire est celle éditée par la

Société Française de Chimie

Collection "Dossiers pour l'Enseignement de la Chimie"

LA NOMENCLATURE EN CHIMIE ORGANIQUE et INORGANIQUE

3ème édition - 1988

M. BERNARD et D. PLOUIN

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : PRESENTATION	
PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE	2
I. LES ACIDES DITHIOPHOSPHORIQUES ET LEURS DERIVES	2
I.1. Les applications	2
I.1.1. Applications techniques	2
I.1.2. Applications biologiques	4
I.2. Notions sur la décomposition thermique des acides dithiophosphoriques	7
I.3. Notions sur la réactivité des ADTP	8
I.3.1. Formation de chélates	8
I.3.2. Substitution nucléophile	8
I.3.3. Ouverture d'oxirannes	9
I.3.4. Addition sur les doubles liaisons	10
II. ADDITION DE COMPOSES POSSEDANT UN HYDROGENE ACIDE SUR LES ALCYNES	13
II.1. Addition d'acides carboxyliques	13
II.2. Addition de mercaptans	14
II.2.1. Addition nucléophile	14
II.2.2. Addition radicalaire	17
III. REACTIVITE DES ADTP VIS-A-VIS DES ALCYNES	19
STRATEGIE DE SYNTHÈSE	21
CHAPITRE II : SYNTHÈSE DES PRODUITS DE DEPART	
SYNTHÈSE DES ALCYNES DE DEPART	25
I. ALCYNES VRAIS	25
I.1. 3-(alkylthio) prop-1-yne	25
I.2. alkylthioacétylène	26

II. ALCYNES DISUBSTITUES	27
II.1. 1-(alkylthio) prop-1-yne	27
II.2. 1-(alkylthio) but-2-yne et pent-3-yne	29
II.3. 1,4-(dialkylthio) but-2-yne	30
III. SULFONES	30
IV. ALLENES	31

CHAPITRE III : REACTIVITE

ADDITION D'UN ACIDE DITHIOPHOSPHORIQUE SUR UN ALCYNE	33
I. PRESENTATION	33
I.1. Les acides dithiophosphoriques	33
I.1.1. Préparation	33
I.1.2. Réactivité	34
I.2. Réactivité des alcynes	35
I.3. Conditions de réactions	35
II. REACTIONS ENVISAGEABLES	36
III. RESULTATS	36
III.1. MeCN	43
III.1.1. Alcynes non soufrés	43
III.1.2. Alcynes soufrés en β	43
III.1.3. Alcynes soufrés en α	44
III.2. Triton B, Catalyse par transfert de phase	46
III.3. AIBN	47
III.4. Acétate de Palladium	48
III.5. Cas particulier des allènes	50
IV. CONCLUSION	52

CHAPITRE IV : PARTIE ANALYTIQUE

METHODES D'ANALYSE ORGANIQUE UTILISEES POUR LES ATTRIBUTIONS DES STRUCTURES 54

I. PRESENTATION 54

II. RESULTATS DES ANALYSES EN GC/MS 56

II.1. Présentation 56

II.2. Discussion sur les résultats de GC/MS 57

II.2.1. Importance du signal à 100% 57

II.2.2. Identifications des ions en MS 58

II.2.3. Autres produits observés 60

III. RESULTATS DES ANALYSES EN RMN 73

III.1. RMN ^1H 73

III.2. RMN ^{13}C 76

III.3 RMN ^{31}P 79

IV. CONCLUSION 80

ANNEXES DU CHAPITRE IV TABLEAUX 4.11, 4.12, 4.13, 4.14 et 4.15 :

TABLEAU 4.11 : Composés caractérisés par SM 81

TABLEAU 4.12 : Identification des masses observées en SM 86

TABLEAU 4.13 : RMN ^{31}P des composés phospho-soufrés 88

TABLEAU 4.14 : Caractérisation des alcènes en SM 90

TABLEAU 4.15 : Comparaison des produits secondaires en SM 100

CHAPITRE V : PARTIE EXPERIMENTALE

TECHNIQUES UTILISEES 107

MODES OPERATOIRES 108

I. PREPARATION DE L'ACIDE O,O'-DIISOPROPYLDITHIO- PHOSPHORIQUE ET DE SON SEL 108

II. SYNTHÈSE DES ALCYNES SOUFRES MONOSUBSTITUES 109

II.1. 3-(alkylthio) pro-1-yne	109
II.2. (alkylthio) acétylène	110
II.2.1. Essais de synthèse	110
II.2.2. Synthèse du phénylthioacétylène	111
III. SYNTHÈSE DES ALCYNES SOUFRES DISUBSTITUES	112
III.1. 1-(alkylthio) pro-1-yne	112
III.2. 1-(alkylthio) but-2-yne et pent-3-yne	113
III.2.1. Bromation d'un alcool acétylénique	113
III.2.2. Condensation de mercaptan	114
III.3. 1,4-(dialkylthio) but-2-yne	114
III.3.1. Chloration du 1,4-(dihydroxy) but-2-yne	114
III.3.2. Condensation de mercaptan	115
IV. SYNTHÈSE D'ALLENES	115
V. SYNTHÈSE DES SULFONES	116
VI. PRÉPARATION DES O,O',S-TRIALKYL-DITHIOPHOSPHATES	122
VI.1. Méthode par chauffage dans l'acétonitrile	122
VI.2. Méthode au Triton B	122
VI.3. Méthode à l'AIBN	122
VI.4. Méthode au Palladium/THF	123
VI.5. Méthode au Palladium/Benzène	123
VI.6. Méthode par chauffage sans solvant	123
VI.7. Autres méthodes	133
VI.7.1. CTP 1: (Liquide / Liquide)	133
VI.7.2. CTP 2: (Liquide / Liquide)	133
VI.7.3. CTP 3: (Solide / Liquide)	133
VI.7.4. CTP 4: (Liquide / Liquide)	133
VI.7.5. Méthode au carbonate de potassium	134
VII. SYNTHÈSE D'ACÉTALS	134
VII.1. Synthèse d'une cétone sulfurée	134
VII.2. Synthèse d'acétals	134

VIII. SYNTHÈSE DE THIOCÉTONES	135
CONCLUSION GÉNÉRALE	136
ANNEXE	
ANNEXE 1 : TESTS MÉCANIQUES SUR MACHINE 4 BILLES	
EVALUATION DES PROPRIÉTÉS ADDITIVANTES	137
I. INTRODUCTION	137
II. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE LA MACHINE 4 BILLES	137
III. RESULTATS	139
ANNEXE 2 : RÉCAPITULATIF DES MOLECULES SYNTHÉTISÉES	143
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	150

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Le travail que nous exposons dans ce mémoire est structuré autour de l'objectif suivant :

L'étude de la réactivité de l'acide O,O'-diisopropyldithiophosphorique sur des systèmes acétyléniques (synthèse de O,O',S-trialkyldithiophosphates insaturés).

Ce travail est la continuité d'une étude déjà effectuée au Laboratoire de Chimie Organique, concernant la réactivité de l'acide O,O'-diéthylthiophosphorique sur des systèmes éthyléniques.

De part la vocation du laboratoire (synthèse de dérivés soufrés et phosphorés), nous nous sommes intéressés à l'addition de l'acide dithiophosphorique sur des systèmes acétyléniques sulfurés, thème qui a été relativement peu développé.

D'un point de vue application, les triesters dithiophosphorés sont utilisés en tant qu'additifs pétroliers et en tant qu'insecticides. Ces dérivés ont connu un essor depuis les années 1950.

Au niveau fondamental, nous avons examiné particulièrement la régiosélectivité de l'attaque d'un acide dithiophosphorique sur un alcyne, et la stéréosélectivité éventuellement possible.

Dans ce mémoire, nous présentons nos travaux de la manière suivante :

- étude bibliographique et stratégie de synthèse,
- préparation des alcynes de départ,
- étude de la réactivité de l'acide O,O'-diisopropyldithiophosphorique sur les dérivés acétyléniques,
- études analytiques,
- résultats expérimentaux.

CHAPITRE I
PRESENTATION

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Nous examinerons successivement dans ce paragraphe :

- une présentation des acides dithiophosphoriques et de leurs dérivés,
- les réactions d'acides carboxyliques et de mercaptans sur les alcynes,
- les réactions décrites entre un acide dithiophosphorique et un alcyne.

I. LES ACIDES DITHIOPHOSPHORIQUES ET LEURS DERIVES

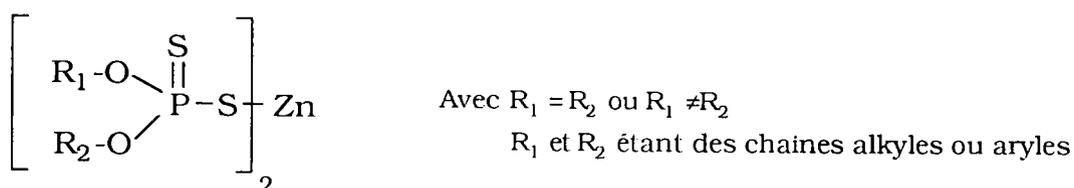
I.1 Les applications

L'étude des composés thiophosphoorganiques a de tous temps intéressé les chimistes. Ce phénomène peut être attribué aux nombreuses applications industrielles, que nous pouvons diviser en deux catégories :

- les applications techniques : les dérivés phosphorés interviennent comme agents de flottation, plastifiants, surfactants, additifs pour lubrifiants,
- les applications biologiques et pharmacologiques : on les trouve principalement dans les insecticides et médicaments.

I.1.1 Applications techniques

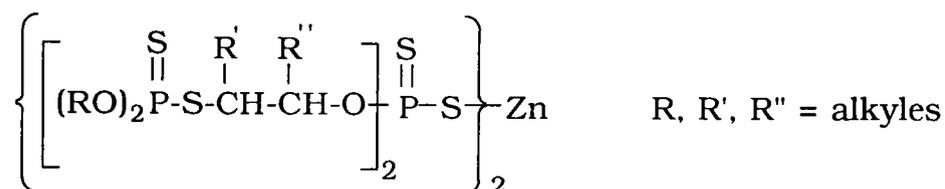
Le domaine de la lubrification est celui où les dérivés thiophosphoorganiques sont le plus souvent utilisés. On peut citer de nombreux exemples. Les plus connus sont les dialkyldithiophosphates de zinc qui possèdent des propriétés mécaniques intéressantes.



Ceux-ci sont de bons agents anti-oxydant^{1,2}, anti-usure^{3,4} et extrême-pression^{5,6}.

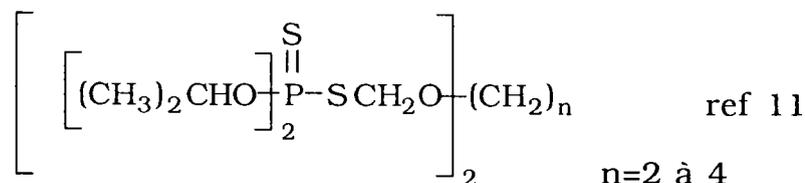
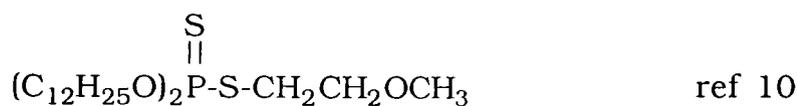
L'étude de leur mode d'action, bien que mal définie, a fait l'objet de nombreuses publications^{7,8}.

La présence des atomes de soufre et de phosphore semble essentielle à l'activité de ces molécules. Une étude réalisée par l'Institut Français du Pétrole (I.F.P.)⁹ montre que, plus le nombre d'hétéroatomes est important, plus leur efficacité est grande et ceci à de plus faibles concentrations. De nouveaux dialkyldithiophosphates de zinc de structure plus complexe⁹ ont été préparés : les dialkyldithiophosphoryldithiophosphates de zinc de formule:



Les recherches s'orientent actuellement vers d'autres composés phospho-soufrés fonctionnalisés : les O,O',S-trialkylthionophosphates contenant le maximum d'hétéroatomes. Ils sont utilisés par exemple comme additifs :

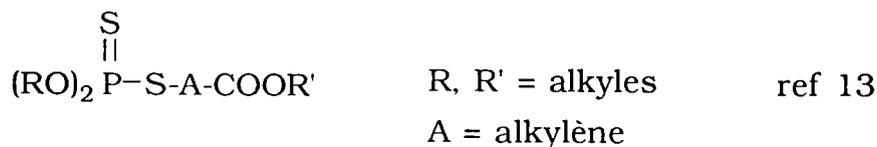
-Anti-usure



- Extrême-pression



R = alkyle



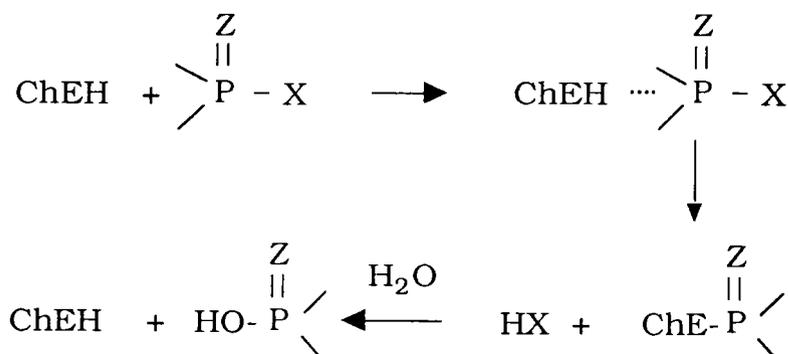
Par ailleurs, d'autres applications¹⁴ en dehors de la lubrification sont possibles. On trouve en effet le même type de dérivés phosphorés au niveau des agents de flottation, plastifiants, ignifugeants, stabilisants, anti-statiques¹⁵. On notera enfin le cas particulier des monomères acryliques thiophosphorés utilisés pour la formulation d'antidéflagrants¹⁶ et d'ignifugeants¹⁷.

I.1.2 Applications biologiques

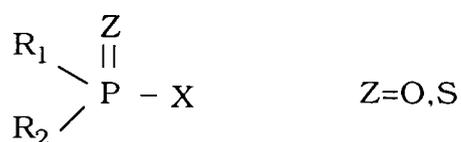
On trouve également des applications de dithiophosphates dans les domaines de la biologie et de la pharmacologie, ce que nous allons résumer brièvement.

a) Les insecticides

Les composés organo-phosphorés possèdent de très bonnes propriétés insecticides. De nombreuses études ont été effectuées afin d'évaluer la "force" d'un insecticide¹⁸⁻²¹. Celle-ci est fonction de différents paramètres : nature des groupements R₁, R₂, de Z, du groupe portant X.... Ils interviennent en tant qu'inhibiteurs spécifiques de la cholinestérase²²⁻²⁸, enzyme indispensable à la transmission de l'influx nerveux. Une cholinestérase phosphorylée est alors créée selon le schéma suivant:

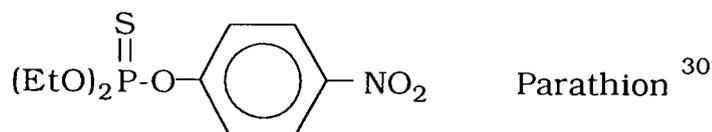


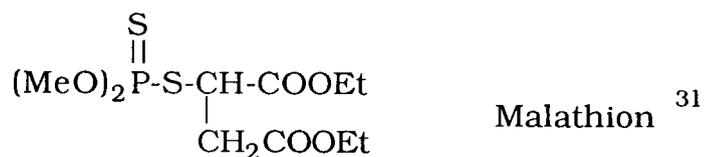
La formule générale de ces dérivés phosphorés est la suivante²⁹ :



R₁, R₂, X = alkyles, alcyles ou alcoxyles

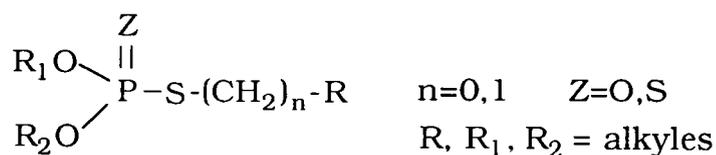
A titre d'exemple on peut citer :



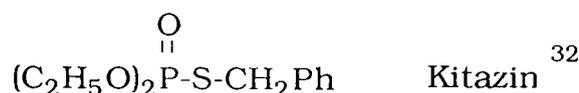


b) Les fongicides

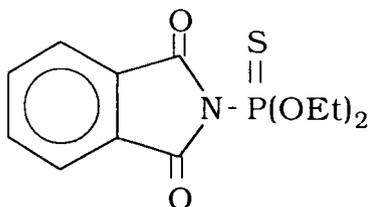
Contrairement à ce que l'on vient de voir, les composés thiophospho-organiques possédant des effets fongicides sont peu nombreux. Ils présentent néanmoins une grande sélectivité, et ceci permet de supposer que leur mécanisme d'action est varié. La formule générale de ces fongicides est la suivante:



Par exemple :

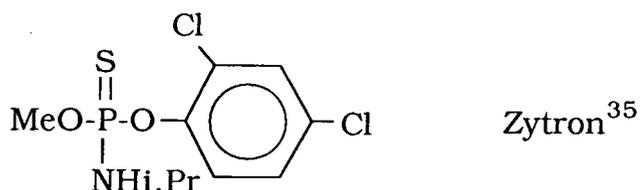
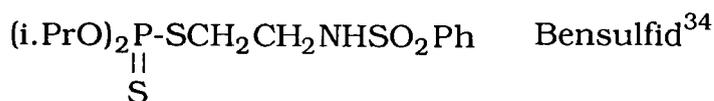


On peut citer également, parmi les plus représentatifs, les dérivés thiophosphorés hétérocycliques³³.



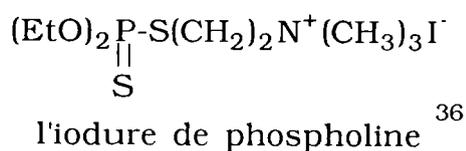
c) Les herbicides

Certains composés organophosphorés agissent comme herbicides. Ils interviennent dans le système d'oxydo-réduction, bloquant des processus comme la photosynthèse en désactivant la chlorophylle. Parmi les dithiophosphates utilisés, on peut citer :

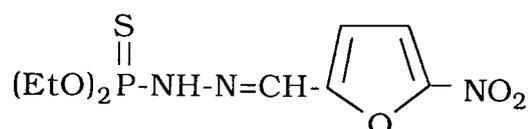


d) Les applications thérapeutiques

Elles sont basées sur la propriété des dérivés phospho-organiques à inhiber la cholinestérase. Cet effet est recherché en ophtalmologie : action myotique dans le traitement du glaucome:



Ils manifestent également des propriétés anti-infectieuses (bactéricides, anti-parasitaires) :



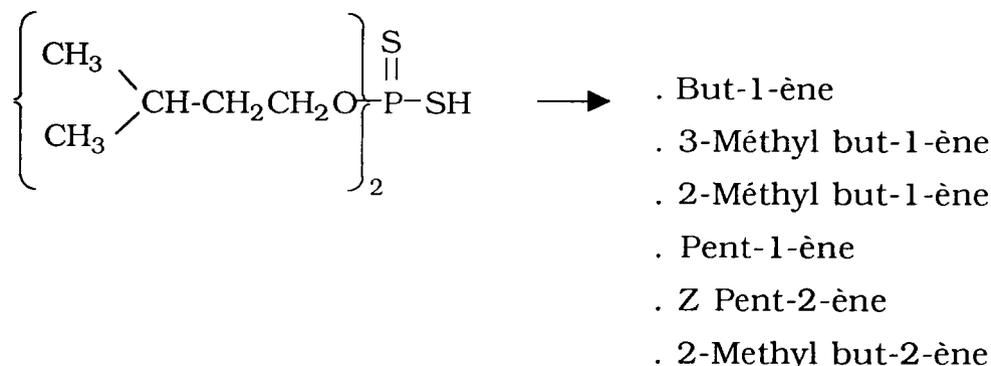
Hydrazide diester de l'acide thiophosphorique³⁷

Les applications sont *a priori* conséquentes, mais du fait de leur relative toxicité un nombre restreint de composés actifs est utilisé en thérapie.

I.2 Notions sur la décomposition thermique des acides dithiophosphoriques

Plusieurs publications³⁸⁻⁴⁰ traitent de la décomposition thermique des acides dithiophosphoriques (ADTP). Ceux-ci se dégradent à la chaleur selon une chaîne de réactions chimiques complexes. On constate que les produits de pyrolyse sont essentiellement constitués d'oléfines ayant la structure de l'alcool utilisé lors de la synthèse de l'acide de départ.

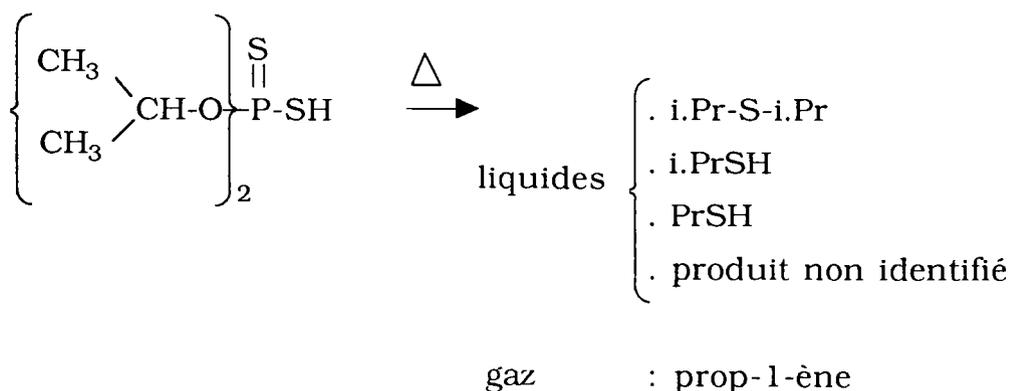
On peut prendre comme exemple l'acide O,O'-diisoamylidithiophosphorique qui se décompose entre autres en 6 oléfines différentes³⁸ :



L'étude du mécanisme a fait l'objet de plusieurs publications⁴¹⁻⁴⁴ mais reste très controversée. Cependant, il est certain que la stabilité des ADTP est fonction de la structure du groupement alkyle : plus le nombre d'atomes d'hydrogène sur le carbone en position β (par rapport au phosphore) est faible et plus le produit est stable thermiquement⁴⁰.

Outre ces oléfines qui constituent la majeure partie des produits de décomposition, on note également la formation de mercaptans, de sulfure d'hydrogène, de polysulfures et de résidus polymériques.

A partir de l'acide O,O'-diisopropyldithiophosphorique par exemple, on obtient les dérivés suivants⁴⁰ :



I.3 Notions sur la réactivité des ADTP

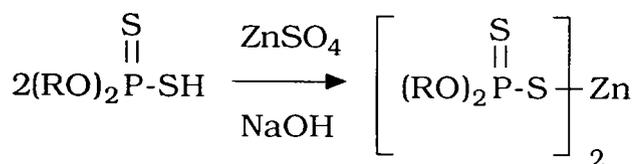
Plusieurs travaux font mention de la réactivité des acides dithiophosphoriques. Ce sont des acides forts⁴⁵ qui permettent un grand nombre de réactions:

- formation de chélates avec les métaux,
- substitution nucléophile sur des halogénures d'alkyles,
- ouverture d'oxirannes,
- addition sur les doubles liaisons carbone-carbone.

Nous développerons essentiellement à ce niveau, les études effectuées au laboratoire.

I.3.1 Formation de chélates⁴⁶⁻⁴⁹

Les ADTP entrent dans la préparation des dialkyldithiophosphates métalliques. Les plus connus sont les dithiophosphates de zinc qui sont utilisés en tant qu'additifs pour lubrifiants. On peut les obtenir facilement en traitant les dialkyldithiophosphates par le sulfate de zinc en milieu alcalin⁴⁶.



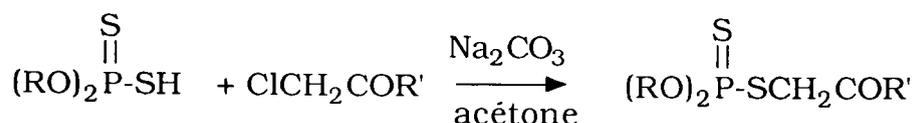
R= alkyle, alkyle soufré, aryle.....

D'autres méthodes sont préconisées à partir de l'oxyde de zinc^{38,40} ou du chlorure de zinc⁴⁷.

Les ADTP sont aussi utilisés afin de complexer d'autres métaux comme le cuivre⁴⁸, le cadmium⁴⁸, le palladium⁴⁸, le thallium⁴⁹

I.3.2 Substitution nucléophile⁵⁰⁻⁵³

Cette réaction permet d'obtenir des O,O',S-trialkyldithiophosphates fonctionnalisés. Elle consiste à substituer un atome de chlore ou de brome par un acide dithiophosphorique^{50,51} en présence d'une base⁵².



R= alkyle, aryle R'= alkyle

La réaction peut se faire à partir des sels de l'ADTP⁵³ :



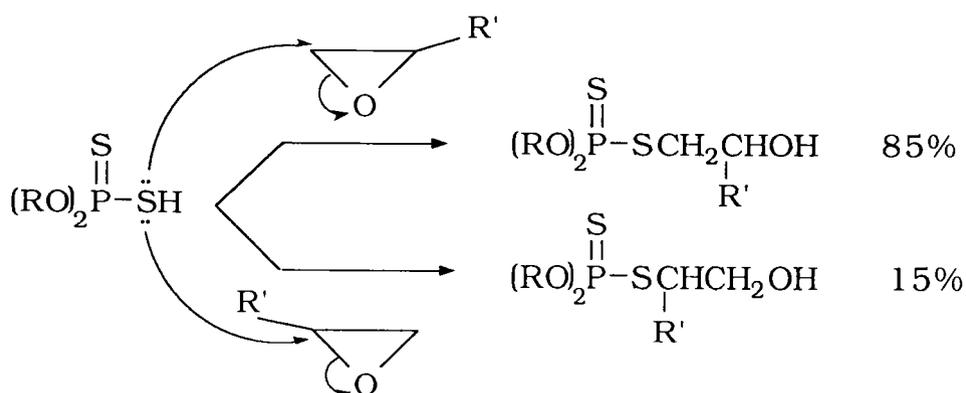
R= alkyle, aryle

M= Na, K, NH₄

X= Cl, Br

I.3.3 Ouverture d'oxirannes⁵⁴⁻⁵⁶

Les ADTP s'additionnent facilement sur les oxirannes⁵⁴. Cette réaction a été particulièrement étudiée au Laboratoire de Chimie Organique (LCO)^{55,56}. Les RMN ¹³C et ³¹P prouvent que l'attaque se fait du côté le moins encombré, dans le cas des oxirannes dissymétriques avec un rapport de 85/15 environ⁵⁴.

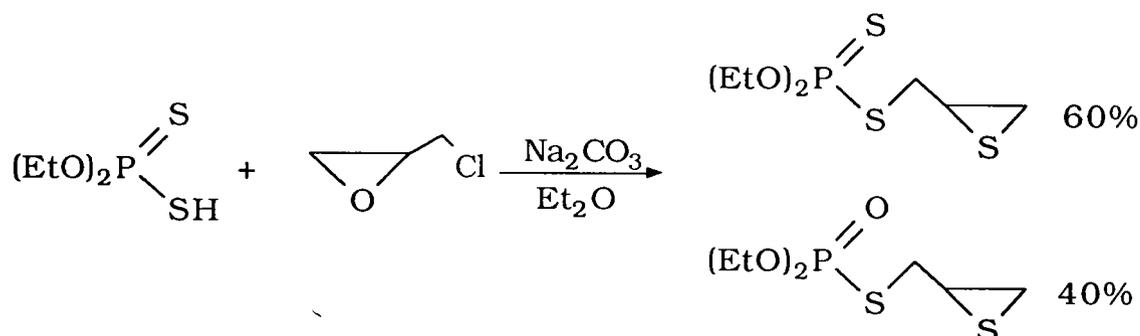


R= alkyle, alkyle soufré, aryle

R'= alkyle

On peut noter que cette réaction ne nécessite ni solvant ni catalyseur. Plusieurs oxirannes ont été étudiés, à savoir l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène et l'épichlorhydrine.

Le schéma proposé ci-dessus est valable pour les deux premiers oxirannes. Par contre dans le cas de l'épichlorhydrine (après traitement en milieu basique), on obtient un mélange équimolaire de deux triesters : un ester dithiophosphorique et un ester thiophosphorique.



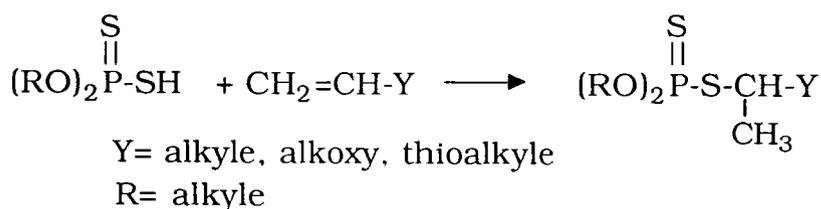
La réaction s'effectue en deux étapes avec formation d'épithiochlorhydrine puis substitution de l'atome de chlore⁵⁶.

I.3.4 Addition sur les doubles liaisons^{45,57-62}

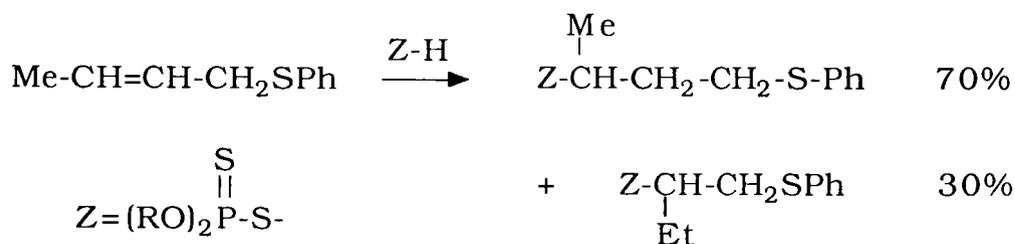
Les ADTP s'additionnent sur les doubles liaisons carbone-hétéroatome^{57,58} et carbone-carbone^{45,59-62}. Ce sont des réactions ioniques se produisant sur une double liaison activée ou non^{45,62} ou des réactions radicalaires^{60,61}.

La réaction de type ionique a été approfondie au LCO⁵⁹. Différents alcènes ont été étudiés : des alcènes simples, bicycliques, contenant un hétéroatome (O ou S) et des dérivés éthyléniques conjugués.

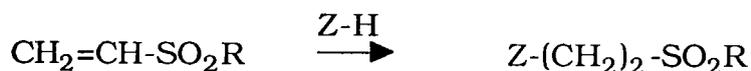
Dans la plupart des cas, on obtient des O,O,S triesters suivant une addition de type "Markovnikoff", par exemple :



On peut noter quelques exceptions. Pour les systèmes de type Me-CH=CH-CH₂Y, on observe la formation des deux isomères, mettant bien en valeur le rôle ionique de l'ADTP :



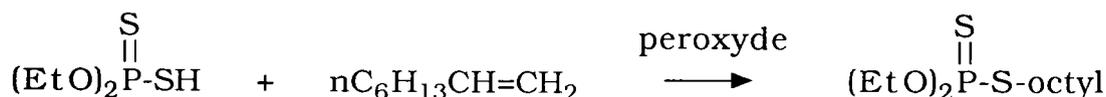
Dans le cas particulier des dérivés éthyléniques conjugués contenant un groupe électro-attracteur, une addition de type "Michael" est observée :



R=alkyle, aryle

Quelque soit le cas de figure, cette réaction est intéressante du point de vue de sa mise en oeuvre car elle ne nécessite ni solvant ni catalyseur.

L'addition radicalaire des ADTP sur des oléfines est également possible^{60,61}. On peut obtenir ainsi, à partir du oct-1-ène le produit suivant :

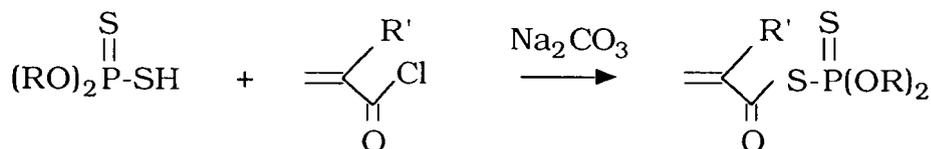


l'initiateur utilisé étant l'hydroperoxyde de cumène.

** Cas particulier des composés acryliques*

Toutes les réactions répertoriées ci-dessus ont été appliquées au LCO en série acrylique⁶³, dans le but de synthétiser des acrylates dithiophosphorés. Nous pouvons ainsi mentionner :

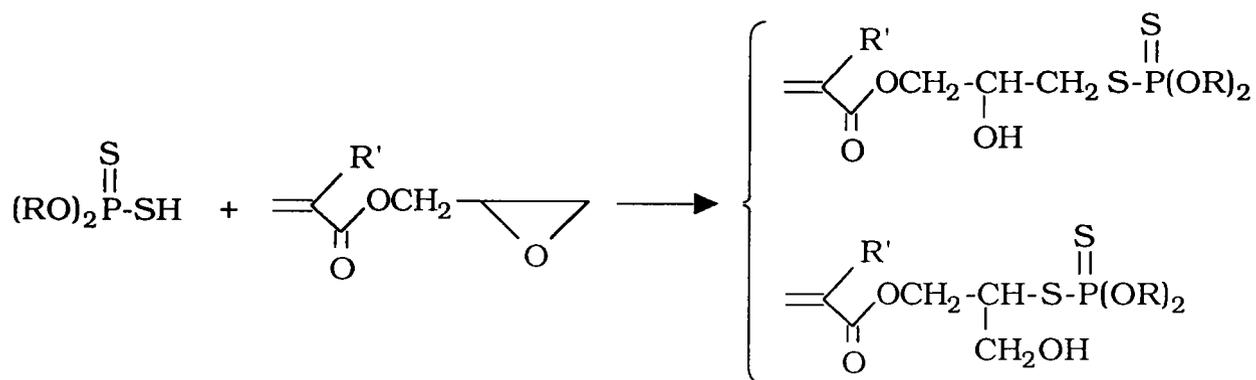
- la substitution nucléophile entre un ADTP et un chlorure d'acide acrylique :



R'=H, Me

R=alkyle, thioalkyle

- l'ouverture d'un oxiranne ou d'un thiiranne acrylé :

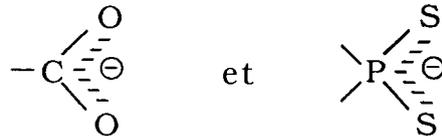


R'=H, Me

R=alkyle, thioalkyle

II. ADDITION DE COMPOSES POSSEDANT UN HYDROGENE ACIDE SUR LES ALCYNES

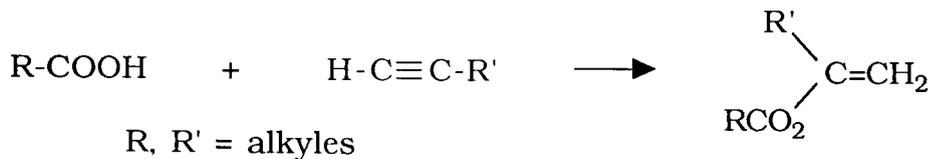
Avant d'aborder l'étude de l'addition d'un ADTP sur un alcyne, nous nous sommes penchés tout d'abord sur l'action de composés à hydrogène acide. Nous nous sommes limités aux acides carboxyliques, qui ont globalement une structure anionique proche :



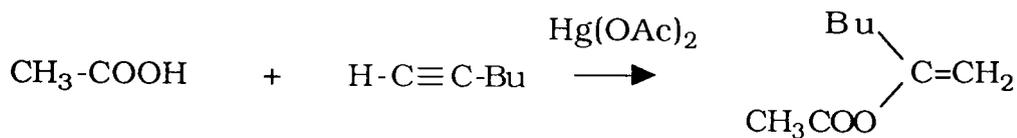
et aux mercaptans qui possèdent une fonction SH également présente au niveau des ADTP.

II.1 Addition d'acides carboxyliques⁶⁴⁻⁶⁸

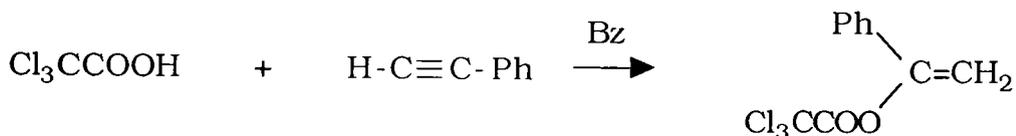
La réactivité des acides carboxyliques sur les alcynes monosubstitués (mécanisme ionique) conduit toujours au composé présenté⁶⁴⁻⁶⁸ :



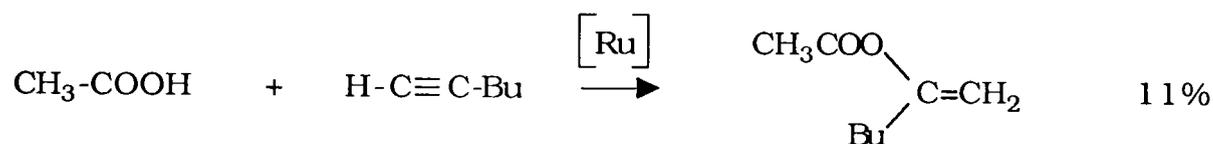
On peut donner comme exemple l'addition de l'acide acétique sur le hex-1-yne⁶⁴ :



ou encore le cas particulier de l'acide trichloroacétique sur le phénylacétylène⁶⁵.



Une étude plus récente de Mitsudo *et al*⁶⁶ a permis d'identifier plusieurs isomères, à savoir :

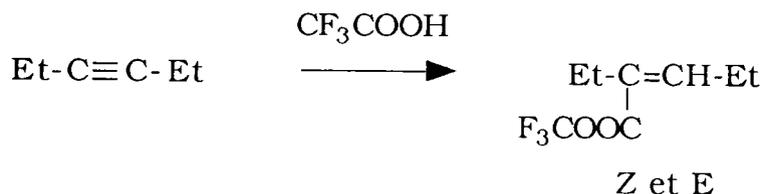


forme Z 24%

forme E 32%

Cette réaction n'est évidemment pas stéréosélective.

Dans le même ordre d'idée, Peterson *et al*⁶⁸ ont étudié la réactivité de l'acide trifluoroacétique vis à vis du hex-3-yne ; dans ce cas ils observent également une réaction non stéréosélective.



II.2 Addition de mercaptans

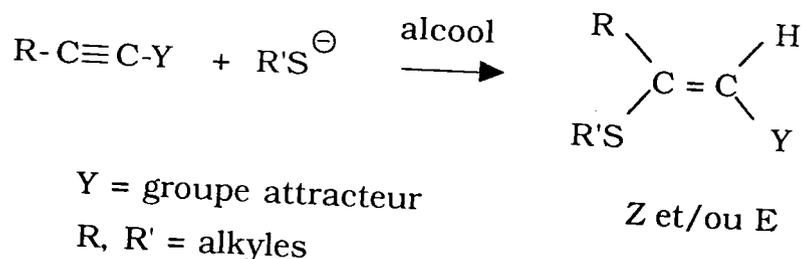
La réactivité des alcynes vis à vis des mercaptans est largement décrite dans la littérature⁶⁹⁻⁸⁷ et l'on note deux mécanismes principaux :

- soit une addition nucléophile
- soit une addition radicalaire.

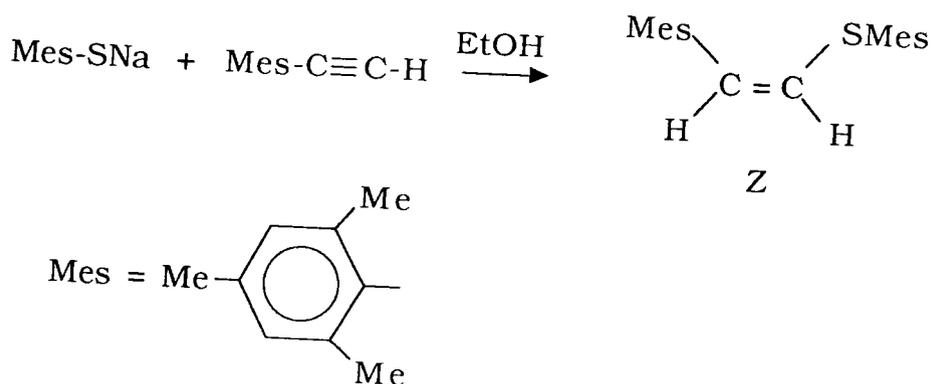
II.2.1 Addition nucléophile⁶⁹⁻⁸¹

Concernant l'addition nucléophile sur des alcynes, nous allons considérer le cas des alcynes substitués⁶⁹⁻⁷⁸.

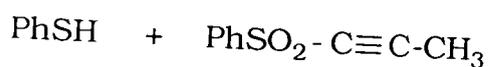
* Les alcynes contenant un groupement électro-attracteur sont très réactifs vis-à-vis des additions nucléophiles⁶⁹.



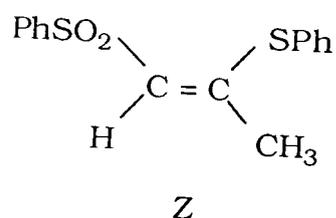
Truce⁷⁰ en 1961, établit un mécanisme de type ANTI lors de l'addition du mésitylène thiol sur le mésitylacétylène en présence d'une base.



Ce résultat est vérifié par Stirling⁷¹ en 1964 et Selling⁷² en 1975 à partir de sulfones:



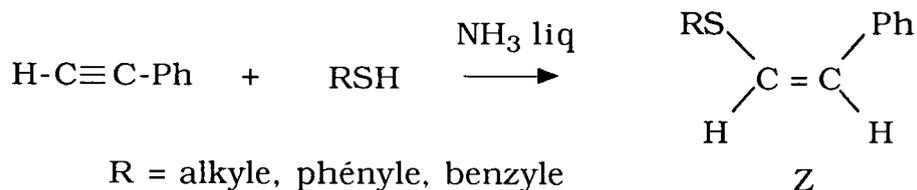
↓
addition ANTI



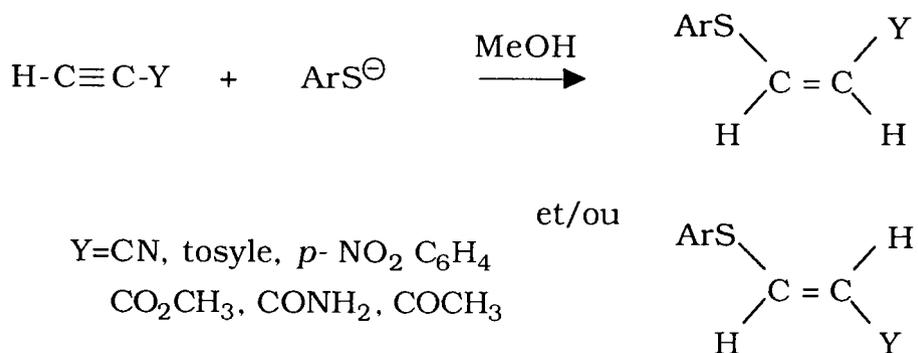
La réaction s'effectue en présence d'une base (NaOH, Et₃N) en milieu alcoolique (EtOH, MeOH).

La forme Z est obtenue préférentiellement à la forme E pourtant plus stable.

Plus récemment une équipe japonaise⁷³ a utilisé l'ammoniac liquide afin de parvenir également à l'isomère Z.



D'un point de vue mécanistique, Truce *et al*⁷⁴ se sont intéressés à l'influence du groupement activateur au niveau de la stéréosélectivité de l'addition ANTI. La réaction étudiée est la suivante :



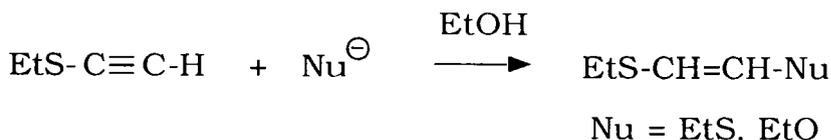
Il en ressort deux catégories de substrats :

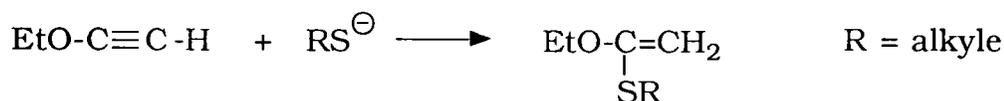
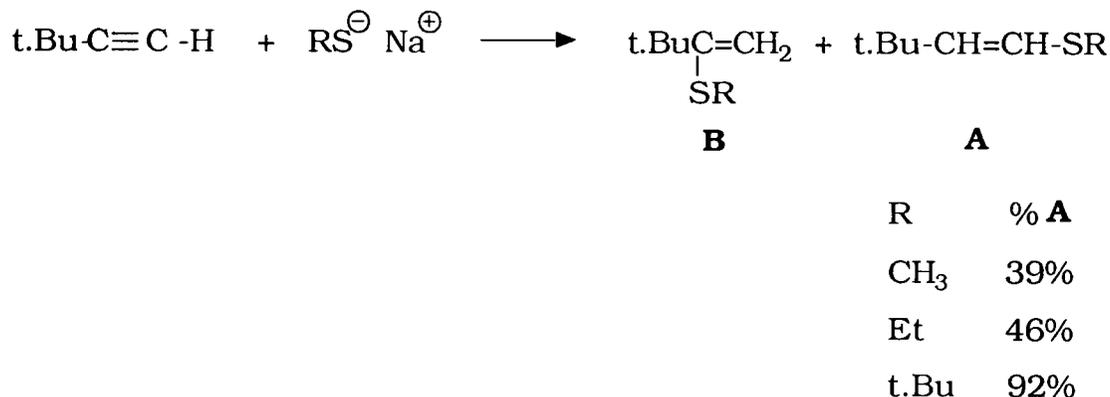
. Dans le premier groupe (Y = CN, tosyle, *p*-NO₂ C₆H₄), on observe une addition ANTI avec une stéréosélectivité de 100%.

. Par contre, pour le deuxième groupe (Y = CO₂CH₃, CONH₂, COCH₃), si le degré de stéréosélectivité ANTI reste élevé, on note l'apparition du produit d'addition SYN avec les pourcentages suivants : 8%-13%-18% à 0°C.

Donc, dans le cas d'alcynes substitués de ce type, l'addition ANTI est largement favorisée, mais suivant la nature du substituant il est possible d'obtenir les deux isomères Z et/ou E.

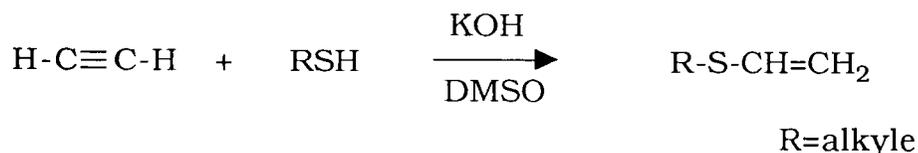
* Nous notons également dans la littérature⁷⁵⁻⁷⁸, trois autres exemples qui permettent d'isoler l'un ou l'autre des isomères.





Les auteurs ne précisent pas la stéréosélectivité.

* On citera pour finir un exemple d'addition nucléophile sur l'acétylène⁷⁹⁻⁸¹.



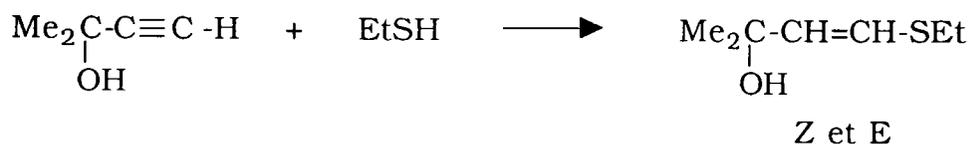
II.2.2 Addition radicalaire⁸²⁻⁸⁷

Ce type de réaction a intéressé un bon nombre de chercheurs⁸²⁻⁸⁷.

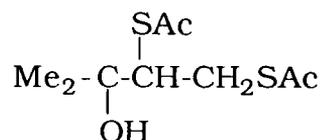
Elle est mise en oeuvre par des initiateurs de radicaux libres (ultra-violets, peroxyde, AIBN).

En 1973, Mantione *et al*⁸² ont observé que le produit obtenu par addition radicalaire était différent de celui obtenu par addition ionique.

Cette étude concerne la réactivité de l'éthanethiol sur des triples liaisons monosubstituées :

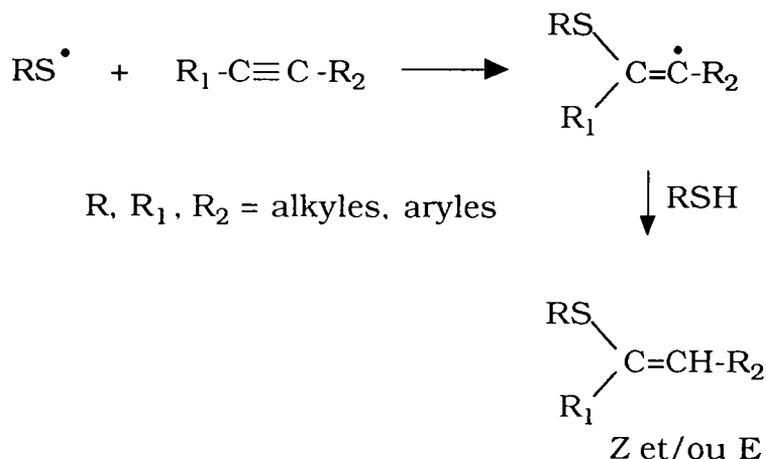


Ce travail confirmait les résultats obtenus par Bader⁸³ lors de l'addition de l'acide thioacétique sur le même type de composé. Il faut cependant noter que l'auteur cité obtenait en plus le produit de la double addition :



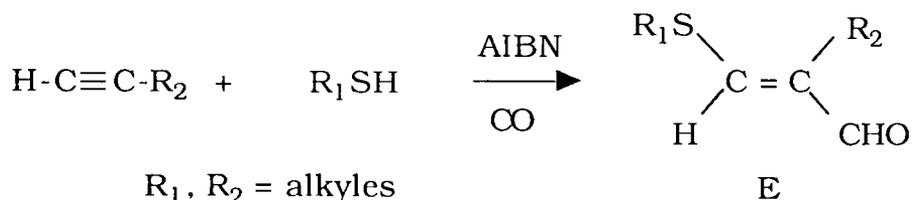
D'autre part la réaction citée n'est pas toujours stéréospécifique⁸⁴.

En 1970, Griesbaum⁸⁵ s'est intéressé à ce problème :



Il a montré que la stéréosélectivité était en fait fonction des différents groupements R, R₁ et R₂.

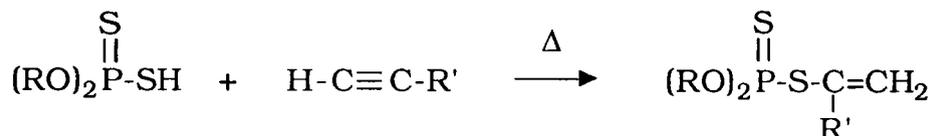
Dans le cas particulier de la carbonylation d'alcynes en présence de mercaptans, Nakatani *et al*⁸⁶ proposent une sélectivité de 100% :



On constate donc qu'il n'y a pas de règle générale, les résultats étant largement fonction de la nature des réactifs étudiés.

III. REACTIVITE DES ADTP VIS-A-VIS DES ALCYNES

La réactivité des ADTP vis-à-vis des alcynes a été très peu étudiée. En effet, quatre références⁸⁸⁻⁹¹ seulement traitent de ce thème avec uniquement des alcynes monosubstitués⁸⁸ :



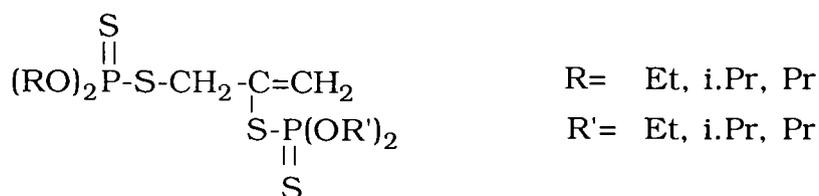
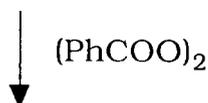
avec R= Et, Pr, Bu

R'= Bu, nC₅H₁₁, Ph

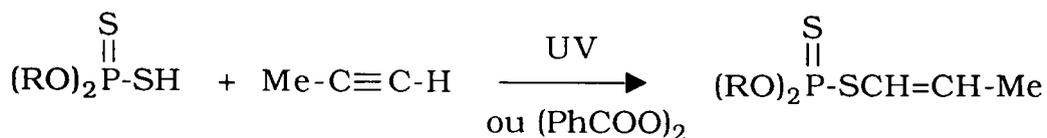
Rdt de 58% à 83%

Les résultats des différents travaux réalisés sont contradictoires. Lors de l'addition radicalaire d'un ADTP sur un alcyne vrai, le résultat obtenu n'est pas le même suivant les auteurs.

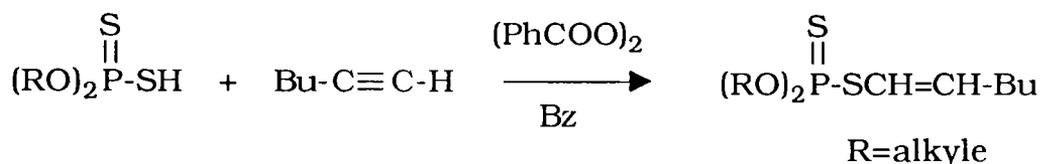
En effet, Zemlyanskii *et al*⁸⁹ obtiennent l'isomère présenté qui comporte le système -C=CH₂ :



alors que, l'équipe d'Oswald⁹⁰ (en accord avec J.W. Baker⁹¹) aboutit à l'autre isomère (-CH=CH-) en utilisant des conditions similaires :



R= Et, Me



Les exemples d'addition d'ADTP sur des alcynes étant peu nombreux dans la littérature, nous avons choisi d'explorer cette réaction de façon complète. Notre but était de viser des réactions régiosélectives et si possible stéréosélectives.

D'après ce que nous avons vu avec les acides carboxyliques et les mercaptans, nous pouvons envisager différents mode d'action, selon un processus ionique ou radicalaire, permettant d'aboutir aux isomères Z et E.

Une des spécificités du LCO étant la synthèse et l'étude de la réactivité de composés sulfurés et phosphorés, nous avons décidé de travailler avec des alcynes sulfurés. Ces produits ne sont pas disponibles sur le marché ; la première partie de notre étude consistera en la synthèse de ces dérivés.

STRATEGIE DE SYNTHÈSE

L'objectif de ce travail est axé sur l'étude de la réactivité des acides O,O'-dialkyldithiophosphoriques sur des systèmes acétyléniques dans le but de synthétiser des produits insaturés correspondants. Pour cela, il nous a donc fallu :

- préparer par des voies de synthèse classiques, les alcynes soufrés de départ, afin d'évaluer l'influence éventuelle de l'hétéroatome,

- mettre au point des techniques de synthèse adaptées, en essayant de favoriser l'un ou l'autre des composés insaturés (notés **a** et **b** dans la suite de ce travail),

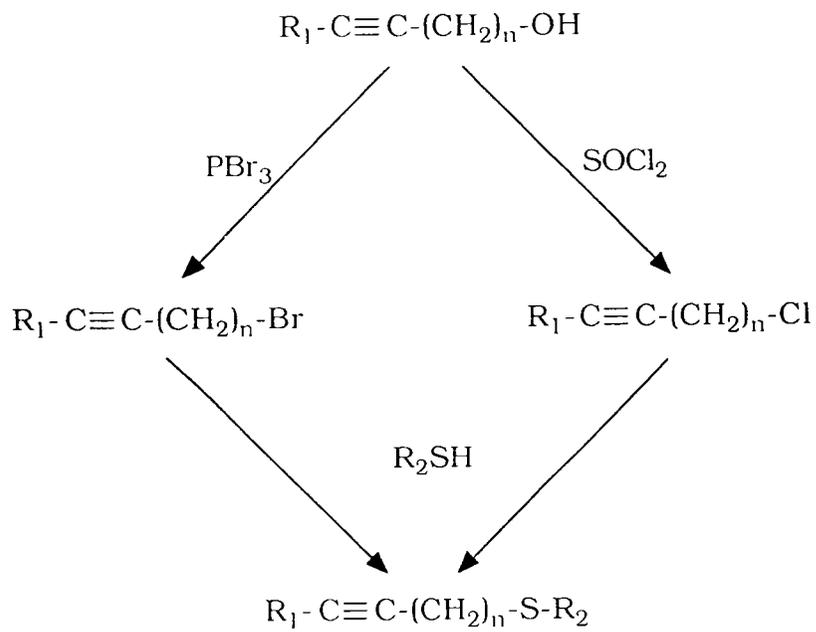
- éviter les réactions de double condensation.

Nous représentons ces différents points par les schémas suivants :

- Schéma 1 : Synthèse des alcynes soufrés,
- Schéma 2 : Réactivité des ADTP vis à vis des alcynes.

Schéma 1

SYNTHESE DES ALCYNES SOUFRES



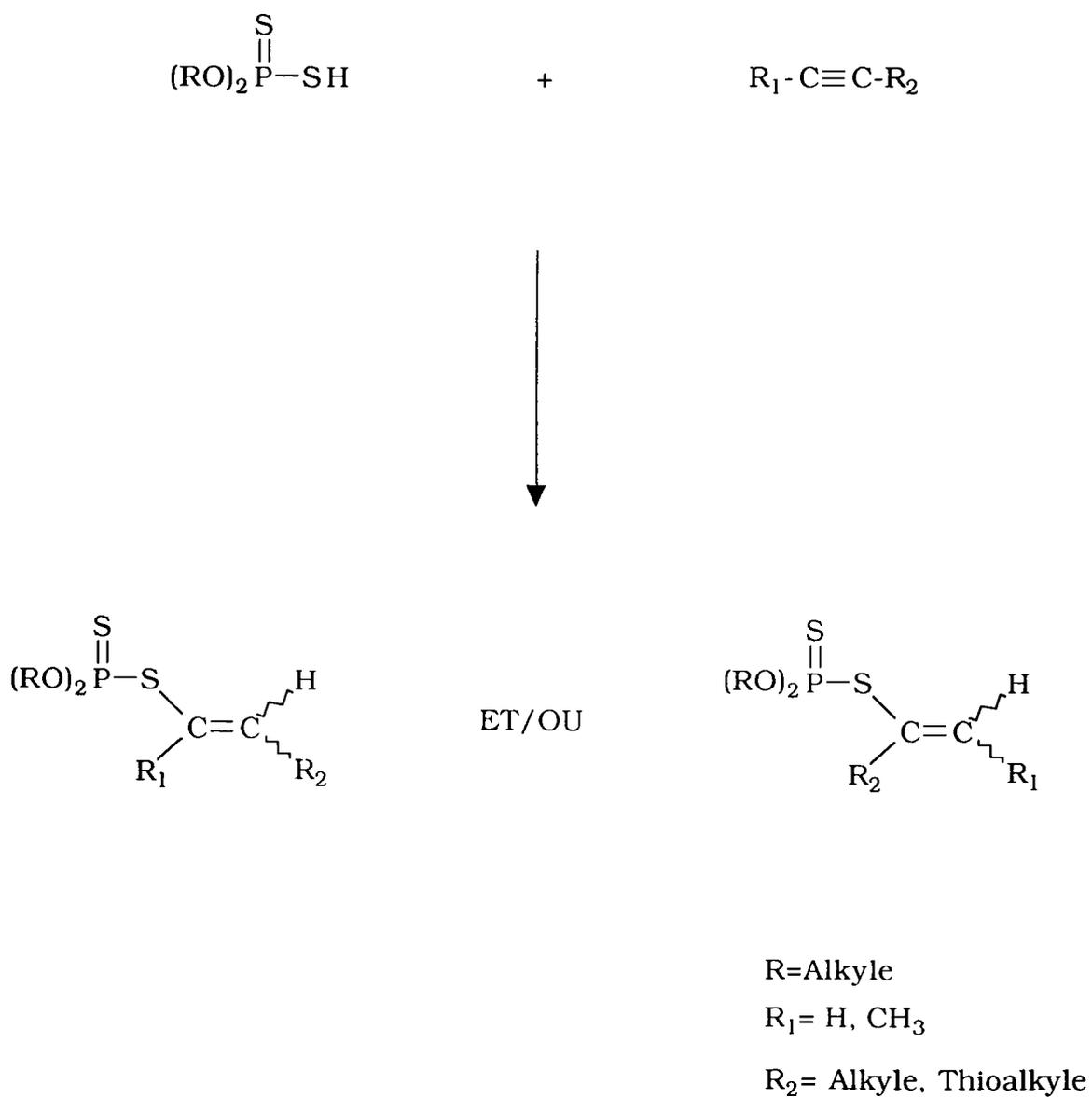
$R_1 = H, CH_3$

$R_2 = \text{Alkyle, Phényle, Benzyle}$

$n = 0, 1$

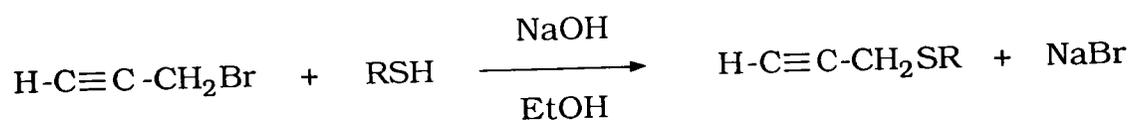
Schéma 2

REACTIVITE DES ADTP VIS-A-VIS DES ALCYNES



CHAPITRE II
SYNTHESE DES PRODUITS
DE DEPART

Tableau 1 : Synthèse de 3-(alkylthio) prop-1-yne



Essai	n°	R	Rdt* (%)
1	1	t.Bu	83
2	2	i.Bu	77
3	3	n.Bu	79
4	4	CH ₃ (CH ₂) ₁₁	68
5	5	Ph	80
6	6	PhCH ₂	78
7	7	<i>p</i> - CH ₃ Ph	65
8	8	cyclohexyle	70

* les rendements sont calculés par rapport au dérivé bromé

SYNTHESE DES ALCYNES DE DEPART

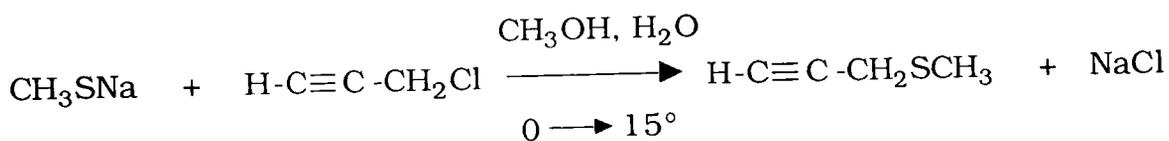
Avant d'aborder le thème principal de notre étude, il nous a été nécessaire dans un premier temps, de préparer les alcynes sulfurés de départ. A ce sujet, diverses méthodes de synthèses sont décrites dans la littérature, comme nous allons le voir. Cependant, pour chaque synthèse, nous nous sommes efforcés de choisir les plus simples à mettre en oeuvre.

Nous verrons successivement le cas des alcynes vrais, puis celui des alcynes substitués.

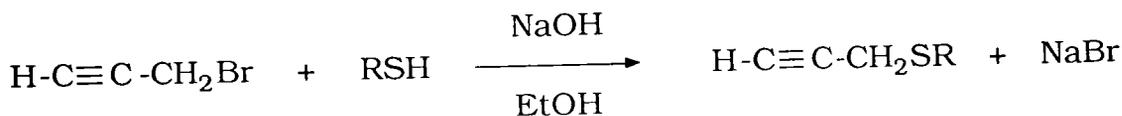
I. ALCYNES VRAIS

I.1. 3- (alkylthio) prop-1-yne

La méthode préconisée par Brandsma⁹² consiste à faire réagir l'alkylthiolate de sodium avec le chlorure de propargyle en milieu méthanolique.



Pour notre part, nous avons choisi d'appliquer la substitution nucléophile classique de Reids⁹³ en milieu éthanolique. Pour cela nous sommes partis du 3- bromo prop-1-yne commercial, sur lequel nous avons fait réagir divers mercaptans :



Essais : 1 à 8

R= alkyle, aryle

Nous avons quelque peu modifié le mode opératoire en travaillant à basse température (0°C) car les alcynes propargyliques s'isomérisent facilement en alcynes substitués en présence d'une base.

Les différents alcynes synthétisés par cette méthode sont répertoriés dans le tableau 1.

La mise en oeuvre de cette réaction est aisée, et les rendements sont relativement corrects ($\geq 65\%$).

Tableau 2 : Essais de synthèse d'alkylthioacétylène



Essais 10 à 12 dans EtOH

Essai 13 en CTP

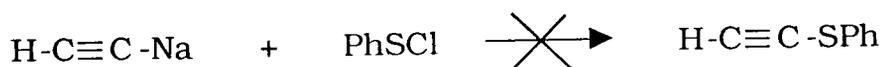
Essai	Conditions	Produit obtenu
10	EtOH : 30 min à 0°C	(PhS) ₂
11	EtOH : 1h à 0°C	(PhS) ₂
12	EtOH : 30 min à -40°C	(PhS) ₂
13	CTP : n.Bu ₄ NHSO ₄ H ₂ O/CHCl ₃ 18h à reflux	(PhS) ₂

I.2. alkylthioacétylène

Pour accéder aux alkylthioacétylènes, nous possédions plusieurs méthodes à notre disposition : par exemple :

- condensation entre un alcyne et un composé sulfuré,
- déhydrohalogénéation d'un alcane ou alcène soufré.

Dans un premier temps, nous avons tenté de faire réagir l'acétylure de sodium avec le chlorure de benzène sulfényle dans différentes conditions (milieu alcoolique ; catalyse par transfert de phase⁹⁴) :

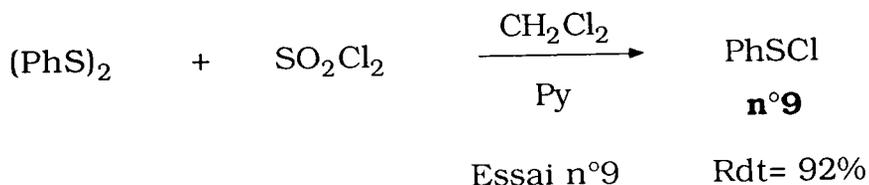


Essais 10 à 12 dans EtOH

Essai 13 en CTP

Comme le montre le tableau 2, cette méthode n'est pas adaptée pour fixer directement un atome de soufre sur la triple liaison ; nous obtenons uniquement en fin de réaction le disulfure PhS₂Ph.

Remarque : nous obtenons le chlorure de benzène sulfényle de manière classique en traitant le disulfure par le chlorure de sulfuryle en présence de pyridine⁹⁵.



Pour isoler l'alkylthioacétylène, nous avons dû utiliser une méthode classique de préparation des alcynes, par déhydrohalogénéation à l'aide d'amidure de sodium^{96,97}. Nous avons suivi le procédé décrit par Coffen⁹⁶ à partir du 2-(phénylthio) éthylène qui se déroule en deux étapes.

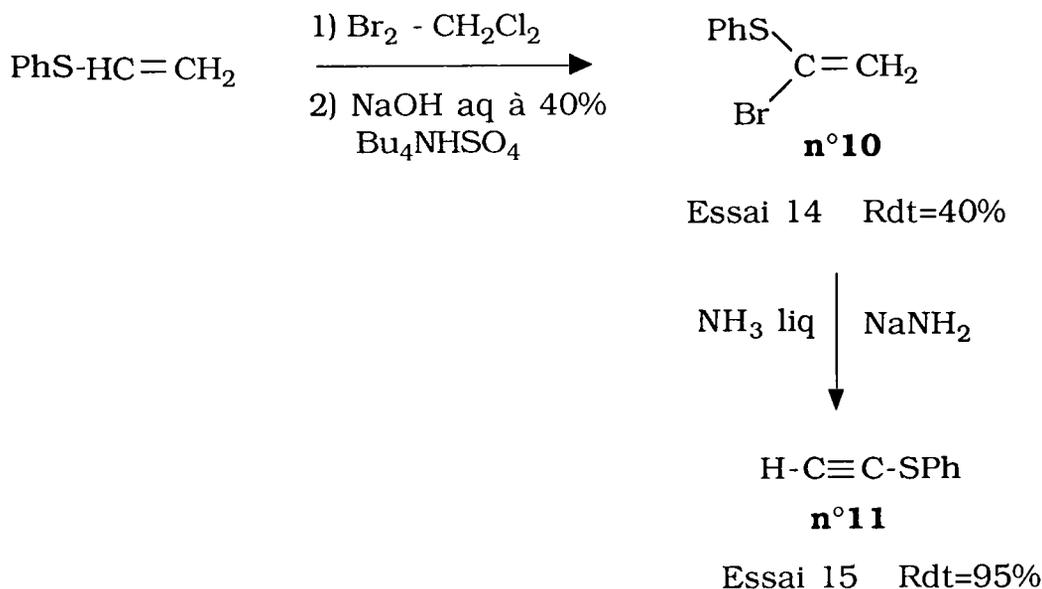
La première consiste en une monobromation de la double liaison et la seconde en une déhydrobromation pour aboutir à la triple liaison.

Tableau 3 : Synthèse de 1-(alkylthio) prop-1-yne



Essai	n°	R	Rdt*(%)
16	12	t.Bu	85
17	13	i.Bu	83
18	14	n.Bu	77
19	15	CH ₃ (CH ₂) ₁₁	75
20	16	Ph	81
21	17	PhCH ₂	79
22	18	<i>p</i> - CH ₃ Ph	50
23	19	cyclohexyle	70

* les rendements sont calculés par rapport au dérivé bromé



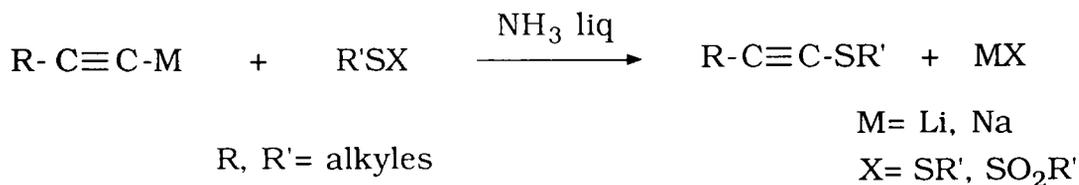
Nous isolons effectivement le phénylthioacétylène avec un bon rendement (95%).

II. ALCYNES DISUBSTITUES

II.1. 1-(alkylthio) prop-1-yne

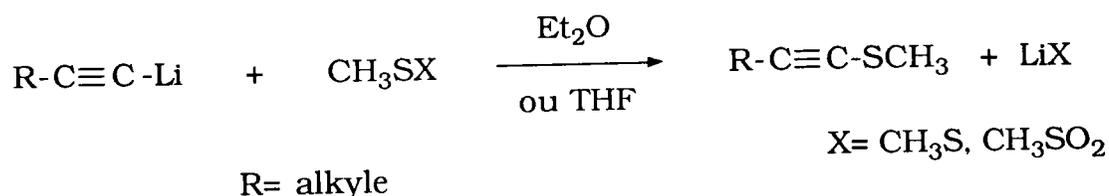
Plusieurs méthodes sont possibles pour aboutir à ce type d'alcyne :

- Réaction entre un dérivé métallique d'un alcyne et un disulfure ou un thiosulfonate⁹²



Ce procédé dans l'ammoniac liquide est très rapide (10 minutes).

- Alkylthiolation d'un acétylure de lithium dans l'éther ou le THF⁹²



- Isomérisation des sulfures propargyliques en présence d'une base⁹⁸

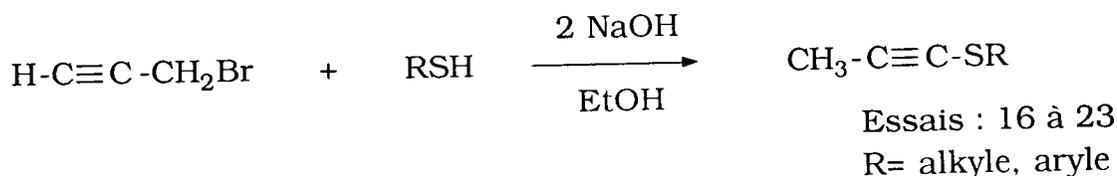


L'équipe de Brandsma⁹⁹ utilise l'éthylate de sodium mais en présence d'ammoniac liquide afin d'augmenter la vitesse de réaction.

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à cette dernière : l'action d'une base sur un sulfure propargylique.

Nous avons appliqué le procédé publié mais en utilisant directement le 3- bromo prop-1-yne.

En effet, en jouant sur la quantité de soude, nous obtenons en une seule étape l'alcyne substitué :

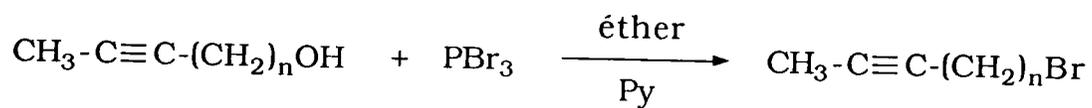


Les alcynes synthétisés sont répertoriés dans le tableau 3. Cette réaction est facile d'accès et les produits sont obtenus avec de bons rendements.

Cette méthode nous permet un gain de temps en partant directement du dérivé bromé sans nous arrêter au stade intermédiaire de l'alcyne propargylique.

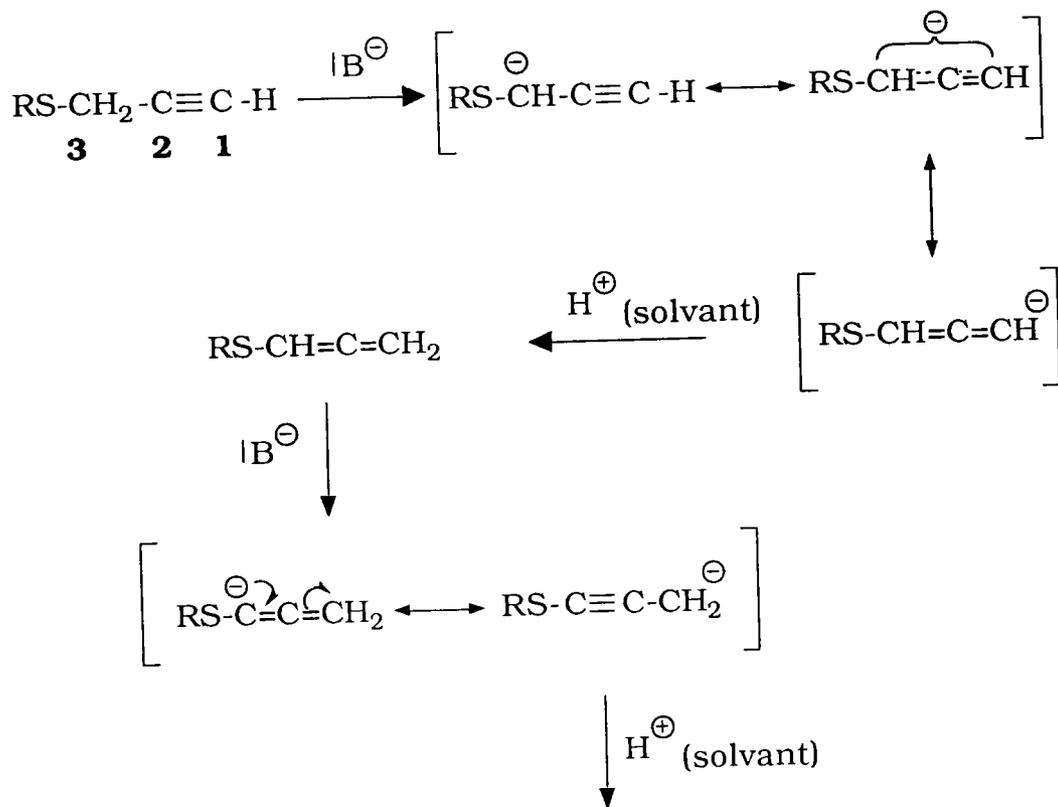
Cette isomérisation en milieu basique passe par un allène selon le mécanisme¹⁰⁰ proposé suivant :

Tableau 4 : Synthèse de dérivés bromés

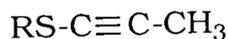


Essai	n°	n	Rdt*(%)
24	20	1	76
25	21	2	55

* les rendements sont calculés par rapport à l'alcool



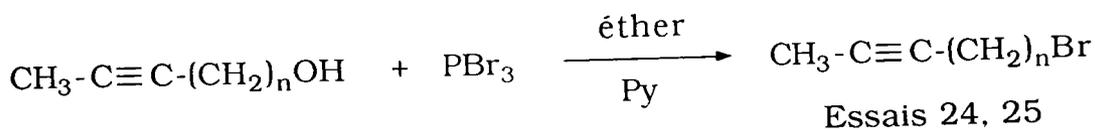
R= alkyle, aryle



La base arrache un proton porté par le carbone **3** pour donner un carbanion dont la charge se délocalise par conjugaison. Le carbanion résultant peut attaquer le solvant donneur de proton pour donner l'allène. Ce phénomène se répète avec l'excès de la base pour aboutir à l'alcyne disubstitué.

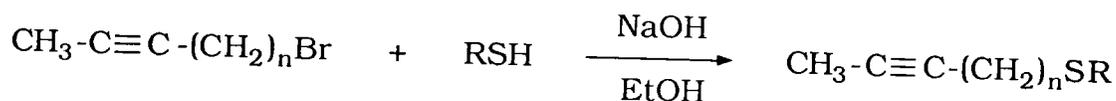
II.2. 1-(alkylthio) but-2-yne et pent-3-yne

Pour obtenir ces composés, il nous a fallu tout d'abord synthétiser le dérivé bromé à partir de l'alcool correspondant par action du bromure de phosphore⁹².



Les essais sont répertoriés dans le tableau 4. A partir de ce produit, nous avons appliqué notre méthode de substitution nucléophile en utilisant un équivalent de soude.

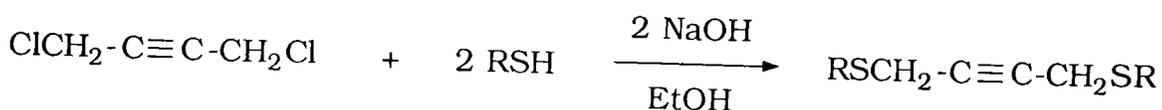
Tableau 5 : Synthèse de 1-(alkylthio) but-2-yne et pent-3-yne



Essai	n°	n	R	Rdt*(%)
26	22	1	t.Bu	46
27	23	1	Ph	69
28	24	2	t.Bu	53

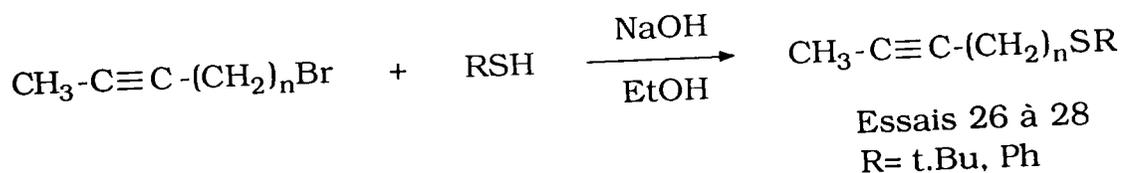
* les rendements sont calculés par rapport au dérivé bromé

Tableau 6 : Synthèse de 1,4-(dialkylthio) but-2-yne



Essai	n	R	Rdt*(%)
30	26	t.Bu	55
31	27	Ph	46

* les rendements sont calculés par rapport au dérivé chloré

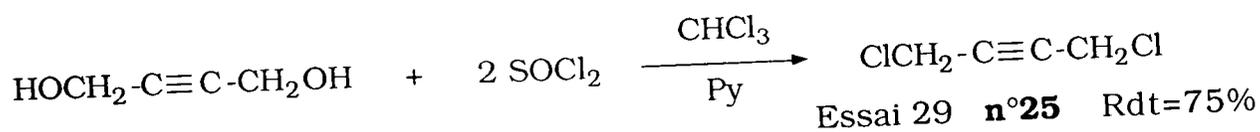


Les essais sont regroupés dans le tableau 5. Les produits sont obtenus avec des rendements convenables (de l'ordre de 50%).

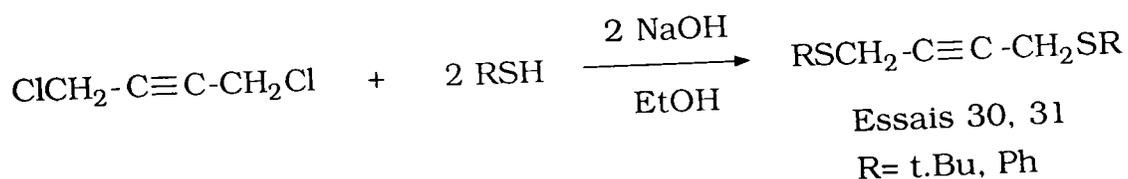
Cette méthode nous permet d'aboutir à des alcynes substitués dont l'atome de soufre n'est pas lié directement à la triple liaison.

II.3. 1,4- (dialkylthio) but-2-yne

Le même principe que précédemment est appliqué ici à des alcynes disubstitués. Nous avons tout d'abord chloré le 1,4-(dihydroxy) but-2-yne à l'aide du chlorure de thionyle¹⁰¹ :



Puis nous avons condensé deux molécules de thiol en présence de deux équivalents de soude :



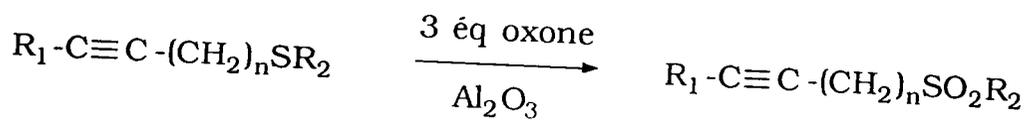
Les essais sont répertoriés dans le tableau 6.

III. SULFONES

Afin d'élargir la gamme des alcynes soufrés, nous avons préparé les sulfones correspondantes.

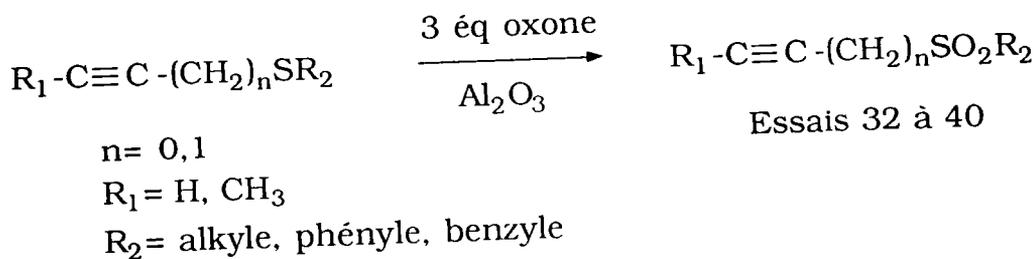
De nombreux agents oxydants (acide peracétique, périodate de sodium, peroxyde d'hydrogène, oxone) sont connus pour une telle réaction. Nous avons choisi personnellement l'oxydation par l'oxone¹⁰².

Tableau 7 : Synthèse de sulfones



Essai	n°	R ₁	n	R ₂	Rdt*(%)
32	28	H	1	t.Bu	68
33	29	H	1	i.Bu	74
34	30	H	1	n.Bu	76
35	31	H	1	Ph	92
36	32	H	1	PhCH ₂	72
37	33	CH ₃	0	t.Bu	70
38	34	CH ₃	0	i.Bu	78
39	35	CH ₃	0	Ph	81
40	36	CH ₃	0	PhCH ₂	73

* les rendements sont calcul\u00e9s par rapport \u00e0 l'alcyne soufr\u00e9

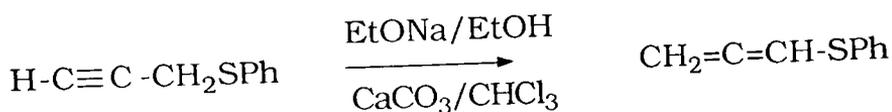


Les produits synth\u00e9tis\u00e9s sont r\u00e9pertori\u00e9s dans le tableau 7. Cette m\u00e9thode est rapide (4 heures) et facile \u00e0 mettre en oeuvre. Les sulfones sont obtenues avec des rendements convenables (>68%).

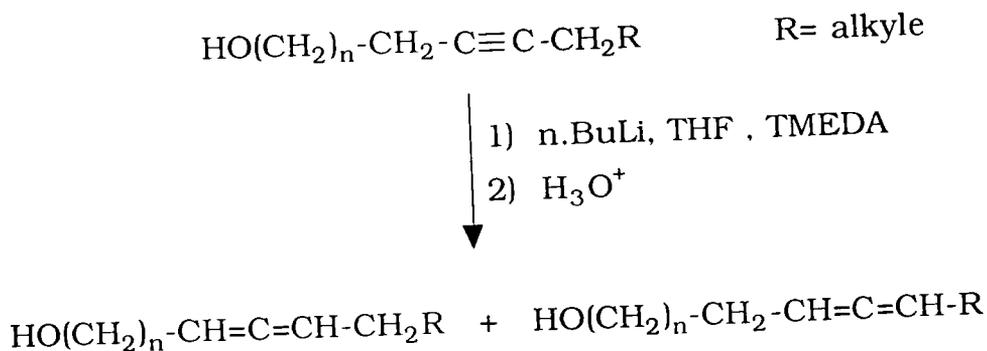
IV. ALLENES

Diff\u00e9rentes m\u00e9thodes sont connues pour synth\u00e9tiser des all\u00e8nes. On peut citer comme exemple :

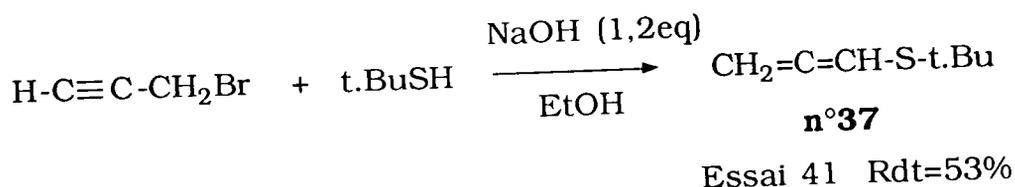
- L'isom\u00e9risation d'un alcyne propargylique en pr\u00e9sence d'une base^{98,103}



- La d\u00e9protonation-protonation par l'interm\u00e9diaire d'un alkyl lithium en pr\u00e9sence de TMEDA¹⁰⁴

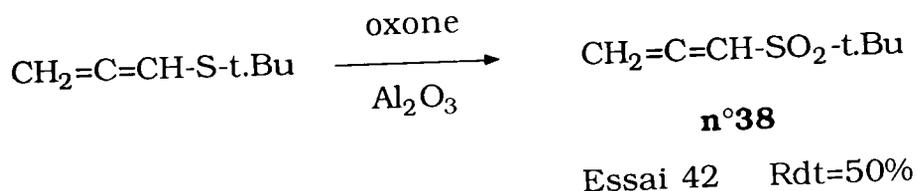


Comme nous l'avons vu pr\u00e9c\u00e9demment, les all\u00e8nes sont des interm\u00e9diaires de r\u00e9action (paragraphe II.1). Nous avons donc r\u00e9alis\u00e9 la r\u00e9action correspondante en travaillant avec un l\u00e9ger exc\u00e8s de base \u00e0 partir du 3-bromo prop-1-yne :



Nous obtenons effectivement l'allène désiré.

Nous avons également oxydé ce dérivé soufré par l'oxone :



Nous isolons la sulfone avec un rendement de 50%.

Nous avons donc synthétisé différents toute une série d'alcynes monosubstitués, disubstitués, sulfurés, sulfonés et quelques allènes. Ces dérivés acétyléniques sont stables et facilement purifiables par distillation ou recristallisation

A partir de ces différents composés, nous allons étudier à présent la réactivité de l'acide O,O'diisopropyldithiophosphorique vis-à-vis de systèmes acétyléniques.

CHAPITRE III
REACTIVITE

ADDITION D'UN ACIDE DITHIOPHOSPHORIQUE SUR UN ALCYNE

I. PRESENTATION

Nous abordons dans ce chapitre l'étude de l'addition d'un acide dithiophosphorique (ADTP) sur des alcynes. Comme nous allons le voir, cette réaction est fonction de plusieurs facteurs :

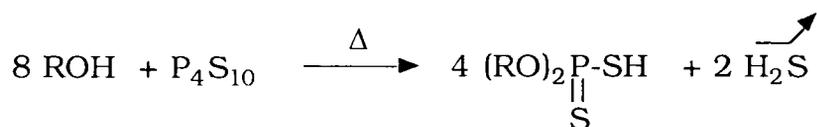
- la réactivité de l'alcyne,
- l'entité réagissante,
- les conditions de réaction.

De ces facteurs dépendent les mécanismes : additions électrophile, nucléophile, radicalaire ou une combinaison de ceux-ci¹⁰⁵.

I.1. Les acides dithiophosphoriques

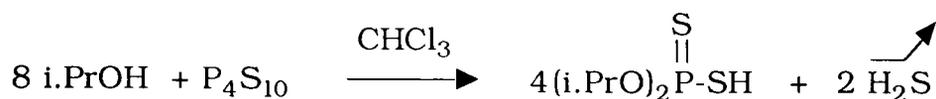
I.1.1 Préparation

Les ADTP sont synthétisés par réaction du décasulfure de tétraphosphore^{55,106,107} sur un alcool selon le schéma général suivant :



De nombreux acides peuvent être ainsi obtenus, les conditions opératoires variant suivant la nature et la réactivité de l'alcool. Ces produits sont instables à l'air et doivent être conservés à basse température.

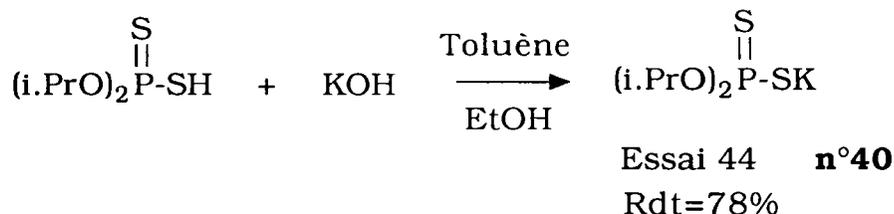
Dans le cadre de notre travail, nous avons choisi l'acide O,O'-diisopropyl-dithiophosphorique comme réactif, car il est facile à préparer et à purifier¹⁰⁸. Il est obtenu de la manière suivante :



Essai 43 **n°39**

Rdt=85%

Dans la suite de ce travail, nous avons également été amenés à synthétiser le sel de potassium de cet acide¹⁰⁸ selon la réaction ci-dessous :

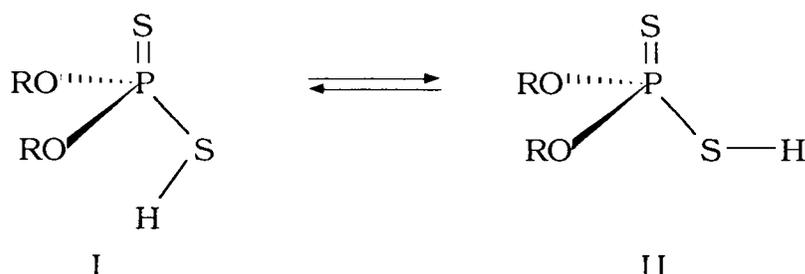


On peut noter que l'ADTP se conserve mieux sous forme de sel.

L'ADTP utilisé sera noté Z-H dans la suite du texte.

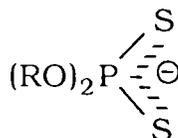
I.1.2 Réactivité

Les ADTP sont des composés spéciaux qui peuvent se comporter différemment selon les conditions opératoires utilisées. En particulier, ils se présentent sous la forme de deux rotamères¹⁰⁹ :



Ces produits présentent donc la possibilité de créer des liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires. Ces deux rotamères sont sensibles à la variation de solvant et de température. La forme I est la plus favorisée à basse température¹⁰⁹.

D'autre part, les ADTP sont connus pour être des acides forts^{45,110}. Ils conduisent donc facilement à des réactions électrophiles à partir de l'ion H^+ . Dans les solvants aprotiques polaires, ils peuvent se trouver sous la forme solvatée suivante^{111,112}:



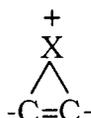
Ainsi, un ADTP peut donc se comporter selon les conditions, soit comme un électrophile, soit comme un nucléophile⁵⁹.

I.2 Réactivité des alcynes

D'une manière générale, en comparaison avec les alcènes, les alcynes sont plus réactifs vis-à-vis de substrats nucléophiles que des substrats électrophiles^{79,113,114}.

Cette caractéristique peut s'expliquer de la manière suivante:

- la triple liaison est plus courte que la double liaison ; la densité électronique est donc plus forte. Le recouvrement des orbitales p est alors meilleur et les électrons π sont en définitive moins disponibles,
- l'attaque de la triple liaison par un électrophile X^+ peut passer par un ion positif ponté de type :



Cette structure est très tendue et par conséquent l'attaque électrophile s'en trouve défavorisée¹¹⁵.

En principe, les alcynes réagissent donc plus facilement avec les nucléophiles. La réactivité est encore plus forte lorsque le composé acétylénique contient un groupement attracteur⁶⁴ (addition de type Michael).

Nous avons donc choisi une gamme assez étendue d'alcynes : vrais, substitués par des groupements alkyles ou thioalkyles. Notre objectif étant de déterminer le rôle de l'atome de soufre lors de ces réactions.

I.3 Conditions de réactions

Afin de mieux cerner la réactivité de l'ADTP, nous avons fait varier les conditions opératoires en cherchant à favoriser des mécanismes électrophiles, nucléophiles ou radicalaires.

Notre objectif final était d'éviter des doubles condensations, de contrôler la régiosélectivité et éventuellement la stéréosélectivité.

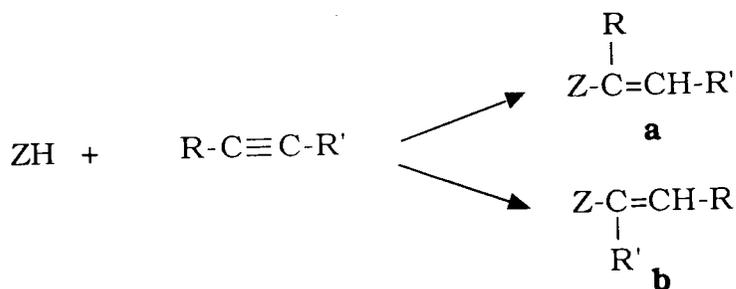
Nous avons ainsi appliqué les différents modes opératoires suivants :

- milieu acétronitrile¹¹⁶ : chauffage à reflux sous azote
- activation par une base, le triton B¹¹⁷ : réaction à température ambiante
- catalyse par transfert de phase^{93,121}
- chauffage sans solvant⁶²

- initiateur de radicaux libres¹¹⁸ : AIBN à reflux
- catalyseur au Palladium (Pd(OAc)₂), en solution dans le benzène¹¹⁹ à reflux ou le THF¹²⁰ à 40°C.

II. REACTIONS ENVISAGEABLES

Dans un cas général, la réaction d'un ADTP (noté ZH) avec un alcyne, offre la possibilité de deux produits **a** et **b** décrits ci-dessous :



Nous notons arbitrairement **b** l'alcène issu de la fixation du proton de l'ADTP, sur le carbone acétylénique porteur du plus petit groupement selon la règle de Cahn-Ingold-Prélog.

Les deux alcènes **a** et **b** peuvent éventuellement présenter la géométrie Z ou E.

III. RESULTATS

Remarque : la feuille "volante" jointe est destinée à faciliter la lecture de ce manuscrit.

Les différents essais réalisés sont répertoriés dans les tableaux 3.1 et 3.2 :

- le premier résume les conditions opératoires utilisées.
- le second regroupe les principaux résultats expérimentaux, classés en trois grandes catégories : additions radicalaire (AR), ionique (AI) et spécifique (AS) (ne rentrent pas dans les deux autres catégories).

TABLEAU 3.1 : RESULTATS pour les alcynes du type H-C&C-CH2-SR						
Essai	Alcyne de départ	Réactif	Condition	Alcène a %	Alcène b %	Autres %
				-CH=CH-	-C=CH2	
	H-C&C-CH2-S-i.Bu			m/z = 342	m/z = 342	
84		Me-CN	72 h	27% (E) 21% (Z)	49%	3%
502		TB	16 h			100%
253		AIBN	24 h	55% (E) 45% (Z)		
270		Pd/Bz	16 h	5% (E) 9% (Z)	80%	6%
254		Pd/THF	16 h	48% (E) 48% (Z)	2%	2%

TABLEAU 3.1 : RESULTATS pour les alcynes du type H-C&C-CH2-SR**Suite N° 1**

Essai	Alcyne de départ	Réactif	Condition	Alcène a %	Alcène b %	Autres %
				-CH=CH-	-C=CH2	
	H-C&C-CH2-S-t.Bu			m/z = 342	m/z = 342	
206		Me-CN	72 h	10% (E) 30% (Z)	47%	13%
241		TB	16 h			100%
192		AIBN	24 h	68% (E) 30% (Z)		2%
266		Pd/Bz	16 h	ε (E) ε (Z)	80%	20%
257		Pd/THF	16 h			100%
280		Δ	20 h	30% (E) 35% (Z)		35%

TABLEAU 3.1 : RESULTATS pour les alcynes du type H-C&C-CH2-SR						
Suite N° 2						
Essai	Alcyne de départ	Réactif	Condition	Alcène a % -CH=CH- m/z = 362	Alcène b % -C=CH2 m/z = 362	Autres %
H-C&C-CH2-S-Ph						
Pour les alcènes issus de cet alcyne on a souvent des problèmes en CG.						
171		Me-CN	72 h	9% (Z)		16%
					75%	
503		TB	16 h			100%
265		AIBN	4 jours	28% (E) 52% (Z)		16%
					4%	
274		Pd/Bz	16 h	9% (E) 5% (Z)		30%
					56%	
249		Pd/THF	16 h			100%
275		Δ	16 h	13% (E) 13% (Z)		6%
					68%	
TABLEAU 3.1 : RESULTATS pour les alcynes du type H-C&C-CH2-SR						
Suite N° 3						
Essai	Alcyne de départ	Réactif	Condition	Alcène a % -CH=CH- m/z = 376	Alcène b % -C=CH2 m/z = 376	Autres %
H-C&C-CH2-S-CH2-Ph						
170		Me-CN	72 h	13% (E) 21% (Z)		18%
					48%	
504		TB	16 h			100%
256		AIBN	24 h	45% (E) 54% (Z)		
272		Pd/Bz	16 h			
324			4 jours	4% (E) 3% (Z)		17%
					76%	
263		Pd/THF	16 h	55% (E) 24% (Z)		21%

TABLEAU 3.1(suite N°4): RESULTATS pour les alcynes du type H-C&C-CH2-R						
Essai	Alcyne de départ	Réactif	Condition	Alcène a % -CH=CH- m/z = 296	Alcène b % -C=CH2 m/z = 296	Autres %
240	H-C&C-Bu	Me-CN	72 h			100%
Uniquement des traces d'alcènes						
233		TB	16 h			100%
231		AIBN	24 h	70% (E) 30% (Z)		
151		Pd/Bz	16 h	10% (E) 60% (Z)		5%
					25%	
133		Pd/THF	16 h	4% (E) 87% (Z)		5%
					4%	
239		Δ	16 h	55% (E) 17% (Z)		8%
					20%	
TABLEAU 3.1 (suite N°5) : RESULTATS pour les alcynes du type H-C&C-CH2-SO2-R						
Essai	Alcyne de départ	Réactif	Condition	Alcène a % -CH=CH-	Alcène b % -C=CH2	Autres %
H-C&C-CH2-SO2-i.Bu						
505		TB	48 h			13%
					87%	
H-C&C-CH2-SO2-t.Bu						
152		Me-CN	24 h			29%
					71%	
149		TB	24 h			56%
					44%	
506		AIBN	24 h			
				75% (E) 24% (Z)		
TABLEAU 3.1 (suite N°6) : RESULTATS pour les alcynes du type H-C&C-S-R						
Essai	Alcyne de départ	Réactif	Condition	Alcène a % -CH=CH-	Alcène b % -C=CH2	Autres %
H-C&C-S-Ph						
501		MeCN	24 h			
				3% (Z)		
					96%	
353		AIBN	24 h			
				31% (E) 61% (Z)		3%
					5%	

TABLEAU 3.1 (suite N°7) : RESULTATS pour les Alcynes du type R-C&C-R

Aucun atome de Soufre dans l'alcyne de départ					
Essai	Alcyne de départ	Réactif	Condition	Alcène a ou b %	Autres
	Et-C&C-Et			m/z = 296	
210		Me-CN	72 h		100%
		<i>Les alcènes ne sont pas isolés</i>			
227		TB	16 h		100%
		<i>Les alcènes ne sont pas isolés</i>			
205		AIBN	72 h	35% (E) 64% (Z)	
195		Pd/Bz	16 h	69% (E) 19% (Z)	12%
208		Pd/THF	16 h		100%
		<i>Les alcènes ne sont pas isolés</i>			
201		Δ	16 h	60% (E) 30% (Z)	10%

TABLEAU 3.1 (suite N°8) : RESULTATS pour les Alcynes du type R-C&C-R

Aucun atome de Soufre dans l'alcyne de départ					
Essai	Alcyne de départ	Réactif	Condition	Alcène a ou b %	Autres
	Me-COO-C&C-COO-Me			m/z = 356	
203		Me-CN	24 h	34% (E) 63% (Z)	3%
218		TB	16 h	37% (E) 29% (Z)	34%
199		AIBN	24 h	59% (E) 41% (Z)	
219		Pd/Bz	16 h	71% (E) 29% (Z)	
	Cet essai ne donne aucun produit secondaire				
217		Pd/THF	16 h	65% (E) 35% (Z)	
	Cet essai ne donne aucun produit secondaire				
226		Δ	16 h	59% (E) 40% (Z)	
	Cet essai ne donne aucun produit secondaire				

TABLEAU 3.1 (suite N°9) : RESULTATS pour les Alcynes du type R-C&C-R'

Aucun atome de Soufre dans l'alcyne de départ					
Essai	Alcyne de départ	Réactif		Alcène a	
				%	
	Me-C&C-COO-Me				
312		AIBN	3 jours	100% (E)	
316		MeCN	4 jours	100% (E)	

TABLEAU 3. 1: RESULTATS pour les Alcynes du type Me-C&C-S-R						
Suite N°10						
Essai	Alcyne de départ	Réactif	Condition	Alcène a %	Alcène b %	Autres %
				-C(Me)=CH-SR m/z = 342	-C(SR)=CH-Me m/z = 342	
102		Me-CN	24 h		70% (E) 10% (Z)	17%
				3% (E)		
94		TB	4 h		89% (E) 6% (Z)	3%
				2% (E)		
176		AIBN	24 h			3%
				90% (E) 7%(Z)		
TABLEAU 3.1 : RESULTATS pour les Alcynes du type Me-C&C-S-R						
Suite N° 11						
Essai	Alcyne de départ	Réactif	Condition	Alcène a %	Alcène b %	Autres %
				-C(Me)=CH-SR m/z = 342	-C(SR)=CH-Me m/z = 342	
124		Me-CN	24 h		82% (E) 9% (Z)	
				9% (E)		
89		TB	4 h		43% (E) 12% (Z)	5%
				40% (E)		
172		AIBN	24 h			2%
				92% (E) 6% (Z)		
200		Pd/Bz	16 h			11%
				65% (E) 21% (Z)		
					3% (E)	
247		Pd/THF	16 h		5% (E)	3%
				78% (E) 14% (Z)		
211		Δ	16 h		75% (E)	10%
				15% (E)		

TABLEAU 3.1 : RESULTATS pour les Alcynes du type Me-C&C-S-R						
Suite N° 12						
Essai	Alcyne de départ	Réactif	Condition	Alcène a %	Alcène b %	Autres %
				-C(Me)=CH-SR m/z = 362	-C(SR)=CH-Me m/z = 362	
155		Me-CN	24 h		83% (E) 14% (Z)	3%
181		TB	4 h		88% (E) 3% (Z)	9%
180		AIBN	24 h	85% (E) 12% (Z)		3%
207		Δ	16 h		75% (E) 19% (Z) 4% (E)	2%
212		Pd/Bz	Essai trop incertain			
				m/z = 376	m/z = 376	
156		Me-CN	24 h		88% (E) 7% (Z)	5%
175		TB	4 h		97% (E)	3%
178		AIBN	24 h		2% (E)	
				85% (E) 12% (Z)		
TABLEAU 3.1 : RESULTATS pour les Alcynes du type Me-C&C-SO2-R						
Suite N°13						
Essai	Alcyne de départ	Réactif	Condition	Alcène a %	Alcène b %	Autres %
				-C(Me)=CH-SO2R	-C(SO2R)=CH-Me	
Les composés comportant un groupe -SO2- ne sont pas analysables en GC/MS						
Me-C&C-SO2-i.Bu						
154		TB	1 semaine	100% (E)		
Me-C&C-SO2-t.Bu						
507		MeCN	24 h	80% (E)		20%
140		TB	1 semaine	45% (E)		10%
141				45% (Z)		
Les isomères Z et E ont été séparés						
508		AIBN	24 h	96% (E)		4%
Me-C&C-SO2-Ph						
509		TB	48 h	45% (E) 45% (Z)		10%
Les isomères Z et E ont été séparés						
Me-C&C-SO2-CH2-Ph						
510		AIBN	24 h	66% (E) 33% (Z)		
Les isomères Z et E n'ont pas été séparés						

TABLEAU 3.1 : RESULTATS pour les Alcynes du type Me-C&C-CH2-S-R						
Suite N°14						
Essai	Alcyne de départ	Réactif	Condition	Alcène a %	Alcène b %	Autres %
Me-C&C-CH2-S-t.Bu						
301		MeCN	4 jours			100%
295		AIBN	3 jours			100%
Me-C&C-CH2-S-Ph						
336		MeCN	4 jours			100%
330		AIBN	3 jours			100%
t.Bu-S-CH2-C&C-CH2-S-t.Bu						
314		MeCN	4 jours			100%
311		AIBN	3 jours			100%
Ph-S-CH2-C&C-CH2-S-Ph						
327		MeCN	4 jours			100%
326		AIBN	3 jours			100%

TABLEAU 3.2 : ANALYSES DES RESULTATS EXPERIMENTAUX													
AU NIVEAU DES ALCENES UNIQUEMENT													
Essai			AR	AR	AI	AI	AI	AI	AS	AS	AS	AS	Total
H-C&C-CH2-S-R			a E	a Z	a E	a Z	b		a E	a Z	b		
	R	MeCN											
84	i.Bu				21,6	16,8	39,2						77,6
206	t.Bu				10,0	30,0	47,0						87,0
171	Ph					3,6	30,0						33,6
170	CH2-Ph				3,9	6,3	14,4						24,6
		TB											
502	i.Bu		Aucun alcène isolé										0,0
241	t.Bu		Aucun alcène isolé										0,0
503	Ph		Aucun alcène isolé										0,0
504	CH2-Ph		Aucun alcène isolé										0,0
		AIBN											
253	i.Bu		55,0	45,0									100,0
192	t.Bu		68,0	30,0									98,0
265	Ph		28,0	52,0									80,0
256	CH2-Ph		38,3	45,9									84,2
		Pd/Bz											
270	i.Bu								4,0	7,2	64,0		75,2
266	t.Bu										68,0		68,0
274	Ph								4,9	2,8	30,8		38,5
324	CH2-Ph								2,4	1,8	45,6		49,8
		Pd/THF											
254	i.Bu								38,4	38,4	1,6		78,4
257	t.Bu		Aucun alcène isolé										0,0
249	Ph		Aucun alcène isolé										0,0
263	CH2-Ph								11,0	4,8			15,8
H-C&C-Bu													
240		MeCN	Aucun alcène isolé										0,0
233		TB	Aucun alcène isolé										0,0
231		AIBN	70,0	30,0									100,0
151		Pd/Bz							10,0	60,0	25,0		95,0
133		Pd/THF							4,0	87,0	4,0		95,0
H-C&C-CH2-S02-R													
	R	MeCN											
	i.Bu		Essai non réalisé										
152	t.Bu							71,0					71,0
		TB											
505	i.Bu						87,0						87,0
149	t.Bu						44,0						44,0
		AIBN											
	i.Bu		Essai non réalisé										
506	t.Bu		75,0	24,0									99,0
H-C&C-S-Ph													
501		MeCN				3,0	96,0						99,0
353		AIBN	31,0	61,0			5,0						97,0

TABLEAU 3.2 : ANALYSES DES RESULTATS EXPERIMENTAUX														
AU NIVEAU DES ALCENES UNIQUEMENT														
Essai			AR	AR	AI	AI	AI	AI	AS	AS	AS	AS	Total	
Me-C&C-S-R			a E	a Z	a E	a Z	b E	b Z	a E	a Z	b E	b Z		
	R	MeCN												
102	i.Bu				3,0		70,0	10,0					83,0	
124	t.Bu				9,0		82,0	9,0					100,0	
155	Ph						83,0	14,0					97,0	
156	CH2-Ph						88,0	7,0					95,0	
		TB												
94	i.Bu				2,0		89,0	6,0					97,0	
89	t.Bu				40,0		43,0	12,0					95,0	
181	Ph						88,0	3,0					91,0	
175	CH2-Ph						97,0						97,0	
		AIBN												
176	i.Bu		90,0	7,0									97,0	
172	t.Bu		91,0	5,0									96,0	
180	Ph		85,0	12,0									97,0	
178	CH2-Ph		85,0	12,0									97,0	
	R	Pd/Bz												
	i.Bu		Essai non réalisé											
200	t.Bu								65,0	21,0	3,0		89,0	
212	Ph		Essai trop incertain											
	CH2-Ph		Essai non réalisé											
	R	Pd/THF												
	i.Bu		Essai non réalisé											
247	t.Bu								78,0	14,0			92,0	
	Ph		Essai non réalisé											
	CH2-Ph		Essai non réalisé											

Il n'existe aucun exemple dans la littérature, d'une discussion mécanistique au niveau de l'addition d'un ADTP (Z-H) sur un alcyne.

Les seules réactions, peu comparables mais pouvant nous fournir des indications, sont celles concernant l'action d'un mercaptan RSH sur des alcynes (voir partie bibliographique).

On peut donc s'attendre à ce que le site d'attaque de l'ADTP sur un alcyne soit fonction de la nature du dérivé acétylénique : influence de l'atome de soufre et du type de l'alcyne (vrai, substitué), mais également du réactif utilisé.

Les essais 210, 227, 233, 240, 241, 502, 503, 504 (réactions en présence de MeCN ou Triton B), ne conduisent à aucun alcène. Or, les alcynes concernés réagissent en présence d'AIBN (essais 205 et 231). Ceci montre donc bien que les réactions avec MeCN et Triton B doivent être de type ionique. Nous avons alors deux possibilités :
- addition électrophile
- addition nucléophile.

Nous allons comparer nos résultats en fonction du réactif utilisé.

III.1 MeCN

III.1.1 Alcynes non soufrés

Dans le cas du hex-1-yne, aucune addition n'est observée quel que soit le temps de réaction (essai 240). Il en est de même pour le hex-3-yne (essai 210). On peut noter à ce titre la faible réactivité de ces systèmes acétyléniques non soufrés vis-à-vis d'entités "SH". Ce phénomène se rencontre au niveau de l'addition d'un mercaptan (voir partie bibliographique).

III.1.2 Alcynes soufrés en β

Nous avons décidé à ce stade de modifier la réactivité de la triple liaison par l'introduction d'un atome de soufre.

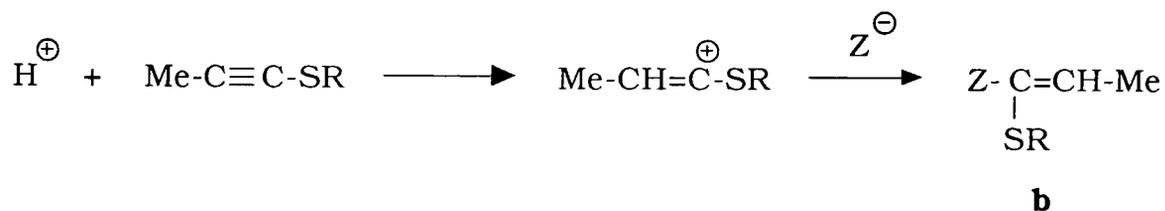
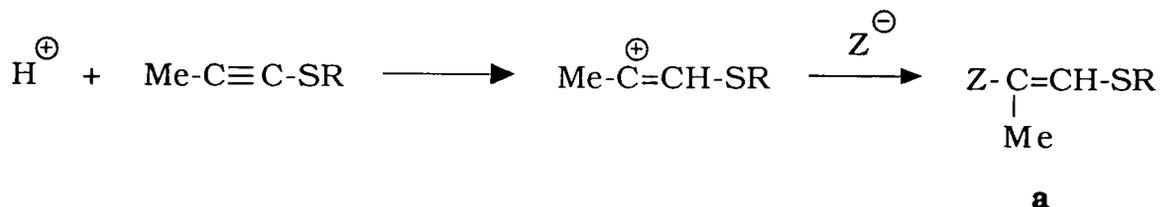
La présence du soufre en β de la triple liaison donne des résultats variables selon les produits de départ.

. Dans le cas des alcynes vrais, l'addition donne majoritairement les alcènes **b** (essais 84, 170, 171, 206). Les alcènes **a** caractérisés ne proviennent pas d'une addition radicalaire mais d'une addition ionique minoritaire.

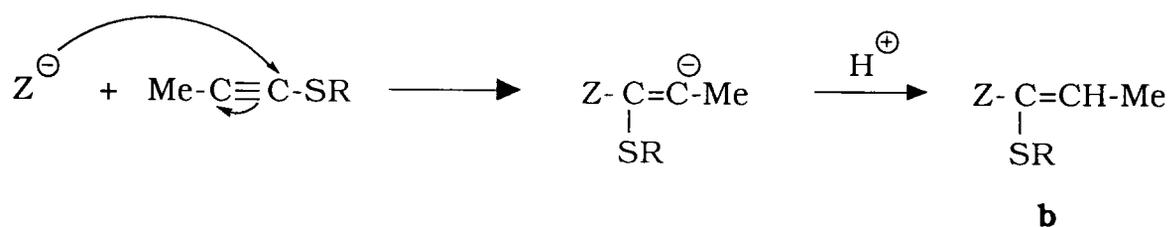
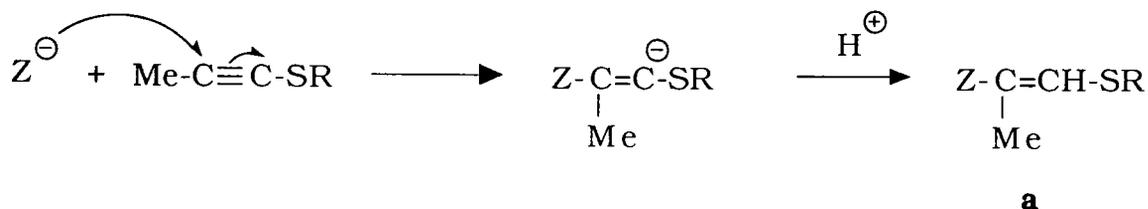
En effet, nous avons réalisé la même réaction que celle proposée dans l'essai 84 mais en présence de phénothiazine (inhibiteur de radicaux), les résultats obtenus sont similaires :

Schéma 1

. Addition électrophile (AE)



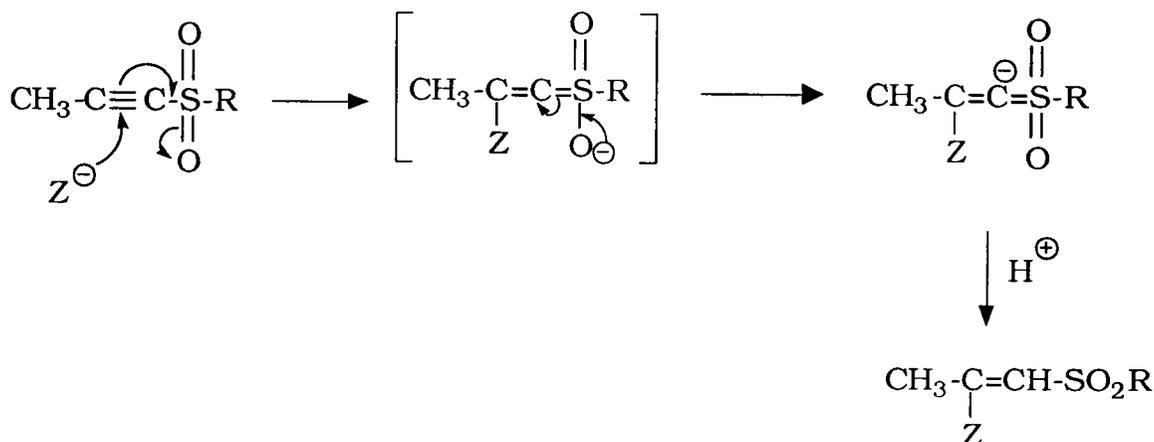
. Addition nucléophile (AN)



La très forte sélectivité nous incite à penser que les deux processus conduisant aux alcènes **b** sont complémentaires.

. Au niveau des sulfones, nous obtenons uniquement des alcènes **a** (essai 507). La réaction est "inversée" comparativement aux sulfures. Le groupe SO₂ en α de la triple liaison modifie l'environnement électrique des deux carbones acétyléniques (voir les tableaux en RMN ¹³C en partie expérimentale et comparer les δ des carbones sp pour les alcynes sulfurés et sulfonés).

Nous nous trouvons en fait en présence d'une réaction de Michael provenant de l'effet fortement attracteur de SO_2 , d'où une attaque nucléophile de Z^- :



. Dans le cas des alcynes vrais, nous obtenons également l'alcène **b** avec une bonne sélectivité et une très bonne réactivité (essais 353-501). Nous avons réalisé peu d'essais sur ces produits car ils ne sont pas très faciles d'accès, l'objectif du laboratoire étant toujours de pouvoir étendre ses travaux au niveau industriel.

III.2. Triton B, Catalyse par transfert de phase

Le Triton B est connu pour favoriser des additions nucléophiles.

. Au niveau des alcynes non soufrés, hex-1-yne et hex-3-yne, aucun alcène n'est identifié (essais 227-233).

. Il en est de même pour les alcynes dont le soufre est en β de la triple liaison (essais 241-502-503-504).

On peut remarquer à ce niveau la faible réactivité de ces systèmes vis à vis d'une entité "P(S)SH" selon un processus nucléophile.

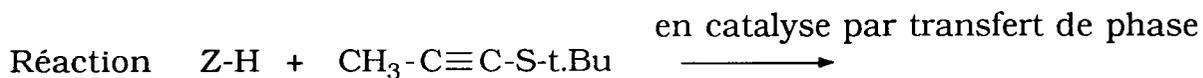
. Dans le cas des sulfones en β , et des sulfures en α , les résultats sont bons (essais 89-94-149-175-181-505). Nous obtenons régiosélectivement les alcènes de type **b** et stéréosélectivement l'isomère E.

On note une exception avec l'essai 89, où l'encombrement stérique du *tertio*-butyle conduit également à l'isomère de type **a**.

On peut remarquer qu'il y a peu de différence avec l'acétonitrile à ce niveau.

. Pour les sulfones en α , nous obtenons inversement l'alcène **a** de façon régiosélective (essais 140-154-509). Les mêmes remarques que précédemment (avec l'acétonitrile) sont applicables ici.

Tableau 3 : Essai de la réaction par catalyse par transfert de phase



Essais	CTP	condition	produit
134	liq/liq minimum H ₂ O Aliquat	6h à reflux	produit de départ
166	sol/liq aliquat/CH ₃ CN	5h à reflux	?
167	liq/liq minimum H ₂ O Aliquat	5h à 98°C	produit de départ
169	liq/liq H ₂ O/CHCl ₃ nBu ₄ NHSO ₄	18h à reflux	produit de départ
193	sol/liq CH ₃ CN éther couronne	18h à reflux	?
344	liq/liq H ₂ O/CH ₃ Cl nBu ₄ NHSO ₄	1 semaine à reflux	produit de départ

. Les réactions réalisées par CTP (voir tableau 3) ne conduisent généralement pas aux alcènes souhaités, mais à l'alcyne où à des produits divers qui proviennent de l'ADTP de départ.

. En condition ionique, le soufre favorise un déséquilibre électrique de la triple liaison (voir les déplacements en RMN C¹³) et de ce fait, favorise des additions AE et/ou AN.

*** Cas particulier de** MeOOC-C≡C-COOMe

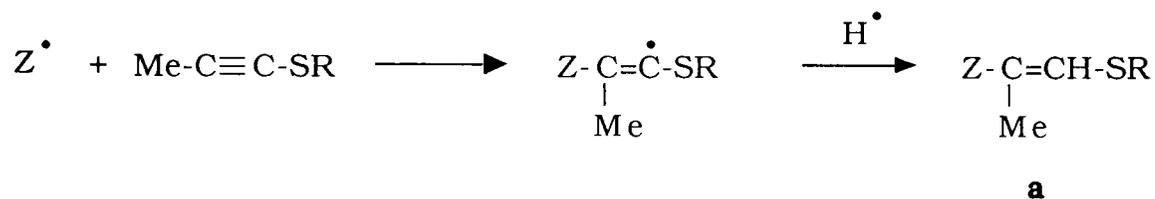
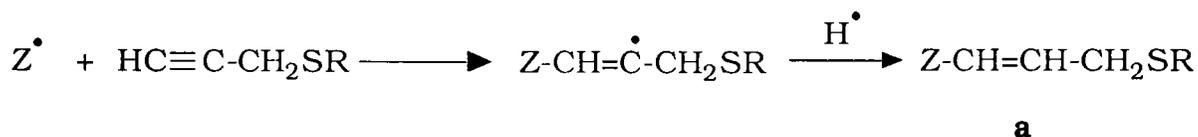
Quel que soit le réactif utilisé, nous obtenons un mélange des deux isomères Z et E de l'ordre de 40/60.

Ceci met en évidence le rôle d'un groupement électroattracteur au niveau de la réactivité d'un dérivé acétylénique.

III.3. AIBN

Il est bien connu que l'action "radicalaire" d'une entité sur une double ou une triple liaison a lieu uniquement selon une addition anti-Markovnikoff. Nous avons également obtenu ce résultat dans notre cas.

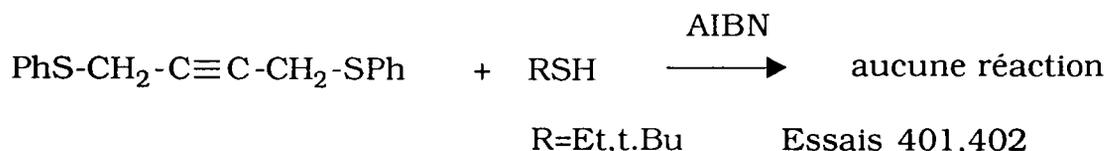
La réaction commence par une attaque de Z[•]. Il en résulte un seul mécanisme possible pour les deux grandes catégories d'alcyne utilisés :



Dans tous les cas, l'AIBN est totalement régiosélectif et permet d'isoler exclusivement les alcènes du type **a**. Les rendements en alcènes sont par ailleurs tout à fait remarquables, variant de 80 à 100%.

Dans le cas des composés soufrés en α, on observe une forte stéréosélectivité en faveur de l'isomère E, sauf pour les alcyne vrais (essai 353).

On note une exception avec les alcynes substitués soufrés en β (essais 295-311-326-330) où aucune addition n'est observée quelque soit le temps de réaction. Ce phénomène s'observe également avec l'addition d'un mercaptan sur le même type d'alcyne. Nous avons réalisé les deux essais suivants :



Nous récupérons uniquement en fin de réaction le produit de départ.

Nous remarquons à nouveau la faible réactivité de ce système au niveau d'un mécanisme ionique ou radicalaire.

III.4. Acétate de Palladium

. Peu d'études ont été réalisées au niveau de l'action d'une entité "SH" sur une triple liaison en présence de palladium : ceci peut s'expliquer par le fait que l'atome de soufre est réputé pour sa faculté à *empoisonner* les catalyseurs métalliques¹²².

Aucune réaction n'est connue jusqu'à ce jour en ce qui concerne l'ADTP. Toutefois des travaux ont été réalisés au niveau de l'addition d'un mercaptan sur un dérivé acétylénique¹²⁰.

. En particulier, Kuniyasu¹²⁰ a démontré l'utilité des métaux de transition pour cette même réaction. Ainsi, l'action de PhSH permet d'obtenir avec de bons rendements, différents systèmes vinyliques sulfurés. Toutefois, la régiosélectivité de la réaction est fonction du catalyseur utilisé. L'acétate de palladium permet d'obtenir le produit issu d'une addition suivant Markovnikoff.

Une étude similaire a été faite à partir des dérivés séléniés¹¹⁹.

. Dans notre étude, nous constatons que le hex-1-yne (essais 133-151) réagit quantitativement pour aboutir à l'isomère **a** de façon majoritaire. La stéréosélectivité est importante et l'on obtient l'isomère Z. Ce résultat met bien en évidence la différence entre un mercaptan et un ADTP, le premier conduisant au produit issu d'une addition Markovnikoff.

. Nous avons fait réagir ensuite le hex-3-yne (essais 195-208) et nous constatons une totale inversion de la stéréosélectivité avec le palladium en solution dans le benzène : l'isomère E est obtenu majoritairement. Par contre, aucun alcène n'est isolé avec le THF.

. Nous avons alors transposé la réaction au niveau des alcynes sulfurés. Pour les alcynes vrais sulfurés en β , le palladium en solution dans le benzène, conduit aux alcènes **b**, accompagnés de faibles pourcentages de l'alcène **a** (essais 266-270-274-324). Par contre, nous inversons la régiosélectivité avec le palladium dans le THF, sans que nous puissions en tirer des conclusions précises. Les réactivités sont médiocres mêmes nulles dans trois cas (essais 249-257-263).

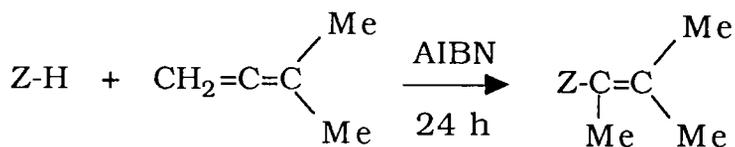
Comparativement au hex-1-yne, nous constatons que la présence de soufre dans les alcynes peut permettre de modifier la régiosélectivité.

. Dans le cas des alcynes substitués sulfurés en α , nous obtenons majoritairement l'alcène **a** et une stéréosélectivité E.

III.5. Cas particulier des allènes

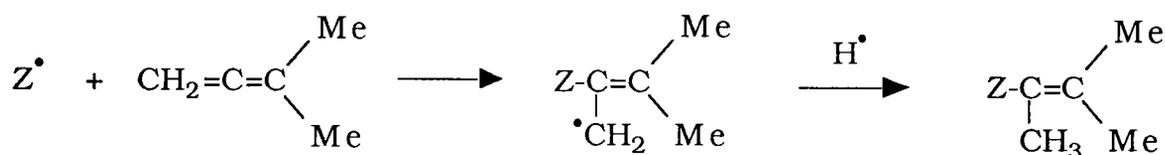
Nous avons voulu transposer nos réactions dans le cas particulier de l'addition d'un ADTP sur un allène. Nous avons réalisé deux essais :

- Le premier concerne un allène non sulfuré, selon un processus radicalaire (AIBN) :



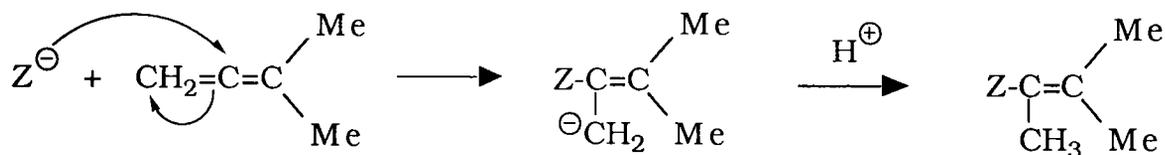
Essai 347

Le mécanisme proposé est le suivant : attaque de Z^\bullet sur le carbone central :



Ce mécanisme est contestable car le radical résultant n'est peut-être pas le plus stable.

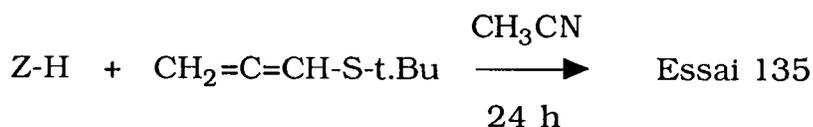
On peut remarquer également que le composé final peut être obtenu par une addition nucléophile de Z^- sur le carbone central.



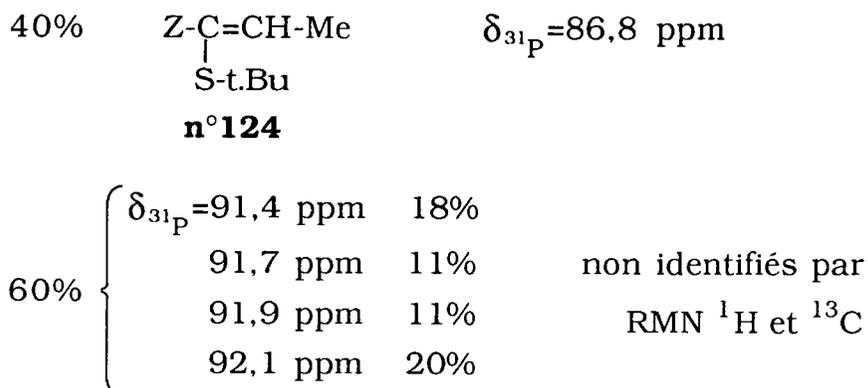
Cela suppose que l'AIBN reste "inactif" par rapport aux propriétés nucléophiles de l'ADTP. Ceci reste à prouver par d'autres essais complémentaires (en présence de Triton B par exemple).

Les déplacements chimiques se situent dans les tableaux (5.3, 5.4 et 5.5) de RMN en partie expérimentale.

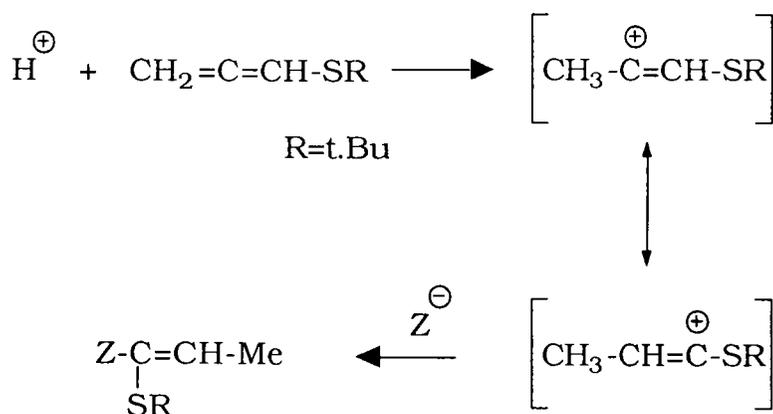
- Le second cas concerne un allène sulfuré en α et selon un processus ionique :



A ce niveau nous obtenons un mélange assez complexe. Il est constitué de 40% d'un produit déjà isolé précédemment (**n°124**) et de 60% d'un mélange de quatre composés non identifiés :

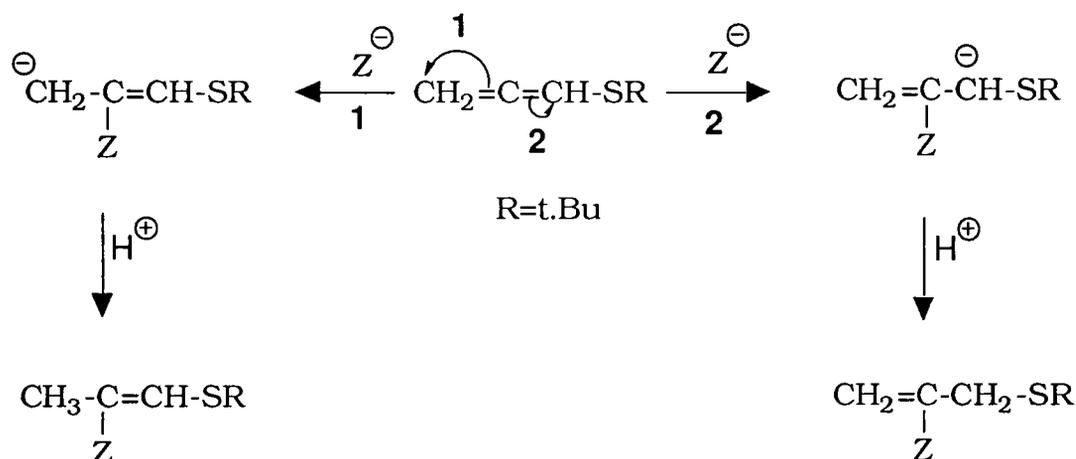


On peut expliquer la présence de l'alcène **b** selon une addition électrophile précisée ci-dessous :



Le premier carbocation se transpose en un deuxième, stabilisé par le doublet du soufre.

Si l'on considère une addition nucléophile (attaque de Z^- sur le carbone central), les produits obtenus seraient les suivants :



Or ces deux composés n'ont pas été caractérisés en RMN.

Une étude plus approfondie serait nécessaire afin de déterminer précisément les mécanismes réactionnels et d'évaluer le rôle de l'atome de soufre au niveau de la réactivité des allènes.

IV. CONCLUSION

Selon les alcynes considérés, nous arrivons à orienter régio-sélectivement la réaction d'addition d'un ADTP sur un dérivé acétylénique.

Nous préconisons pour :

- les alcynes vrais :

. alcène **a** : AIBN

. alcène **b** : majoritairement

- Pd/Bz pour les sulfures

- Triton B ou acétonitrile pour les sulfones

- les alcynes substitués :

. alcène **a** : AIBN

. alcène **b** : acétonitrile ou Triton B
(non applicable pour les sulfones).

Les conditions radicalaires sont toujours plus favorables que les conditions ioniques pour l'obtention d'alcènes.

Nous pouvons également proposer un ordre de réactivité croissante au niveau des alcynes soufrés :



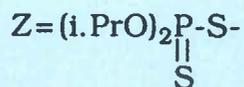
On notera également que nous avons réussi à éviter les doubles condensations.

Au niveau de la stéréosélectivité, l'isomère majoritaire est toujours le composé E. Nous n'observons que quatre exceptions : les essais 133, 151, 254 tous réalisés en présence d'acétate de palladium, et l'essai 353 pour l'alcyne vrai sulfuré en α . Cette forme E correspond à celle qui est stériquement la plus favorisée.

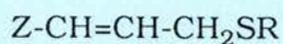
Pour la suite de ce travail au laboratoire, nous envisageons des "réactions catalysées" afin d'observer éventuellement des isomères Z majoritaires. (Rappel : ils sont le plus souvent minoritaires lors des réactions présentées).

CHAPITRE IV
PARTIE ANALYTIQUE

Rappel des structures des alcènes a et b

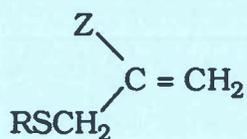


Alcènes issus de $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{SR}$



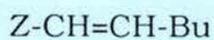
a

et



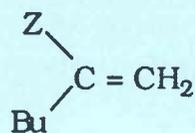
b

Alcènes issus de $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Bu}$



a

et



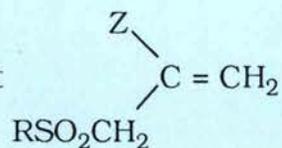
b

Alcènes issus de $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{SO}_2\text{R}$



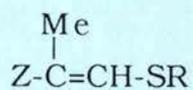
a

et



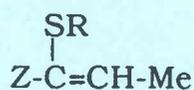
b

Alcènes issus de $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SR}$



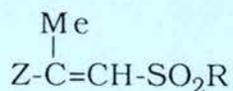
a

et



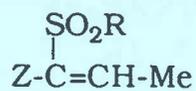
b

Alcènes issus de $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SO}_2\text{R}$



a

et



b

METHODES D'ANALYSE ORGANIQUE UTILISEES
POUR LES ATTRIBUTIONS DES STRUCTURES

I. PRESENTATION

Les structures des composés présentés précédemment, ont été attribuées à l'aide des techniques suivantes :

- L'analyse élémentaire

Elle est peu significative en ce qui nous concerne. En effet, des mélanges d'alcènes **a** et/ou **b** ont toujours la même analyse. Cette technique nous permet cependant une vérification simple.

- Le couplage chromatographie gazeuse/spectrométrie de masse (GC/MS)

Cette méthode a été fondamentale pour l'attribution du site d'attaque de l'ADTP sur l'alcyne. Elle ne nous permet pas cependant de déterminer le pourcentage relatif de chaque produit (il nous était impossible d'utiliser des étalons internes).

- La RMN ^{31}P

Cette technique a été utile pour l'attribution du site d'attaque. Grâce à cette méthode, nous avons pu déterminer les pourcentages de chaque produit phosphoré isolé ainsi que les abondances relatives des isomères **Z** et **E**.

- La RMN ^{13}C

Cette méthode d'analyse est complémentaire de la RMN ^1H . Elle nous a permis de déterminer en partie les pourcentages des isomères **Z** et **E**.

- La RMN ^1H

Cette technique a été fondamentale pour l'attribution du site d'attaque de l'ADTP sur l'alcyne. Cette méthode nous a également servi à déterminer :

- le rendement en alcyne (en complément de la simple pesée après purification),
- le pourcentage des composés non phosphorés isolés comparativement à celui des phosphorés. L'utilisation simultanée des RMN ^{31}P et ^1H nous permet ainsi d'obtenir les pourcentages relatifs, avec une bonne précision,

- le pourcentage des isomères Z et E en complément de la RMN ^{31}P .

Il faut noter à ce stade, que la RMN 2D corrélée en J ou en $\delta^{123,124}$ a facilité nos attributions.

Les attributions des structures des composés présentés sont regroupées dans plusieurs tableaux selon les classements ci-dessous : (voir page 65)

Alcynes du type :

- monosubstitués sulfurés	tableau 4.1 et 4.4
- monosubstitués non sulfurés	tableau 4.2
- monosubstitués sulfonés	tableau 4.3
- symétriques non sulfurés	tableau 4.5 et 4.6
- disubstitués non sulfurés	tableau 4.7
- disubstitués sulfurés	tableau 4.8 et 4.10
- disubstitués sulfonés	tableau 4.9

NOTES

Nous proposons 2 exemples afin d'illustrer la méthode d'attribution :

- des diverses structures isolées (alcènes **a**, **b**, autres composés....)
- des modes de fixation sur l'un des carbones acétyléniques (et pour un mode de fixation donné, des isomères Z ou E éventuels).

. Le 1^{er} exemple correspond à l'essai 84 : (tableau 4.1)

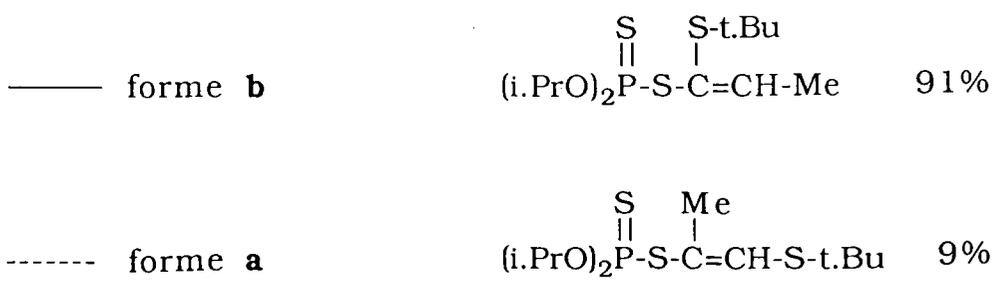
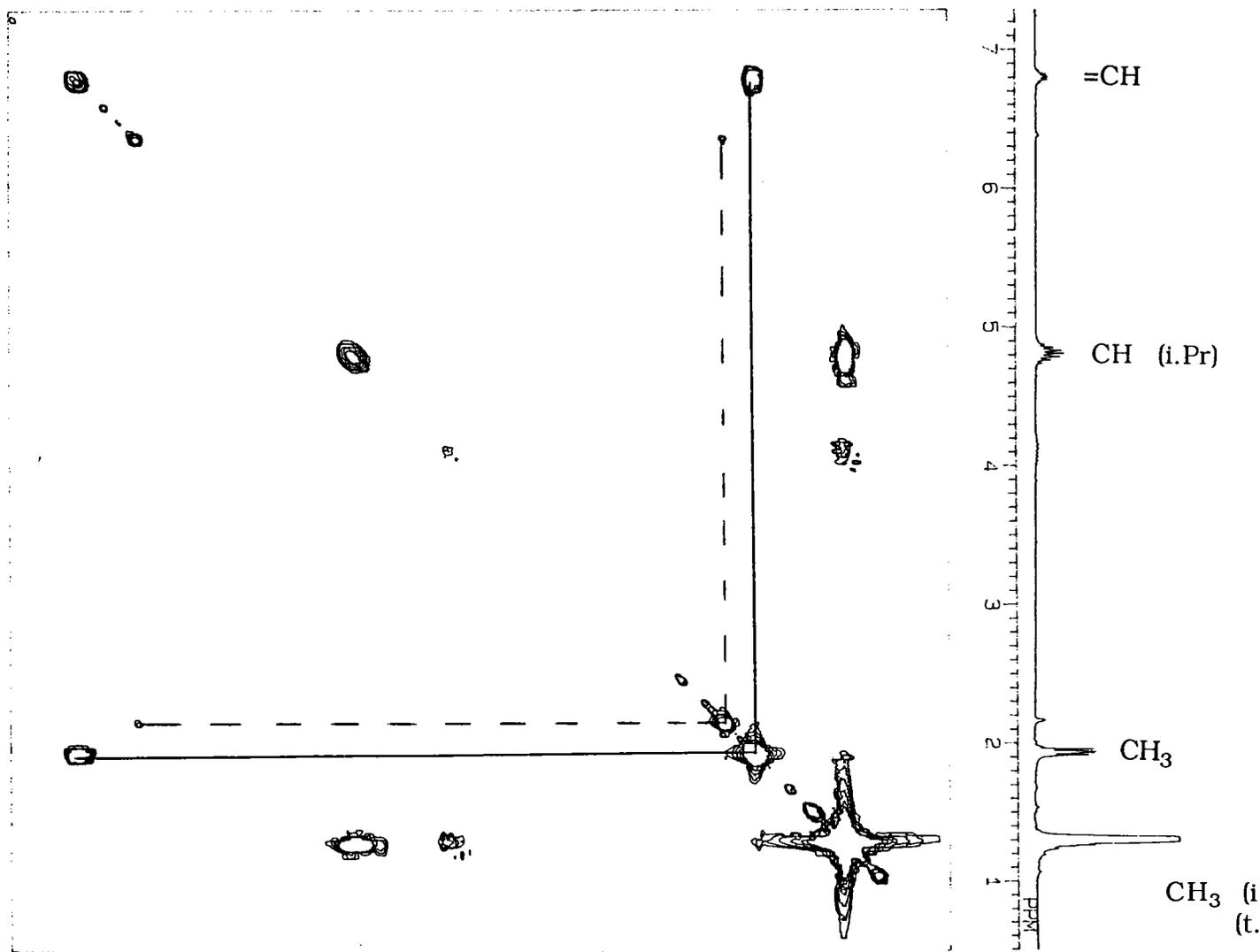
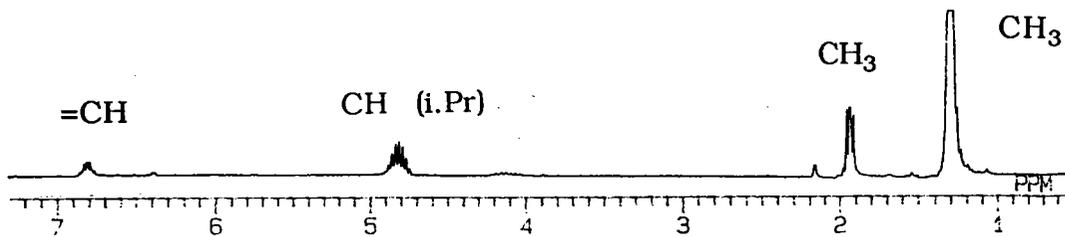
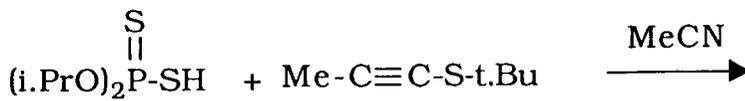


Suite à l'expérience, nous récupérons 20% d'alcyne. Les RMN ^1H et ^{13}C confirment ce résultat : nous avons donc porté le taux de conversion, soit 80%, dans la colonne rendement.

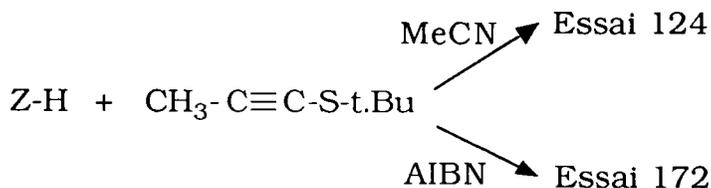
La RMN ^1H nous montre que les 2 types d'alcènes sont effectivement isolés. Les intensités des signaux observés en RMN ^{31}P à $\delta = 92,6-85,9-85,3$ et $84,5$ ppm nous permettent de déterminer les pourcentages relatifs de chaque produit. Ceci se vérifie ensuite par les RMN ^1H et ^{13}C .

La parfaite concordance des listings d'intégration nous indique alors que les produits identifiés en GC/MS (Z-H et Z-Me) sont présents à l'état de traces, suite à la manipulation, ou générés lors de l'introduction du mélange en chromatographie.

Figure 1 : RMN 2D essai 124



. Le 2^{ème} correspond aux essais 124 et 172 : (tableau 4.8)



- Nous examinons dans un premier temps le carbone acétylénique attaqué, à l'aide de la RMN ¹H. Nous déterminons ainsi que l'essai 124 (réactif MeCN) correspond à un alcène **b** (voir couplage entre l'H et le Me pour l'ensemble =CH-Me). Le signal le plus intense en RMN ³¹P est alors attribué à cet alcène **b**.

- Nous pouvons également vérifier que l'essai 172 correspond à une addition "inversée" c'est-à-dire à l'alcène **a** (voir couplage très faible entre l'H et le Me pour l'ensemble -C(Me)=CH-). Le signal le plus intense en RMN ³¹P est alors attribué à cet alcène **a**.

- Pour un même mode d'attaque, des vérifications de proche en proche nous permettent d'attribuer les isomères Z et E suite aux méthodes de calcul connues aussi bien en RMN ¹H¹²⁵ qu'en RMN ¹³C¹²⁶.

- Lorsque nous sommes quasiment certains de l'attribution, nous étudions le mélange en RMN 2D. Ainsi le mélange issu de l'essai 124 (comporte 3 composés principaux : alcène **b**-Z (9%), alcène **b**-E (82%) et alcène **a**-E (9%)) donne :

. en RMN 2D COSY les constantes de couplage ¹H de l'isomère majoritaire (signaux "croisés" forts) et de l'isomère minoritaire (signaux "croisés" faibles),

. après avoir réalisé les spectres de RMN 2D des essais 124 (voir figure 1) et 172, nous constatons alors une inversion de la réactivité.

II. RESULTATS DES ANALYSES EN GC/MS

II.1. Présentation

A partir des tableaux 4.1 à 4.10 nous pouvons déduire deux informations importantes :

- la nature du signal 100% (noté GC/MS 100%). Pour l'essai 84, on note ainsi un m/z=129 pour l'alcène **a** de structure Z et E,

- le temps de rétention (noté Tr, donné en minutes) moyen du composé identifié. Pour ce même essai le Tr est de 35,4 minutes.

Remarque :

Il faut noter que pour le résumé de nos travaux, nous avons porté un Tr moyen c'est-à-dire "corrigé". Les Tr non corrigés pour chaque essai sont indiqués en partie expérimentale.

Nous avons toujours utilisé les mêmes conditions opératoires pour toutes nos expériences en GC/MS : colonne capillaire SE30 de 25 mètres, à 60°C au départ et ce durant 3 minutes, puis une montée en température de 4°C/min jusqu'à 300°C.

Malgré cette précaution, on note de légères différences pour un même produit :

- une colonne évolue avec le temps,
- les programmations de température et de pression ne sont pas idéalement reproductibles.

Ces fluctuations sont cependant faibles et non gênantes.

Il faut distinguer les composés :

- identifiés par RMN dont le pourcentage est supérieur à 2% (voir tableaux 4.1 à 4.10),
- et ceux identifiés par GC/MS, présents à l'état de traces (0,1 à 0,5%) mais ne provenant pas spécialement de la réaction (voir tableau 4.11 en annexe de ce chapitre).

II.2. Discussion sur les résultats de GC/MS

II.2.1. Importance du signal à 100%

L'exploitation des résultats expérimentaux a été facilitée par la distinction importante qui existe entre les alcènes **a** et **b** au niveau du signal le plus intense du spectre.

Nos différents essais nous ont permis de constater que :

- * pour les alcynes de type $\text{H-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{SR}$
 - les alcènes de type **a** donnent un signal 100% à $m/z=129$
 - les alcènes de type **b** donnent un signal 100% à $m/z=169$.

Remarque : les structures de ces ions seront précisées dans le paragraphe II.2.2.

Il existe une exception à cette règle. Dans le cas où $R=CH_2Ph$ le signal 100% du spectre est toujours $m/z=91$. En effet l'ion tropylium ($C_7H_7^+$) est toujours très intense en spectrométrie de masse¹²⁷.

* pour les alcynes de type $CH_3-C\equiv C-SR$

- les alcènes de type **a** donnent un signal 100% à $m/z=169$
- les alcènes de type **b** donnent un signal 100% à $m/z=201$ ou 149 .

Les mêmes remarques sont applicables ici.

* Si l'alcyne est symétrique la distinction au niveau des alcènes **a** ou **b** est inutile.

* Dans le cas d'alcyne non sulfuré, la distinction entre alcène **a** ou **b** ne peut être réalisée sur la simple observation du signal 100%.

II.2.2. Identification des ions observés en MS

Il n'est pas question ici d'expliciter toutes les fragmentations observées pour tous les composés. Nous présentons simplement les modes de fragmentation acceptables pour les produits les plus représentatifs de ce travail. Nous nous sommes attachés aux alcènes isolés :

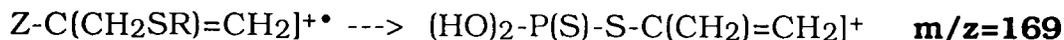
- Alcène a issus de $H-C\equiv C-CH_2SR$

Ces produits donnent un fragment principal qui correspond à :



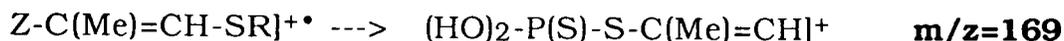
- Alcène b issus de $H-C\equiv C-CH_2SR$

Fragment principal :



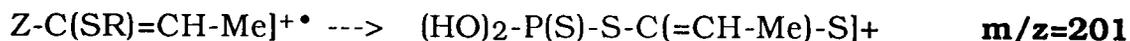
- Alcènes a issus de $CH_3-C\equiv C-SR$

Fragment principal :

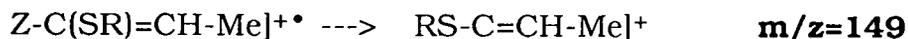


- Alcènes b issus de $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-SR}$

Fragment principal :



une coupure spécifique est obtenue lorsque R=Ph :



- Alcènes issus de $\text{Et-C}\equiv\text{C-Et}$

Ces produits donnent (selon les cas) :

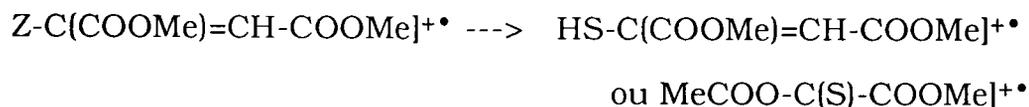
. un fragment principal non significatif à $\mathbf{m/z=43}$ $[\text{iPr}]^+$ (tous nos composés contiennent le groupe iPr)

. un fragment principal à $\mathbf{m/z=83}$:



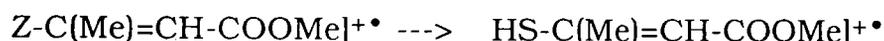
- Alcènes issus de $\text{MeOOC-C}\equiv\text{C-COOMe}$

Fragment principal à $\mathbf{m/z=132}$, qui correspond à un réarrangement comme le montre la masse paire observée.



- Alcènes issus de $\text{Me-C}\equiv\text{C-COOMe}$

Fragment principal à $\mathbf{m/z=132}$:



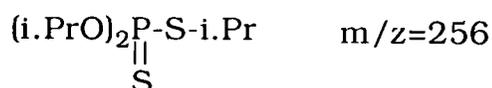
On peut noter que cet énethiol est "stable" et qu'il est majoritaire par rapport à la thiocétone correspondante¹²⁸.

II.2.3. Autres produits observés

a) Produits phosphorés

On retrouve souvent les mêmes composés pour différents essais (voir tableau 4.12 en annexe de ce chapitre). A titre d'exemple, on peut citer les produits suivants :

- un dithiophosphate



- un thiophosphate



Nous avons synthétisé ce dernier par voie directe¹²⁹ afin de pouvoir comparer les spectres de masse :



n°46

Ce produit doit se former au cours des réactions étudiées probablement à partir de l'ADTP. On note par ailleurs que son pourcentage augmente lorsque les alcènes ne sont pas isolés (essais 227, 233, 240) c'est-à-dire lorsque l'ADTP ne peut pas se condenser.

b) Produits caractérisés suite à une décomposition du mélange réactionnel en GC/MS

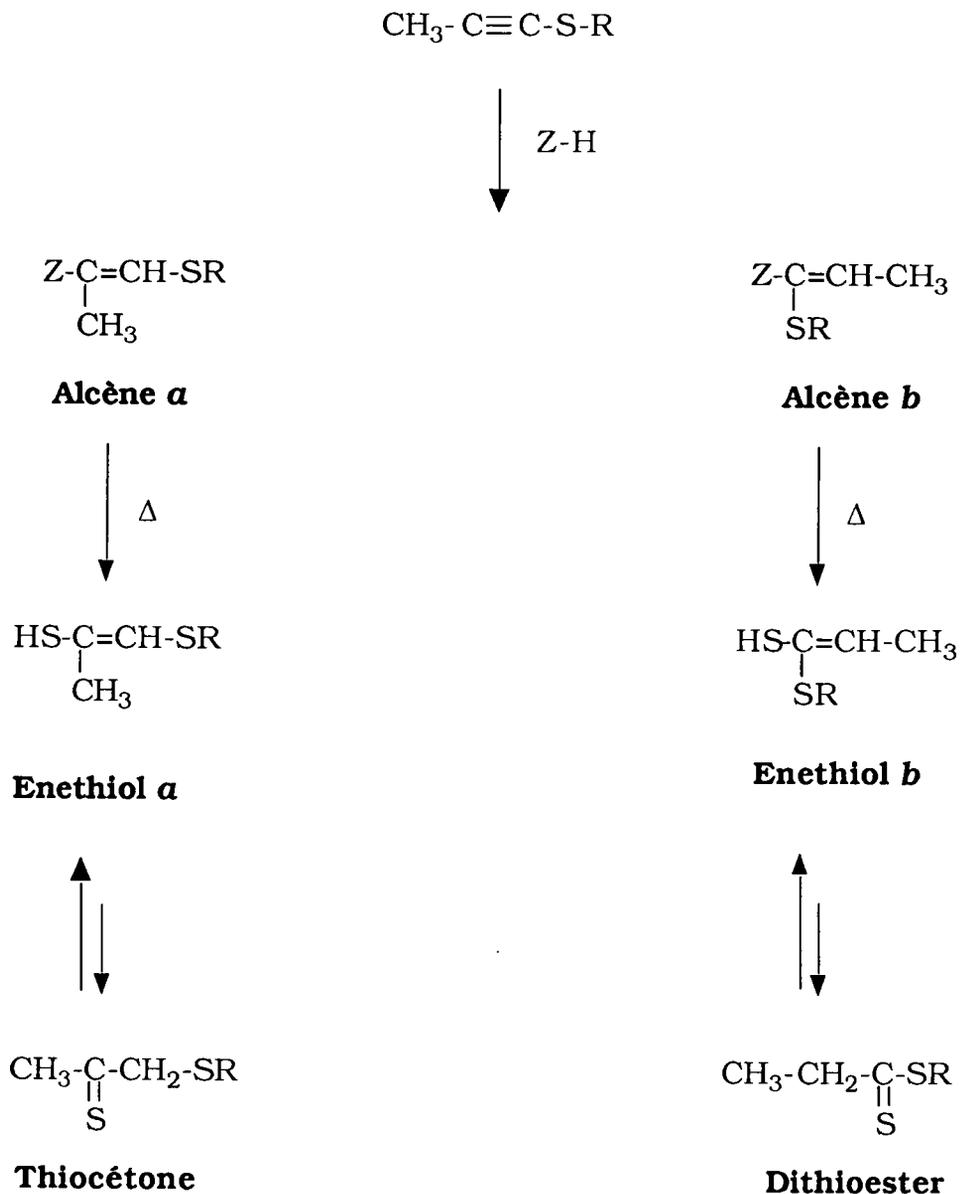
Il nous est très vite apparu que certains composés identifiés en GC/MS n'étaient pas présents dans le milieu réactionnel avant passage en chromatographie.

C'est le cas des produits notés "ènethiol" dans les tableaux 4.11 et 4.12. En effet, les signaux de ces ènethiols ne sont pas perceptibles en RMN. De plus, leur intensité augmente en GC/MS si l'injecteur et la colonne sont portés à des températures plus élevées que celle de notre mode opératoire type.

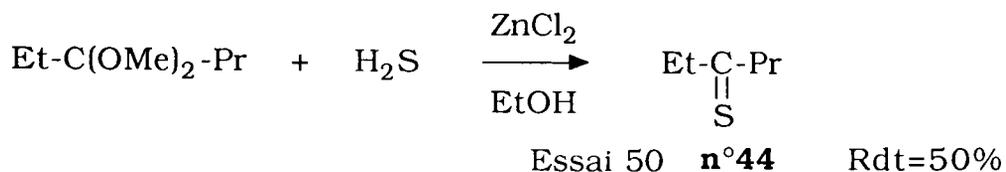
L'obtention de ces produits s'explique de la manière suivante : lors de nos réactions, nous formons des alcènes **a** ou **b**. Ces alcènes peuvent se décomposer thermiquement pour conduire à un ou deux ènethiols.

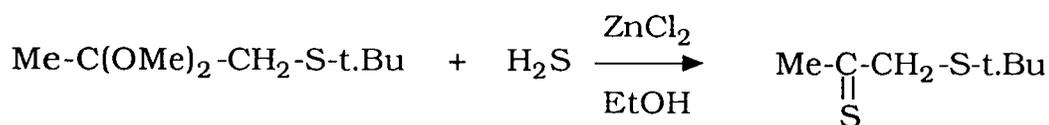
Ces ènethiols^{128,130} sont selon les essais des thioaldéhydes, thiocétones et dithioesters potentiels.

Afin d'illustrer notre propos¹³¹, nous présentons le schéma suivant :



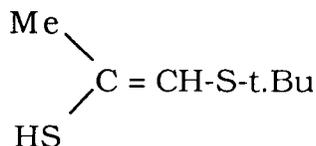
Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons préparé de façon univoque¹³² deux thiocétones en collaboration avec le Laboratoire des Composés Thioorganiques de Caen¹³³ : (les produits obtenus ne sont pas purs à 100%).



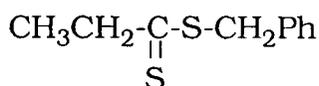


Essai 51 n°45 Rdt=75%

Remarque : ce dernier se présente sous la forme ènethiol.



Note: nous disposons par ailleurs d'un dithioester qui nous a été aimablement fourni par le laboratoire dirigé par S. Masson¹³³ :



Ces composés injectés dans un appareil de GC/MS donnent des spectres de masse parfaitement superposables à ceux que nous observons lors de l'injection de nos alcènes **a** ou **b**.

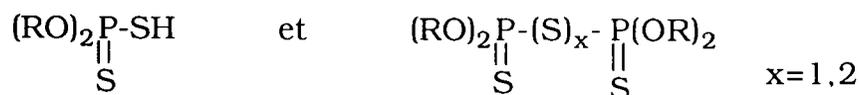
Tous les ènethiols mentionnés présentent un signal assez intense à $m/z=45$. Ceci est caractéristique^{134,135} d'une fonction thiocarbonylée que ce soit pour des thiocétone, thioaldéhydes ou dithioesters. Le fragment cité correspond à CHS^+ .

La formation de ces ènethiols peut provenir :

- du milieu réactionnel (autre molécule)

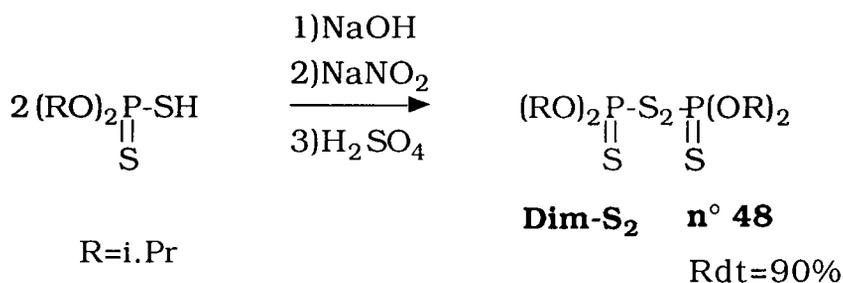
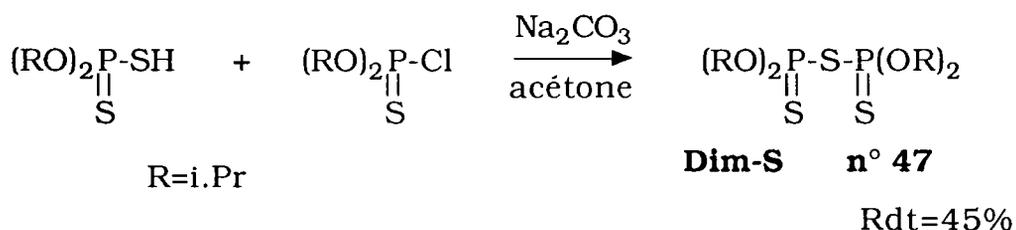
En effet, la présence de différents couples implique une activité "Red-Ox" du milieu réactionnel :

RSH et RSSR minoritaire



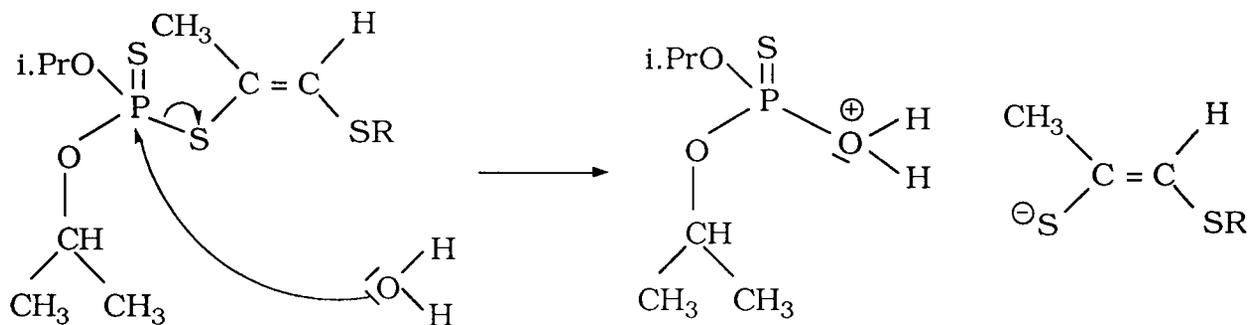
Remarque :

Ces deux derniers composés ont été synthétisés par voie directe selon les méthodes suivantes^{136,137} afin de comparer les spectres de masse :

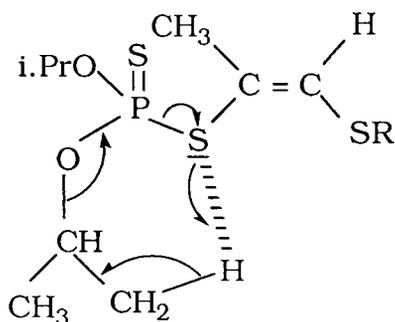


- de la technique utilisée (substrats de la colonne de chromatographie)

- d'un réarrangement intramoléculaire ou d'une hydrolyse, ce que l'on peut représenter par les deux schémas 1 et 2 :



1



2

Ce dernier est le plus probable car il est connu que les ADTP se décomposent thermiquement.

Ce phénomène explique en partie les différences observées lors des divers essais réalisés. En effet, pour un même alcyne de départ, les alcènes obtenus peuvent se décomposer plus ou moins rapidement, d'où la variation des résultats en GC/MS.

Actuellement, un autre chercheur du laboratoire¹³⁸ étudie de façon systématique, la dégradation thermique des alcènes **a** et **b** par chromatographie mais également par d'autres techniques thermiques. Ce travail est toujours réalisé en collaboration avec le Laboratoire des Composés Thioorganiques de Caen.

TABLEAU 4.1 : RESULTATS des REACTIONS pour les alcynes du type H-C&C-CH2-SR									
Essai	Alcyne de départ	Réactif	Rdt (%) ¥	Alcène a %	Alcène b %	Autres (\$) %	∂ (P31)	GC/MS 100%	Tr
				-CH=CH-	-C=CH2				
	H-C&C-CH2-S-i.Bu			m/z = 342	m/z = 342				
84		Me-CN	80%	27% (E) 21% (Z)				84,5 129 35,4	129 35,4
					49%			85,3 129 35,4	129 35,4
						Dim-S (3%)	92,6	*	*
502		TB	0%						
253		AIBN	100%	55% (E) 45% (Z)				84,5 129 35,4	129 35,4
270		Pd/Bz	50%	5% (E) 9% (Z)				85,3 129 35,4	129 35,4
					80%			84,5 129 35,4	129 35,4
						(RO)3-P=S (2%)	65,0	115	11,2
						Divers (2%)			
254		Pd/THF	80%	48% (E) 48% (Z)				85,3 129 35,4	129 35,4
					2%			84,5 129 35,4	129 35,4
						Dim-S (1%)	92,6	*	*
						(RO)3-P=S (1%)	65,0	115	11,2

TABLEAU 4.1 : RESULTATS des REACTIONS pour les alcynes du type H-C&C-CH2-SR

Suite N° 1									
Essai	Alcyne de départ	Réactif	Rdt (%) ¥	Alcène a % -CH=CH- m/z = 342	Alcène b % -C=CH2 m/z = 342	Autres (%)	∂ (P31)	GC/MS 100%	Tr
206	H-C&C-CH2-S-t.Bu	Me-CN	100%	10% (E) 30% (Z)	47%		84,3	129	33,9
							85,0	129	32,3
							86,6	169	32,3
						Dim-S (1%)	92,6	*	*
						Z-i.Pr (1%)	91,5	130	17,0
						(RO)3-P=S (1%)	65,0	115	11,2
241		TB	0%						
192		AIBN	100%	68% (E) 30% (Z)			84,3	129	33,9
							85,0	129	32,3
						(RO)3-P=S (2%)	65,0	115	11,2
266		Pd/Bz	85%	ε (E) ε (Z)			84,3	129	33,9
							85,0	129	32,3
					80%		86,6	169	32,3
						(RO)3-P=S (5%)	65,0	115	11,2
						t.Bu-S2-t.Bu (5%)		57	10,6
						Divers (5%)	100,3	*	*
257		Pd/THF	0%						
280		Δ	40%	30% (E) 35% (Z)			84,3	129	33,9
							85,0	129	32,3
					25%		86,6	169	32,3
						Dim-S (5%)	92,6	*	*
						(RO)3-P=S (5%)	65,0	115	11,2

TABLEAU 4.1 : RESULTATS des REACTIONS pour les alcynes du type H-C&C-CH2-SR

Suite N° 2									
Essai	Alcyne de départ	Réactif	Rdt (%)	Alcène a %	Alcène b %	Autres (\$) %	δ (P31)	GC/MS 100%	Tr
			¥	-CH=CH-	-C=CH2				
	H-C&C-CH2-S-Ph			m/z = 362	m/z = 362				
Pour les alcènes issus de cet alcyne on a souvent des problèmes en CG.									
171		Me-CN	40%	9% (Z)			84,7	*	41,0
					75%		85,4	169	38,2
						Dim-S (11%)	92,6	*	*
						Dim-S2 (3%)	82,9	*	*
503		TB	0%						
265		AIBN	100%	28% (E)			84,1	*	42,8
				52% (Z)			84,7	*	41,0
					4%		85,4	169	39,8
						Dim-S (1%)	91,2		
						Dim-S2 (7%)	82,9	*	*
						(RO)3-P=S (6%)	65,0	115	11,2
274		Pd/Bz	55%	9% (E)			84,1	*	42,8
				5% (Z)			84,7	*	41,0
					56%		85,4	169	39,8
						Dim-S (6%)	91,2		
						Dim-S2 (6%)	82,9	*	*
						(RO)3-P=S (12%)	65,0	115	11,2
249		Pd/THF	0%						
275		Δ	100%	13% (E)			84,1	*	42,8
				13% (Z)			84,7	*	41,0
					68%		85,4	169	39,8
						(RO)3-P=S (6%)	65,0	115	11,2

TABLEAU 4.1 : RESULTATS des REACTIONS pour les alcynes du type H-C&C-CH2-SR

Suite N° 3									
Essai	Alcyne de départ	Réactif	Rdt (%)	Alcène a	Alcène b	Autres (\$)	∂ (P31)	GC/MS	Tr
			¥	%	%	%		100%	
				-CH=CH-	-C=CH2				
				m/z = 376	m/z = 376				
170		Me-CN	30%	13% (E)			84,6	*	*
				21% (Z)			85,3	*	*
					48%		85,6	*	*
						Z-i.Pr (6%)	91,5	130	17,0
						Dim-S (7%)	91,2		
						(RO)3-P=S (7%)	65,0	115	11,2
Essai précédent difficilement exploitable : gros problèmes de décomposition des alcènes									
504		TB	0%						
256		AIBN	85%	45% (E)			84,6	91	44,5
				54% (Z)			85,3	91	43,0
						(RO)3-P=S (1%)	65,0	115	11,2
272		Pd/Bz	30%	4% (E)			84,6	*	*
324			60%	3% (Z)			85,3	*	*
					76%		85,6	91	42,6
						Dim-S (3%)	91,2	*	*
						Dim-S2 (5%)	82,9	*	*
						(RO)3-P=S (8%)	65,0	115	11,2
263		Pd/THF	20%	55% (E)			84,6	91	44,5
				24% (Z)			85,3	*	*
						?? (18%)	100,4	*	*
						(RO)3-P=S (2%)	65,0	115	11,2

TABLEAU 4.2 : RESULTATS des REACTIONS pour les alcynes du type H-C&C-CH2-R									
Essai	Alcyne de départ	Réactif	Rdt (%) ¥	Alcène a %	Alcène b %	Autres (\$) %	δ (P31)	GC/MS 100%	Tr
				-CH=CH- m/z = 296	-C=CH2 m/z = 296				
240	H-C&C-Bu	Me-CN	100%						
		Uniquement des traces d'alcènes				10%	107,5		
						50%	91,2	*	*
						(RO)3-P=S (20%) ?? (10%)	65,0	115	11,2
233		TB	100%						
		Aucun alcène isolé							
						?? (30%)	107,5	*	*
						(RO)3-P=S (40%) ?? (30%)	65,0	115	11,2
231		AIBN	100%	70% (E) 30% (Z)			85,4 86,1	82 *	23,9 *
151		Pd/Bz	100%	10% (E) 60% (Z)			85,4 86,1	83 83	23,9 24,8
					25%		88,5	82	25,8
						Dim-S2 (4%)	82,9		
133		Pd/THF	100%	4% (E) 87% (Z)			85,4 86,1	43	24,8
					4%		88,5		
						(RO)3-P=S (4%)	65,0	115	11,2
239		Δ	100%	55% (E) 17% (Z)			85,4 86,1	83 83	23,9 24,8
					20%		88,5	82	25,8
						Dim-S (8%)	91,2	*	*

TABEAU 4.3 : RESULTATS des REACTIONS pour les alcynes du type H-C&C-CH2-SO2-R							
Essai	Alcyne de départ	Réactif	Rdt (%)	Alcène a	Alcène b	Autres (\$)	δ (P31)
			¥	%	%	%	
				-CH=CH-	-C=CH2		
Les composés comportant un groupe -SO2- ne sont pas analysables en CG/MS							
H-C&C-CH2-SO2-i.Bu							
505		TB	100		87%		84,0
						Dim-S (2%)	91,2
						Dim-S2 (4%)	82,9
						?? 4%	79,3
						(RO)3-P=S (2%)	65,0
							115
							11,2
H-C&C-CH2-SO2-t.Bu							
152		Me-CN	100		71%		86,5
						Dim-S (7%)	91,2
						Dim-S2 (7%)	82,9
						?? 15%	59,7
149		TB	100		44%		86,5
						Dim-S2 (17%)	82,9
						?? 38%	76,9
506		AIBN	100				
				75% (E)			82,9
				24% (Z)			83,8

TABLEAU 4.4 : RESULTATS des REACTIONS pour les alcynes du type H-C&C-S-R										
Essai	Alcyne de départ	Réactif	Rdt (%) ¥	Alcène a %	Alcène b %	Autres (\$) %	∂ (P31)			
	H-C&C-S-Ph									
501		MeCN	100%	3% (Z)			83,9	155	41,0	
					96%		84,0	135	36,4	
353		AIBN	100%	31% (E)			84,1	155	39,2	
				61% (Z)			83,9	155	41,0	
					5%		84,0	135	36,4	
						Dim-S2 (1%)	82,9			
						(RO)3-P=S (1%)	65,0	115	10,5	

TABLEAU 4.5 : RESULTATS des REACTIONS pour les Alcynes du type R-C&C-R

Aucun atome de Soufre dans l'alcyne de départ								
Essai	Alcyne de départ	Réactif	Rdt (%)	Alcène a ou b	Autres (\$)	δ (P31)	GC/MS	Tr
			¥	%	%		100%	
	Et-C&C-Et			m/z = 296				
210		Me-CN	100%		?? 80%	107,7		
		<i>Les alcènes ne sont pas isolés</i>			?? 19%	54,4		
227		TB	100%		8%	108,2		
		<i>Les alcènes ne sont pas isolés</i>			(RO)3P=S (65%)	65,0	115	11,2
					?? 18%	54,4		
					(RO)2-P(O)H (8%)	4,0		
205		AIBN	100%	35% (E)		90,4	215	23,2
				64% (Z)		89,6	215	23,9
195		Pd/Bz	100%	69% (E)		90,4	215	23,2
				19% (Z)		89,6	215	23,9
					(RO)3P=S (12%)	65,0	115	11,2
208		Pd/THF	100%		?? (90%)	107,5		
		<i>Les alcènes ne sont pas isolés</i>			?? (10%)	54,6		
201		Δ	100%	60% (E)		90,4		
				30% (Z)		89,6	83	23,9
					Dim-S (6%)	92,6	*	*

TABLEAU 4.6 : RESULTATS des REACTIONS pour les Alcyne du type R-C&C-R
Aucun atome de Soufre dans l'alcyne de départ

Essai	Alcyne de départ	Réactif	Rdt (%) ¥	Alcène a ou b %	Autres (\$) %	∂ (P31)	GC/MS 100%	Tr
	Me-COO-C&C-COO-Me			m/z = 356				
203		Me-CN	100%	34% (E) 63% (Z)		83,4 77,3	176	31,5
					(RO)3P=S (2%)	65,0	115	11,2
218		TB	100%	37% (E) 29% (Z)		83,4 77,3	176	31,5
					Dim-S (33%)	92,6	*	*
199		AIBN	100%	59% (E) 41% (Z)		83,4 77,3	176	32,4
219		Pd/Bz	100%	71% (E) 29% (Z)		83,4 77,3	176	32,4
	Cet essai ne donne aucun produit secondaire							
217		Pd/THF	100%	65% (E) 35% (Z)		83,4 77,3	176	32,4
	Cet essai ne donne aucun produit secondaire							
226		Δ	100%	59% (E) 40% (Z)		83,4 77,3	176	32,4
	Cet essai ne donne aucun produit secondaire							

TABLEAU 4.7 : RESULTATS des REACTIONS pour les Alcynes du type R-C&C-R'								
Aucun atome de Soufre dans l'alcyne de départ								
Essai	Alcyne de départ	Réactif	Rdt (%)	Alcène a	Autres (\$)	δ (P31)	GC/MS	Tr
			¥	%	%		100%	
Me-C&C-COO-Me								
312		AIBN	100%	100% (E)		80,6	132	28,8

TABLEAU 4.8 : RESULTATS des réactions pour les Alcynes du type Me-C&C-S-R									
Essai	Alcyne de départ	Réactif	Rdt (%) ¥	Alcène a %	Alcène b %	Autres (\$) %	∂ (P31)	GC/MS 100%	Tr
				-C(Me)=CH-SR	-C(SR)=CH-Me				
	Me-C&C-S-i.Bu			m/z = 342	m/z = 342				
102		Me-CN	100%		70% (E)		88,9	43	32,4
					10% (Z)		88,5	129	32,6
				3% (E)			87,1		
						Dim-S (12%)	92,6		
						(RO)3-P=S (4%)	65,0	115	11,2
94		TB	100%		89% (E)		88,9	IC	32,4
					6% (Z)		88,5	IC	32,6
				2% (E)			87,1	IC	32,6
						Dim-S (1%)	92,6		
						(RO)3-P=S (2%)	65,0	115	11,2
176		AIBN	100%		90% (E)		87,1	IC	32,6
					7%(Z)		88,3	IC	32,6
						(RO)3-P=S (3%)	65,0	115	11,2

TABLEAU 4.8 : RESULTATS des réactions pour les Alcyne du type Me-C&C-S-R

Suite N° 1									
Essai	Alcyne de départ	Réactif	Rdt (%) ¥	Alcène a %	Alcène b %	Autres (\$) %	∂ (P31)	GC/MS 100%	Tr
				-C(Me)=CH-SR m/z = 342	-C(SR)=CH-Me m/z = 342				
124		Me-CN	100%		82% (E) 9% (Z)		86,8 87,8	201	31,9
				9% (E)			85,2		
89		TB	100%		43% (E) 12% (Z)		86,8 87,8	IC	31,3
				40% (E)			85,2	IC	33,9
						(RO)3-P=S (6%)	65,0	115	11,2
172		AIBN	100%	92% (E) 6% (Z)			85,2 86,7	169	33,9 29,3
						(RO)3-P=S (1%)	65,0	115	11,2
200		Pd/Bz	100%	65% (E) 21% (Z)			85,2 86,7	169	29,9 29,3
					3% (E)		86,8	201	31,9
						10%	100,3	*	*
247		Pd/THF	100%		5% (E)		86,8	201	31,9
				78% (E) 14% (Z)			85,2 86,7	169	29,9 29,3
						3%	100,3	*	*
211		Δ	100%		75% (E)		86,8	201	31,9
				15% (E)			85,2	169	29,3
						Divers (10%)			

TABLEAU 4.8 : RESULTATS des réactions pour les Alcynes du type Me-C&C-S-R
Suite N° 2

Essai	Alcyne de départ	Réactif	Rdt (%) ¥	Alcène a % -C(Me)=CH-SR	Alcène b % -C(SR)=CH-Me	Autres (\$) %	∂ (P31)	GC/MS 100%	Tr
	Me-C&C-S-Ph			m/z = 362	m/z = 362				
155		Me-CN	100%		83% (E) 14% (Z)		88,4 88,0	149	37,3
						Divers (2%)			
181		TB	100%		88% (E) 3% (Z)		88,4 88,0	149	37,3
						Dim-S (7%)	92,6	*	*
						(RO)3-P=S (1%)	65,0	115	11,2
180		AIBN	100%	85% (E) 12% (Z)			86,7 87,7	169	38,9 38,2
						(RO)3-P=S (2%)	65,0	115	11,2
207		Δ	100%		75% (E) 19% (Z)		88,4 88,0	149	37,3
				4% (E)			86,7		
212		Pd/Bz	Essai trop incertain						
	Me-C&C-S-CH2-Ph			m/z = 376	m/z = 376				
156		Me-CN	100%		88% (E) 7% (Z)		88,8 88,2	201	38,8
						Dim-S (4%)	92,6	*	*
175		TB	100%		97% (E)		88,8	201	38,8
						(RO)3-P=S (2%)	65,0	115	11,2
178		AIBN	100%		2% (E)		88,8		
				85% (E)			86,7	91	41,2
				12% (Z)			87,7	91	40,6
						(RO)3-P=S (3%)	65,0	115	11,2

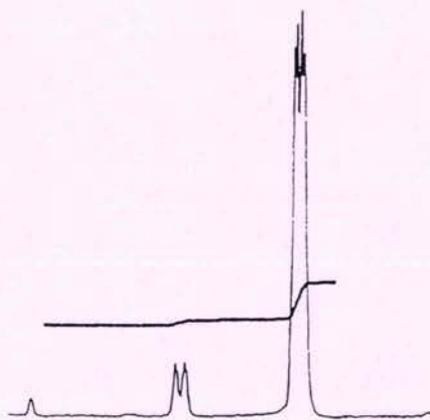
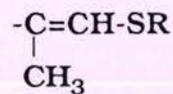
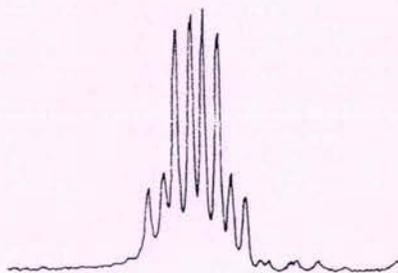
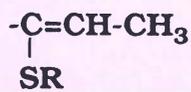
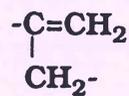
TABLEAU 4.9 : RESULTATS des réactions pour les Alcynes du type Me-C&C-SO2-R

Essai	Alcyne de départ	Réactif	Rdt (%)	Alcène a	Alcène b	Autres (\$)	δ (P31)	GC/MS	Tr
			¥	%	%	%		100%	
				-C(Me)=CH-SO2R	-C(SO2R)=CH-Me				
Les composés comportant un groupe -SO2- ne sont pas analysables en GC/MS									
Me-C&C-SO2-i.Bu									
154		TB	100%	100% (E)			79,2		
Me-C&C-SO2-t.Bu									
507		MeCN	100%	80% (E)		Divers (20%)	80,0		
Le composé E est unique mais nous isolons plusieurs produits autres (sulfures) qui ne donnent pas de signaux en RMN P31.									
140		TB	100%	45% (E)			79,6		
141				45% (Z)			79,8		
						Dim-S (6%)	92,6		
						Dim-S2 (4%)	82,9		
<i>Les isomères Z et E ont été séparés</i>									
508		AIBN	100%	96% (E)			79,6		
						Divers (3%)			
Me-C&C-SO2-Ph									
509		TB	100%	45% (E)			78,1		
				45% (Z)			78,1		
						(RO)3-P=S (5%)	65,0		
						Divers (4%)			
Les isomères Z et E ont été séparés									
Les δ (P31) à 78,1 sont distincts (voir décimales)									
Me-C&C-SO2-CH2-Ph									
510		AIBN	100%	66% (E)			78,4		
				33% (Z)			78,6		
Les isomères Z et E n'ont pas été séparés									

TABLEAU 4.10 : RESULTATS des réactions pour les Alcynes du type Me-C&C-CH2-S-R

Essai	Alcyne de départ	Réactif	Rdt (%) ¥	Alcène a %	Alcène b %	Autres (\$) %	δ (P31)	GC/MS 100%	Tr
Me-C&C-CH2-S-t.Bu									
301		MeCN	0%	aucune réaction après 4 jours					
295		AIBN	0%	aucune réaction après 3 jours					
Me-C&C-CH2-S-Ph									
336		MeCN	0%	aucune réaction après 4 jours					
330		AIBN	0%	aucune réaction après 3 jours					
t.Bu-S-CH2-C&C-CH2-S-t.Bu									
314		MeCN	0%	aucune réaction après 4 jours					
311		AIBN	0%	aucune réaction après 3 jours					
Ph-S-CH2-C&C-CH2-S-Ph									
327		MeCN	0%	aucune réaction après 4 jours					
326		AIBN	0%	aucune réaction après 3 jours					

RMN¹H : systèmes éthyléniques



III. RESULTATS DES ANALYSES EN RMN

III.1. RMN ¹H

Les spectres de RMN ¹H sont présentés en partie expérimentale. Nous proposons uniquement ici quelques éléments qui ont contribué à l'attribution de nos structures.

* Pour les composés issus de $\text{H-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{SR}$



- les alcènes du type **a** se distinguent facilement du type **b**. On note un multiplet très large pour les hydrogènes éthyléniques du type **a** (couplages H-H et H-P) et un multiplet parfaitement simple pour ceux du type **b** (pratiquement 2 quasi-doublets). (voir figure ci-contre)

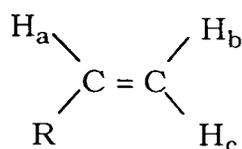
Les hydrogènes éthyléniques **a** ont toujours un δ supérieur à ceux du type **b**, ce qui confirme la théorie¹²⁵.

On note également que le CH₂ du groupe CH₂SR a toujours un δ plus élevé pour les alcènes **b** comparativement aux alcènes **a**.

- Les constantes de couplage $J_{\text{H-H}}$ permettent une attribution¹²⁵ des formes Z et E.

Les substituants que nous utilisons peuvent être considérés comme "électriquement faibles", en tous cas très différents d'un groupe fortement positif (Li) ou négatif (F). Pour un rappel nous proposons le schéma 1¹²⁵, et le schéma 2 pour nos travaux.

Schéma 1

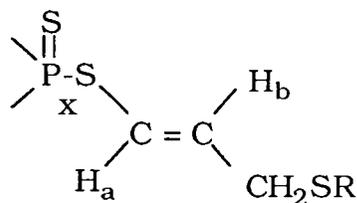


R	J _{ab}	J _{ac}	J _{bc}
Li	19,3	23,9	7,1
Me	10,0	16,8	2,1
F	4,7	12,7	-3,2

Quelque soit la nature de R, $J_{\text{H-Hcis}} < J_{\text{H-Htrans}}$.

Par comparaison, nous pouvons donc attribuer les différents couplages des isomères Z et E.

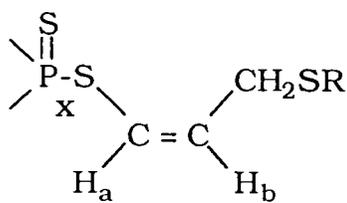
Schéma 2



E

$$J_{ab}=15,0 \text{ Hz}$$

$$J_{ax}=8,1 \text{ Hz}$$



Z

$$J_{ab}=10,2 \text{ Hz}$$

$$J_{ax}=10,1 \text{ Hz}$$

Note :

Il n'est pas question de tenter d'utiliser les formulations de W. Simon et al¹²⁵ pour attribuer le δ d'un hydrogène éthylénique lorsque la molécule comporte des atomes de soufre.

$$\delta(H)=5,25 + Z(\text{gem}) + Z(\text{cis}) + Z(\text{trans})$$

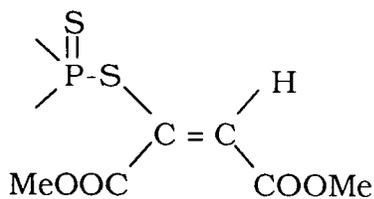
En effet tous les travaux du laboratoire montrent que ce système, valable dans de nombreux cas, est inapplicable aux composés soufrés¹³⁹.

* Pour les composés issus des sulfones $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{SO}_2\text{R}$

Les faits précédemment constatés sont aussi applicables dans le cas des sulfones.

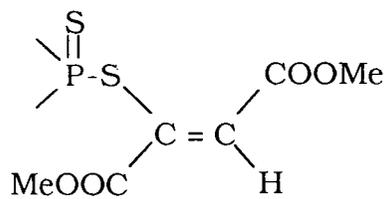
* Pour les composés issus des alcynes symétriques non sulfurés

Nous avons attribué la forme Z à l'isomère qui possède le δ le plus élevé pour l'hydrogène éthylénique. En effet, pour $\text{R}=\text{COOMe}$ l'hydrogène est en cis du second groupe $-\text{COOMe}$. On peut noter par ailleurs une différence importante de δ :



E

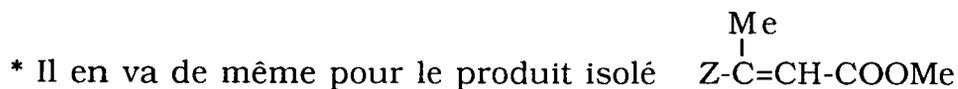
$$\delta_{\text{H}}(\text{E})=6,4 \text{ ppm}$$



Z

$$\delta_{\text{H}}(\text{Z})=7,1 \text{ ppm}$$

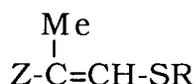
Les isomères Z et E des alcènes pour lesquels R=Et ont été attribués par analogie.



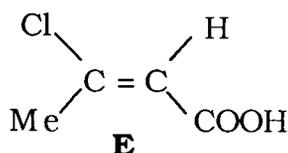
Dans ce cas le δ est de 6,2 ppm. Nous avons donc adopté une forme E pour ce produit.



- Pour les isomères du type **a** nous avons également adopté un $\delta(\text{E}) < \delta(\text{Z})$ pour l'hydrogène éthylénique.

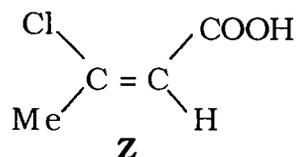


Dans ce cas nous avons un argument supplémentaire. En effet, si un hydrogène est peu influencé par les groupes situés en cis par rapport à lui (sauf atome fortement électronégatif), il n'en va pas de même pour un méthyle. Ainsi, par exemple pour les systèmes¹⁴⁰ :



$$\delta_{(\text{H})} = 6,10 \text{ ppm}$$

$$\delta_{(\text{Me})} = 2,60 \text{ ppm}$$

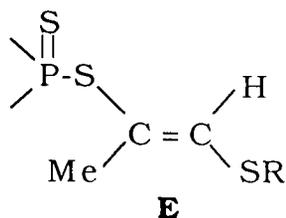


$$\delta_{(\text{H})} = 6,10 \text{ ppm}$$

$$\delta_{(\text{Me})} = 2,30 \text{ ppm}$$

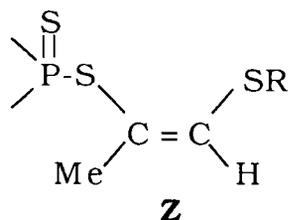
les $\delta(\text{H})$ sont absolument identiques pour les formes Z et E, alors que le $\delta(\text{Me})$ de la forme E (en cis du COOH) est supérieur à celui de la forme Z.

Nous retrouvons cette distinction entre les δ du méthyle pour nos composés :



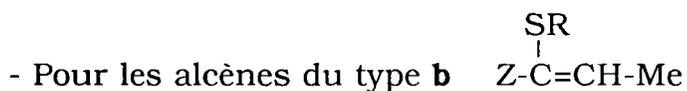
$$\delta_{(\text{Me})} = 2,2 \text{ ppm}$$

$$\delta_{(\text{H})} = 6,4 \text{ ppm}$$



$$\delta_{(\text{Me})} = 2,0 \text{ ppm}$$

$$\delta_{(\text{H})} = 6,6 \text{ ppm}$$



l'argument vis à vis du $\delta(\text{Me})$ n'est pas valable : on ne peut distinguer l'effet du groupement -SR comparativement au groupement -S-P(S)-, en position cis par rapport au méthyle. De ce fait, nous avons attribué arbitrairement la forme E à l'isomère le plus abondant.

Note : les structures E sont les plus favorisées car les moins encombrées. En effet, elles sont généralement majoritaires.

* Cas particulier des sulfones issues des alcynes $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SO}_2\text{R}$

Ces composés ne peuvent pas être comparés aux sulfones propargyliques car contrairement à ces dérivés le groupement SO_2R est directement lié à la triple liaison.

Les alcènes issus de ces sulfones vont donc présenter un système conjugué et, inversement à leur homologue sulfuré, le $\delta(\text{H})$ de l'isomère E est supérieur à celui de la forme Z.

III.2. RMN ^{13}C

Les spectres sont présentés en partie expérimentale. Nous proposons ici quelques éléments de réflexion.

Pour toute nos discussion, le carbone éthylénique C_1 est toujours celui porteur du substituant Z.

* Pour les alcènes issus de $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{SR}$



Globalement on a toujours pour les carbones éthyléniques (alcène **a** ou **b**) :

- . $\delta(C_1) > \delta(C_2)$
- . $\delta(C_1)$ de **b** $>$ $\delta(C_1)$ de **a**
- . $\delta(C_2)$ de **b** $>$ $\delta(C_2)$ de **a**

On note par ailleurs que les isomères Z et E de l'alcène **a** se distinguent facilement. On a toujours :

- . $\delta(C=)$ de Z $>$ $\delta(C=)$ de E

* Pour les alcènes issus de $H-C\equiv C-Bu$



Comme précédemment, pour les carbones éthyléniques :

- . $\delta(C_1) > \delta(C_2)$
- . $\delta(C_2)$ de **b** $>$ $\delta(C_2)$ de **a**

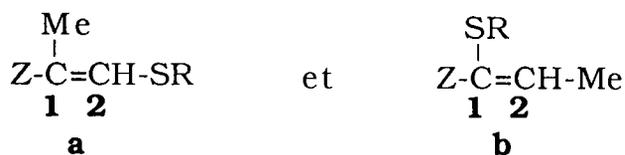
Par contre, le déplacement chimique du carbone C_1 de l'isomère **b** est faible et de ce fait :

- . $\delta(C_1)$ de **b** $<$ $\delta(C_1)$ de **a**

On retrouve pour les isomères Z et E de l'alcène **a** les mêmes résultats que précédemment :

- . $\delta(C=)$ de Z $>$ $\delta(C=)$ de E

* Pour les alcènes issus de $CH_3-C\equiv C-SR$



Nous constatons un point important à savoir, le déplacement chimique du $CH=$ est toujours supérieur à celui du $C=$ et ce quelque soit l'isomère **a** ou **b** concerné. Ce phénomène, peu courant¹⁴¹, doit être signalé.

De ce fait, pour les carbones éthyléniques :

- . $\delta(C_1) < \delta(C_2)$
- . $\delta(C_1)$ de **b** $>$ $\delta(C_1)$ de **a**
- . $\delta(C_2)$ de **b** $>$ $\delta(C_2)$ de **a** sauf pour R=Ph

Les isomères **a** et **b** se distinguent facilement en comparant le déplacement chimique du méthyle porté par la double liaison. Nous avons en moyenne :

- . $\delta(\text{Me})$ de **a** vers 26,1 ppm
- . $\delta(\text{Me})$ de **b** vers 18,0 ppm

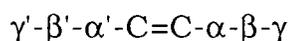
Note :

L'attribution des carbones CH= et C= est certaine : tous nos spectres sont enregistrés en écho de spin^{123,124}, ce qui donne un signal positif pour le C= et un signal négatif pour le CH=.

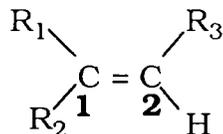
Ce phénomène important s'explique du fait de la présence conjointe sur la double liaison des substituants -SR et -S-P(S). Ceci n'était pas le cas pour les alcynes propargyliques où nous avons un CH₂ entre le soufre et la double liaison.

L'explication est tout à fait classique. En effet, nous avons une structure idéale permettant d'augmenter le δ du carbone C₁ et de diminuer celui du carbone C₂.

Les déplacements chimiques des carbones éthyléniques sont non seulement fonction des substituants α , β , γ , α' , β' , γ' portés par la double liaison (rôle de -SR et -S-P(S))



mais également de l'accumulation éventuelle des substituants sur un carbone donné. Ainsi pour un alcène porteur de 3 substituants alkyles (R₁, R₂, R₃)



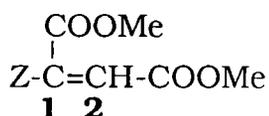
nous savons^{125,141} que :

- la présence simultanée de R₁ et R₂ sur le carbone C₁ implique un effet de -5,0 ppm pour ce site.

- cette même présence implique un effet de +2,5 ppm pour le carbone C₂.

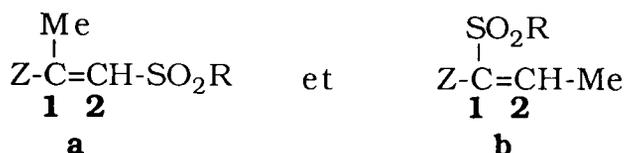
Ces deux effets vont donc dans le même sens : une augmentation de $\delta(C_2)$ et une diminution de $\delta(C_1)$.

* Pour les alcènes issus de $\text{MeOOC-C}\equiv\text{C-COOMe}$



La comparaison redevient classique : $\delta(C_1) > \delta(C_2)$.

* Pour les alcènes issus de $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-SO}_2\text{R}$



Seuls les isomères du type **a** peuvent être isolés. Nous avons pour les carbones éthyléniques : $\delta(C_1) > \delta(C_2)$.

On note par ailleurs que pour le méthyle porté par la double liaison, l'isomère Z conduit toujours à un δ supérieur à celui de l'isomère E.

III.3. RMN ^{31}P

Les spectres sont présentés en partie expérimentale.

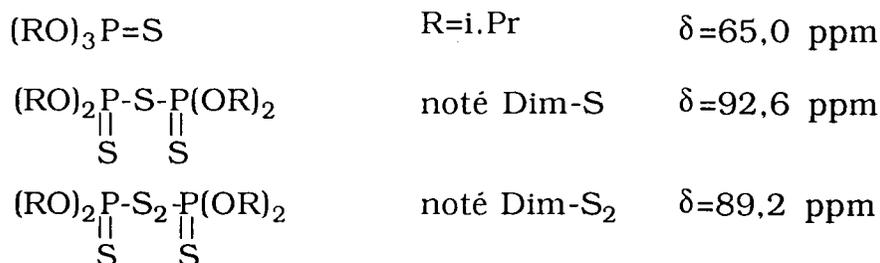
D'une façon générale, nous avons pour les alcènes **a** ou **b** :

- . $\delta(\text{E}) < \delta(\text{Z})$
- . $\delta(\mathbf{a}) < \delta(\mathbf{b})$

Il faut remarquer que tous ces δ sont très proches.

Il existe une exception à cette règle pour les alcènes issus de l'alcyne symétrique non soufré où $\delta(\text{E}) > \delta(\text{Z})$.

La RMN ^{31}P nous a également permis d'identifier plusieurs composés caractérisés lors de nos synthèses. Il s'agit en particulier de :



Afin de situer les déplacements chimiques de ces alcènes, comparativement à ceux d'autres composés synthétisés au laboratoire¹⁴², nous proposons une compilation des δ dans le tableau 4.13 en annexe de ce chapitre.

IV. CONCLUSION

Les résultats exposés dans ce chapitre indiquent clairement que les attributions des structures des alcènes **a** et **b** sont non contestables.

Il en va de même pour la distinction des isomères Z et E pour un alcène **a** ou **b** donné.

Nous devons simplement préciser qu'il peut rester un léger doute pour les deux isomères Z et E de Z-C(Et)=CH(Et).

A titre indicatif, nous avons testé quelques produits sur machines 4 billes afin d'évaluer leurs propriétés mécaniques. Les résultats sont rassemblés dans l'annexe 1.

ANNEXES DU CHAPITRE IV

TABLEAUX 4.11, 4.12, 4.13, 4.14 et 4.15

TABLEAU 4.11

Composés caractérisés par SM

TABLEAU 4.11 : Composés caractérisés par CG/SM					
Essai	Alcyne	Réactif	Tr	m/z	Composé caractérisé
84	H-C&C-CH2-S-i.Bu	Me-CN			
			4,5	128	Alcyne
			18,2	214	Z-H
			21,2	228	Z-Me
			33,9	342	Alcène b
			35,4	342	Alcène a
			35,4	342	Alcène a
253	H-C&C-CH2-S-i.Bu	AIBN			
			35,4	342	Alcène a
			35,4	342	Alcène a
270	H-C&C-CH2-S-i.Bu	Pd/Bz			
			3,7	128	Alcyne
			10,8	162	Enethiol a
			11,2	162	Enethiol b
			11,6	240	(i.Pr-O)3-P=S
			17,4	256	Z-i.Pr
			33,9	342	Alcène b
			35,4	342	Alcène a
254	H-C&C-CH2-S-i.Bu	Pd/THF			
			5,0	128	Alcyne
			12,3	240	(i.Pr-O)3-P=S
			34,6	342	Alcène a
206	H-C&C-CH2-S-t.Bu	Me-CN			
			10,9	162	Enethiol b
			14,1	240	(i.Pr-O)3-P=S
			18,7	256	Z-i.Pr
			33,7	342	Alcène b
			35,7	342	Alcène a
			36,5	342	Alcène a
192	H-C&C-CH2-S-t.Bu	AIBN			
			9,1	240	(i.Pr-O)3-P=S
			31,3	342	Alcène a
			31,9	342	Alcène a
266	H-C&C-CH2-S-t.Bu	Pd/Bz			
			10,6	178	t.Bu-S2-t.Bu
			11,9	162	Enethiol b
			15,0	240	(i.Pr-O)3-P=S
			34,5	342	Alcène b
280	H-C&C-CH2-S-t.Bu	Δ			
			8,3	162	Enethiol a
			8,7	162	Enethiol b
			11,4	240	(i.Pr-O)3-P=S
			32,3	342	Alcène b
			33,9	342	Alcène a
			34,3	342	Alcène a

TABLEAU 4.11 (suite N°1) : Composés caractérisés par CG/SM

Essai	Alcyne	Réactif	Tr	m/z	Composé caractérisé
48	H-C&C-CH2-S-Ph	Me-CN			
171			11,3	148	Alcyne
			15,5	256	Z-i.Pr
			26,7	218	Ph-S-S-Ph
			38,2	362	Alcène b
77	H-C&C-CH2-S-Ph	AIBN			
265			3,6	110	Ph-SH
			10,4	148	Alcyne
			11,6	240	(i.Pr-O)3-P=S
			15,1	256	Z-i.Pr
			26,4	218	Ph-S-S-Ph
			39,8	362	Alcène b
			41,0	362	Alcène a
			42,8	362	Alcène a
274	H-C&C-CH2-S-Ph	Pd/Bz			
			11,6	240	(i.Pr-O)3-P=S
			16,9	182	Enethiol a
			20,1	182	Enethiol b
			40,9	362	Alcène b
275	H-C&C-CH2-S-Ph	Δ			
			3,6	110	Ph-SH
			8,6	186	?
			11,3	240	(i.Pr-O)3-P=S
			20,0	182	Enethiol b
			42,3	362	Alcène b

TABLEAU 4.11 (suite N°2) : Composés caractérisés par CG/SM					
Essai	Alcyne	Réactif	Tr	m/z	Composé caractérisé
170	H-C&C-CH₂-S-CH₂-Ph	MeCN			
	<i>Aucun résultat utilisable au niveau alcène</i>				
256	H-C&C-CH₂-S-CH₂-Ph	AIBN			
			6,2	124	Ph-CH ₂ -SH
			8,7	216	?
			11,2	240	(i.Pr-O) ₃ -P=S
			17,1	256	Z-i.Pr
			24,2	196	Enethiol a
			43,0	376	Alcène a
			44,5	376	Alcène a
272	H-C&C-CH₂-S-CH₂-Ph	Pd/Bz			
			6,2	124	Ph-CH ₂ -SH
			11,1	240	(i.Pr-O) ₃ -P=S
			15,3	162	Alcyne
			17,0	256	Z-i.Pr
			42,6	376	Alcène b
263	H-C&C-CH₂-S-CH₂-Ph	Pd/THF			
			11,3	240	(i.Pr-O) ₃ -P=S
			15,6	162	Alcyne
			17,4	256	Z-i.Pr
			44,7	376	Alcène a

TABLEAU 4.11 (suite N°3) : Composés caractérisés par CG/SM					
Essai	Alcyne	Réactif	Tr	m/z	Composé caractérisé
240	H-C&C-Bu	MeCN			
			11,3	240	(i.Pr-O)3-P=S
			18,0	256	Z-i.Pr
			25,9	296	Alcène b
			Très peu d'alcène isolé		
233	H-C&C-Bu	TB			
			11,2	182	(i.Pr-O)2-P(S)-H
			15,2	240	(i.Pr-O)3-P=S
			18,3	228	Z-Me
			20,7	256	Z-i.Pr
			Aucun alcène isolé		
231	H-C&C-Bu	AIBN			
			3,7	116	Enethiol a
			26,0	296	Alcène a
151	H-C&C-Bu	Pd/Bz			
			9,4	240	(i.Pr-O)3-P=S
			24,6	296	Alcène a
			25,4	296	Alcène a
			25,4	296	Alcène b
133	H-C&C-Bu	Pd/THF			
			9,4	240	(i.Pr-O)3-P=S
			25,9	296	Alcène a
239	H-C&C-Bu	Δ			
			3,4	116	Enethiol a
			23,9	296	Alcène a
			24,8	296	Alcène a
			25,9	296	Alcène b

TABLEAU 4.11 (suite N°4) : Composés caractérisés par CG/SM					
Essai	Alcyne	Réactif	Tr	m/z	Composé caractérisé
353	H-C&C-S-Ph	AIBN			
			3,2	110	Ph-SH
			10,5	240	(i.Pr-O)3-P=S
			14,4	168	Enethiol a
			16,3	256	Z-i.Pr
			36,4	348	Alcène b
			39,2	348	Alcène a
			41,0	348	Alcène a
501	H-C&C-S-Ph	MeCN			
			10,5	240	(i.Pr-O)3-P=S
			15,4	168	Enethiol b
			36,4	348	Alcène b

TABLEAU 4.11 (suite N°5) : Composés caractérisés par CG/SM					
Essai	Alcyne	Réactif	Tr	m/z	Composé caractérisé
85	Me-C&C-S-i.Bu	Me-CN			
102			5,8	146	i.Bu-S-i.Bu
			11,0	162	Enethiol b
			32,4	342	Alcène b
			32,6	342	Alcène b
94	Me-C&C-S-i.Bu	TB			
			5,6	128	Alcyne
			32,9	342	Alcène a
			33,2	342	Alcène a
			33,4	342	Alcène b
176	Me-C&C-S-i.Bu	AIBN			
			32,6	342	Alcène a
			32,9	342	Alcène b
124	Me-C&C-S-t.Bu	Me-CN			
			7,0	162	Enethiol b
			30,3	342	Alcène b
89	Me-C&C-S-t.Bu	TB			
			4,0	128	Alcyne
			31,3	342	Alcène b
			31,9	342	Alcène b
			33,6	342	Alcène a
172	Me-C&C-S-t.Bu	AIBN			
			7,0	162	Enethiol a
			31,0	342	Alcène a
200	Me-C&C-S-t.Bu	Pd/Bz			
			7,0	162	Enethiol a
			28,0	342	Alcène b
			29,3	342	Alcène a
			29,9	342	Alcène a
202	Me-C&C-S-t.Bu	Pd/THF			
247			10,6	162	Enethiol a
			32,6	342	Alcène b
			33,8	342	Alcène a
			34,1	342	Alcène a
211	Me-C&C-S-t.Bu	Δ			
			5,2	162	Enethiol b
			28,0	342	Alcène b
			29,1	342	Alcène a
238	Me-C&C-S-t.Bu	Pd/THF spécial			
			6,2	162	Enethiol a
			30,7	326	?
			32,0	342	Alcène a

TABLEAU 4.11 (suite N°6) : Composés caractérisés par CG/SM

Essai	Alcyne	Réactif	Tr	m/z	Composé caractérisé
155	Me-C&C-S-Ph	Me-CN			
			18,0	182	Enethiol b
			37,3	362	Alcène b
181	Me-C&C-S-Ph	TB			
			18,0	182	Enethiol b
			37,3	362	Alcène b
180	Me-C&C-S-Ph	AIBN			
			9,5	240	(i.Pr-O)3-P=S
			15,4	182	Enethiol a
			38,2	362	Alcène a
			38,9	362	Alcène a
212	Me-C&C-S-Ph	Pd/Bz			
	Expérience très incertaine				
			3,6	110	Ph-SH
			10,2	240	(i.Pr-O)3-P=S
			17,4	182	Enethiol (?)
			37,3	362	Alcène (?)
207	Me-C&C-S-Ph	Δ			
			21,2	182	Enethiol a
			40,2	362	Alcène a
156	Me-C&C-S-CH2-Ph	Me-CN			
			21,6	196	Enethiol b
			38,8	376	Alcène b
175	Me-C&C-S-CH2-Ph	TB			
			23,4	196	Enethiol b
			39,5	376	Alcène b (Z)
178	Me-C&C-S-CH2-Ph	AIBN			
			9,4	240	(i.Pr-O)3-P=S
			15,0	256	Z-i.Pr
			20,8	196	Enethiol a
			40,6	376	Alcène a
			41,2	376	Alcène a

TABLEAU 4.11 (suite N°7) : Composés caractérisés par CG/SM

Essai	Alcyne	Réactif	Tr	m/z	Composé caractérisé
210	Et-C&C-Et	MeCN			
	Le rendement en alcène est nul. La CG ne donne rien.				
227	Et-C&C-Et	TB			
	Un alcène est caractérisé sous forme de traces				
	Le rendement en alcène est nul.				
			9,8	240	(i.Pr-O)3-P=S
			12,9	228	Z-Me
			15,7	256	Z-i.Pr
			21,7	296	Alcène (?)
			29,6	304	?
205	Et-C&C-Et	AIBN			
			3,1	116	Enethiol
			11,6	240	(i.Pr-O)3-P=S
			17,2	256	Z-i.Pr
			21,7	280	?
			23,2	296	Alcène
			23,9	296	Alcène
195	Et-C&C-Et	Pd/Bz			
			2,3	116	Enethiol
			21,5	296	Alcène
			22,8	296	Alcène
208	Et-C&C-Et	Pd/THF			
			19,1	256	Z-i.Pr
	<i>Aucun alcène caractérisé.</i>				
201	Et-C&C-Et	Δ			
			2,2	116	Enethiol
			22,3	296	Alcène

TABLEAU 4.11 (suite N°8) : Composés caractérisés par CG/SM

Essai	Alcyne	Réactif	Tr	m/z	Composé caractérisé
203	MeOCO-C&C-COOMe	MeCN	5,8	148	?
			10,2	240	(i.Pr-O)3-P=S
			17,8	228	Z-Me
			31,5	356	Alcène
218	MeOCO-C&C-COOMe	TB	15,0	176	Enethiol
			32,8	356	Alcène
199	MeOCO-C&C-COOMe	AIBN	6,2	148	?
			32,4	356	Alcène
			36,2	316	Thiophène
219	MeOCO-C&C-COOMe	Pd/Bz	5,8	142	Alcyne
			6,3	148	?
			32,2	356	Alcène
			36,1	316	Thiophène
225	MeOCO-C&C-COOMe	CTP	9,6	148	?
			13,7	240	(i.Pr-O)3-P=S
			16,1	214	Z-H
			17,8	228	Z-Me
			18,3	242	?
			34,6	342	?
316(2)	Me-C&C-COOMe	MeCN	4,2	132	Enethiol a
			28,8	312	Alcène a
	<i>Pour cette réaction on sépare 316/1 qui donne</i>				
			4,2	132	Enethiol a
			11,1	240	(i.Pr-O)3-P=S
			14,6	228	Z-Me
			17,7	256	Z-i.Pr
			28,8	312	Alcène a
312	Me-C&C-COOMe	AIBN	4,2	132	Enethiol a
			4,8	132	Enethiol a
			X	312	Alcène

TABLEAU 4.11 (suite N°9) : Composés caractérisés par CG/SM					
Essai	Allènes	Réactif	Tr	m/z	Composé caractérisé
135	CH₂=C=CH-S-t.Bu	Me-CN			
			8,7	162	Enethiol
			9,4	162	Enethiol
			10,2	240	(i.Pr-O)3-P=S
			15,9	256	Z-i.Pr
			29,5	342	Alcène
			33,3	342	Alcène
347	CH₂=C=C(Me)₂	AIBN	23,7	282	Alcène (100%)
TABLEAU 4.11 (suite N°10) : Composés caractérisés par CG/SM					
Essai	Alcyne	Réactif	Tr	m/z	Composé caractérisé
	<i>L'alcyne de départ est quasiment récupéré inchangé pour ces expériences</i>				
	<i>Les valeurs portées ci-dessous correspondent aux composés identifiés lors de la synthèse de l'alcyne de départ (¥¥).</i>				
294	Me-C&C-CH₂-S-t.Bu	¥¥			
			6,0	142	Alcyne
			7,5	178	t.Bu-S-S-t.Bu
295	Me-C&C-CH₂-S-t.Bu	¥¥			
			6,0	142	Alcyne
			7,7	178	t.Bu-S-S-t.Bu
			8,9	216	?
			11,6	240	(i.Pr-O)3-P=S
			17,6	256	Z-i.Pr
328	Me-C&C-CH₂-S-Ph	¥¥			
			18,2	162	Alcyne
319	Ph-S-CH₂-C&C-CH₂-S-Ph	¥¥			
			3,4	110	Ph-SH
			27,8	218	Ph-S-S-Ph
			41,9	270	Alcyne

TABLEAU 4.12

Identification des masses observées en SM

TABLEAU 4.12: IDENTIFICATION des MASSES OBSERVEES					
pour les composés [alcènes non portés]					
m/z	Essai	Alcyne	Type	Tr	Proposition
110	353	H-C&C-S-Ph	AIBN	3,2	Ph-SH
110	265	H-C&C-CH ₂ -S-Ph	AIBN	3,6	Ph-SH
110	275	H-C&C-CH ₂ -S-Ph	Δ	3,6	Ph-SH
110	212	Me-C&C-S-Ph	Pd/Bz	3,6	Ph-SH
110	319	Ph-S-CH ₂ -C&C-S-CH ₂ -Ph	¥¥	3,4	Ph-SH
116	231	H-C&C-Bu	AIBN	3,7	"enethiol" a
116	239	H-C&C-Bu	Δ	3,4	"enethiol" a
116	205	Et-C&C-Et	AIBN	3,1	"enethiol"
116	195	Et-C&C-Et	Pd/Bz	2,3	"enethiol"
116	201	Et-C&C-Et	Δ	2,2	"enethiol"
124	170	H-C&C-CH ₂ -S-CH ₂ -Ph	MeCN	5,4	Ph-CH ₂ -SH
124	256	H-C&C-CH ₂ -S-CH ₂ -Ph	AIBN	6,2	Ph-CH ₂ -SH
124	272	H-C&C-CH ₂ -S-CH ₂ -Ph	Pd/Bz	6,2	Ph-CH ₂ -SH
128	84	H-C&C-CH ₂ -S-i.Bu	MeCN	4,5	alcyne
128	270	H-C&C-CH ₂ -S-i.Bu	Pd/Bz	3,7	alcyne
128	254	H-C&C-CH ₂ -S-i.Bu	Pd/THF	5,0	alcyne
128	94	Me-C&C-S-i.Bu	TB	5,6	alcyne
128	89	Me-C&C-S-t.Bu	TB	4,0	alcyne
132	316	Me-C&C-COOMe	MeCN	4,1	"enethiol" a
132	312	Me-C&C-COOMe	AIBN	4,1	"enethiol" a
142	219	MeOCO-C&C-COOMe	Pd/Bz	5,8	alcyne
142	294	Me-C&C-CH ₂ -S-t.Bu	¥¥	6,0	alcyne
146	85	Me-C&C-S-i.Bu	MeCN	5,8	i.Bu-S-i.Bu
148	48	H-C&C-CH ₂ -S-Ph	Me-CN	11,3	alcyne
148	77	H-C&C-CH ₂ -S-Ph	AIBN	10,4	alcyne
148	203	MeOCO-C&C-COOMe	MeCN	5,8	?
148	199	MeOCO-C&C-COOMe	AIBN	6,2	?
148	219	MeOCO-C&C-COOMe	Pd/Bz	6,3	?
148	225	MeOCO-C&C-COOMe	CTP	9,6	?
162	270	H-C&C-CH ₂ -S-i.Bu	Pd/Bz	10,8	"enethiol" a
162	270	H-C&C-CH ₂ -S-i.Bu	Pd/Bz	11,2	"enethiol" b
162	206	H-C&C-CH ₂ -S-t.Bu	MeCN	10,9	"enethiol" b
162	266	H-C&C-CH ₂ -S-t.Bu	Pd/Bz	11,9	"enethiol" b
162	280	H-C&C-CH ₂ -S-t.Bu	Δ	8,3	"enethiol" a
162	280	H-C&C-CH ₂ -S-t.Bu	Δ	8,7	"enethiol" b

TABLEAU 4.12 (suite 1) : IDENTIFICATION des MASSES OBSERVEES

m/z	Essai	Alcyne	Type	Tr	Proposition
162	170	H-C&C-CH ₂ -S-CH ₂ -Ph	MeCN	15,3	alcyne
162	272	H-C&C-CH ₂ -S-CH ₂ -Ph	Pd/Bz	15,3	alcyne
162	263	H-C&C-CH ₂ -S-CH ₂ -Ph	Pd/THF	15,6	alcyne
162	85	Me-C&C-S-i.Bu	MeCN	11,0	"enethiol" b
162	102	Me-C&C-S-i.Bu	MeCN	9,9	"enethiol" b
162	124	Me-C&C-S-t.Bu	MeCN	7,0	"enethiol" b
162	172	Me-C&C-S-t.Bu	AIBN	7,0	"enethiol" a
162	200	Me-C&C-S-t.Bu	Pd/Bz	7,0	"enethiol" a
162	202	Me-C&C-S-t.Bu	Pd/THF	10,6	"enethiol" a
162	238	Me-C&C-S-t.Bu	Pd/THF	6,2	"enethiol" a
162	211	Me-C&C-S-t.Bu	Δ	5,2	"enethiol" b
162	135	CH ₂ =C=CH-S-t.Bu	MeCN	8,7	"enethiol"
162	135	CH ₂ =C=CH-S-t.Bu	MeCN	9,4	"enethiol"
162	328	Me-C&C-CH ₂ -S-Ph	∞∞	18,2	alcyne
168	501	H-C&C-S-Ph	MeCN	15,4	"enethiol" b
168	353	H-C&C-S-Ph	AIBN	14,4	"enethiol" a
176	218	MeOCO-C&C-COOMe	TB	15,0	"enethiol"
178	266	H-C&C-CH ₂ -S-t.Bu	Pd/Bz	10,6	t.Bu-S-S-t.Bu
178	295	Me-C&C-CH ₂ -S-t.Bu	AIBN	7,7	t.Bu-S-S-t.Bu
182	274	H-C&C-CH ₂ -S-Ph	Pd/Bz	16,9	"enethiol" a
182	274	H-C&C-CH ₂ -S-Ph	Pd/Bz	20,1	"enethiol" b
182	275	H-C&C-CH ₂ -S-Ph	Δ	20,0	"enethiol" b
182	233	H-C&C-Bu	TB	11,2	(i.PrO)2P(S)-H
182	155	Me-C&C-S-Ph	MeCN	18,0	"enethiol" b
182	181	Me-C&C-S-Ph	TB	18,0	"enethiol" b
182	180	Me-C&C-S-Ph	AIBN	15,4	"enethiol" a
182	207	Me-C&C-S-Ph	Δ	21,2	"enethiol" b
186	275	H-C&C-CH ₂ -S-Ph	Δ	8,6	?
196	170	H-C&C-CH ₂ -S-CH ₂ -Ph	MeCN	13,6	"enethiol" b
196	256	H-C&C-CH ₂ -S-CH ₂ -Ph	AIBN	24,2	"enethiol" a
196	156	Me-C&C-S-CH ₂ -Ph	MeCN	21,6	"enethiol" b
196	175	Me-C&C-S-CH ₂ -Ph	TB	23,4	"enethiol" b
196	178	Me-C&C-S-CH ₂ -Ph	AIBN	20,8	"enethiol" a
214	84	H-C&C-CH ₂ -S-i.Bu	MeCN	18,2	Z-H
214	225	MeOCO-C&C-COOMe	CTP	16,1	Z-H
216	256	H-C&C-CH ₂ -S-CH ₂ -Ph	AIBN	8,7	?
216	295	Me-C&C-CH ₂ -S-t.Bu	AIBN	8,9	?

TABLEAU 4.12 (suite 2) : IDENTIFICATION des MASSES OBSERVEES					
m/z	Essai	Alcyne	Type	Tr	Proposition
218	48	H-C&C-CH2-S-Ph	MeCN	26,7	Ph-S-S-Ph
218	77	H-C&C-CH2-S-Ph	AIBN	26,4	Ph-S-S-Ph
218	319	Ph-S-CH2-C&C-CH2-S-Ph	¥¥	27,8	Ph-S-S-Ph
218	328	Me-C&C-CH2-S-Ph	¥¥	28,2	Ph-S-S-Ph
228	84	H-C&C-CH2-S-i.Bu	MeCN	21,2	Z-Me
228	233	H-C&C-Bu	TB	18,3	Z-Me
228	227	Et-C&C-Et	TB	12,9	Z-Me
228	203	MeOCO-C&C-COOMe	MeCN	17,8	Z-Me
228	225	MeOCO-C&C-COOMe	CTP	17,8	Z-Me
228	316	Me-C&C-COOMe	MeCN	14,6	Z-Me
240	501	H-C&C-S-Ph	MeCN	10,5	(i.Pr-O)3-P=S
240	353	H-C&C-S-Ph	AIBN	10,5	(i.Pr-O)3-P=S
240	265	H-C&C-CH2-S-i.Bu	AIBN	11,6	(i.Pr-O)3-P=S
240	270	H-C&C-CH2-S-i.Bu	Pd/Bz	11,6	(i.Pr-O)3-P=S
240	254	H-C&C-CH2-S-i.Bu	Pd/THF	12,3	(i.Pr-O)3-P=S
240	206	H-C&C-CH2-S-t.Bu	MeCN	14,1	(i.Pr-O)3-P=S
240	192	H-C&C-CH2-S-t.Bu	AIBN	9,1	(i.Pr-O)3-P=S
240	266	H-C&C-CH2-S-t.Bu	Pd/Bz	15,0	(i.Pr-O)3-P=S
240	280	H-C&C-CH2-S-t.Bu	Δ	11,4	(i.Pr-O)3-P=S
240	275	H-C&C-CH2-S-Ph	Δ	11,3	(i.Pr-O)3-P=S
240	170	H-C&C-CH2-S-CH2-Ph	MeCN	9,4	(i.Pr-O)3-P=S
240	256	H-C&C-CH2-S-CH2-Ph	AIBN	11,2	(i.Pr-O)3-P=S
240	272	H-C&C-CH2-S-CH2-Ph	Pd/Bz	11,0	(i.Pr-O)3-P=S
240	263	H-C&C-CH2-S-CH2-Ph	Pd/THF	11,3	(i.Pr-O)3-P=S
240	170	H-C&C-Bu	MeCN	11,3	(i.Pr-O)3-P=S
240	233	H-C&C-Bu	TB	15,2	(i.Pr-O)3-P=S
240	151	H-C&C-Bu	Pd/Bz	9,5	(i.Pr-O)3-P=S
240	133	H-C&C-Bu	Pd/THF	9,1	(i.Pr-O)3-P=S
240	180	Me-C&C-S-Ph	AIBN	9,5	(i.Pr-O)3-P=S
240	212	Me-C&C-S-Ph	Pd/Bz	10,2	(i.Pr-O)3-P=S
240	178	Me-C&C-S-CH2-Ph	AIBN	9,4	(i.Pr-O)3-P=S
240	227	Et-C&C-Et	TB	9,8	(i.Pr-O)3-P=S
240	205	Et-C&C-Et	AIBN	11,6	(i.Pr-O)3-P=S
240	203	MeOCO-C&C-COOMe	MeCN	10,2	(i.Pr-O)3-P=S
240	225	MeOCO-C&C-COOMe	CTP	13,7	(i.Pr-O)3-P=S
240	316	Me-C&C-COOMe	MeCN	11,1	(i.Pr-O)3-P=S
240	295	Me-C&C-CH2-S-t.Bu	AIBN	11,6	(i.Pr-O)3-P=S
240	135	CH2=C=CH-S-t.Bu	MeCN	10,2	(i.Pr-O)3-P=S
242	225	MeOCO-C&C-COOMe	CTP	18,3	?
256	353	H-C&C-S-Ph	AIBN	16,3	Z-i.Pr
256	253	H-C&C-CH2-S-i.Bu	Pd/Bz	17,4	Z-i.Pr
256	206	H-C&C-CH2-S-t.Bu	Me-CN	19,7	Z-i.Pr
256	48	H-C&C-CH2-S-Ph	Me-CN	15,5	Z-i.Pr
256	77	H-C&C-CH2-S-Ph	AIBN	15,1	Z-i.Pr

TABLEAU 4.12 (suite 3) : IDENTIFICATION des MASSES OBSERVEES

m/z	Essai	Alcyne	Type	Tr	Proposition
256	275	H-C&C-CH ₂ -S-Ph	Δ	17,1	Z-i.Pr
256	170	H-C&C-CH ₂ -S-CH ₂ -Ph	MeCN	15,1	Z-i.Pr
256	256	H-C&C-CH ₂ -S-CH ₂ -Ph	AIBN	17,1	Z-i.Pr
256	272	H-C&C-CH ₂ -S-CH ₂ -Ph	Pd/Bz	17,0	Z-i.Pr
256	263	H-C&C-CH ₂ -S-CH ₂ -Ph	Pd/THF	17,4	Z-i.Pr
256	170	H-C&C-Bu	MeCN	18,0	Z-i.Pr
256	233	H-C&C-Bu	TB	20,7	Z-i.Pr
256	178	Me-C&C-S-CH ₂ -Ph	AIBN	15,0	Z-i.Pr
256	227	Et-C&C-Et	TB	15,7	Z-i.Pr
256	205	Et-C&C-Et	AIBN	17,2	Z-i.Pr
256	208	Et-C&C-Et	Pd/THF	19,1	Z-i.Pr
256	295	Me-C&C-CH ₂ -S-t.Bu	AIBN	17,6	Z-i.Pr
256	316	Me-C&C-COOMe	MeCN	17,7	Z-i.Pr
256	135	CH ₂ =C=CH-S-t.Bu	MeCN	15,9	Z-i.Pr
270	319	Ph-S-CH ₂ -C&C-CH ₂ -S-Ph	¥¥	41,9	Alcyne
280	205	Et-C&C-Et	AIBN	21,7	?
304	227	Et-C&C-Et	TB	29,6	?
316	199	MeOCO-C&C-COOMe	AIBN	36,2	Thiophène
316	219	MeOCO-C&C-COOMe	Pd/Bz	36,1	Thiophène
326	238	Me-C&C-S-t.Bu	Pd/THF	30,7	?
342	225	MeOCO-C&C-COOMe	CTP	34,6	?
352	225	MeOCO-C&C-COOMe	CTP	38,9	?
¥¥	Indique composé isolé lors de la préparation de l'alcyne de départ				

TABLEAU 4.13

RMN ^{31}P des composés phospho-soufrés

TABLEAU 4.13 : RMN P31 des COMPOSES PHOSPHO-SOUFRES				
R = i.Pr				
Toutes les mesures ont été réalisées au LCO, dans les mêmes conditions				
			δ	Ref.
(RO)3P(O)			4,6	142
(RO)2P(O)H			5,4	142
(RO)3P=S			65,0	56
(RO)2-P(S)-S-CO-C(Me)=CH2			76,1	63
(RO)2-P(S)-S-C(OCOMe)=CH-COOMe [Z]			77,3	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-C(Me)=CH-SO2-Ph [E]			78,1	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-C(Me)=CH-SO2-Ph [Z]			78,1	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-C(Me)=CH-SO2-CH2-Ph [E]			78,4	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-C(Me)=CH-SO2-CH2-Ph [Z]			78,6	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-C(Me)=CH-SO2-i.Bu [E]			79,2	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-C(Me)=CH-SO2-t.Bu [E]			79,6	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-C(Me)=CH-SO2-t.Bu [Z]			79,8	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-C(Me)=CH-COOMe [E]			80,6	Ce travail
(RO)2-P(S)-SH			81,7	56
(RO)2-P(S)-S-CH=CH-CH2-SO2-t.Bu [E]			82,9	Ce travail
[(RO)2-P(S)-S-]2			82,9	56
(RO)2-P(S)-S-C(OCOMe)=CH-COOMe [E]			83,4	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-CH=CH-CH2-SO2-t.Bu [Z]			83,8	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-CH=CH-S-Ph [Z]			83,9	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-C(CH2-SO2-i.Bu)=CH2			84,0	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-C(S-Ph)=CH2			84,0	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-CH=CH-CH2-S-Ph [E]			84,1	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-CH=CH-S-Ph [E]			84,1	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-CH=CH-CH2-S-t.Bu [E]			84,3	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-CH=CH-CH2-S-i.Bu [E]			84,5	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-CH=CH-CH2-S-CH2-Ph [E]			84,6	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-CH=CH-CH2-S-Ph [Z]			84,7	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-CH=CH-CH2-S-t.Bu [Z]			85,0	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-C(Me)=CH-S-t.Bu [E]			85,2	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-CH=CH-CH2-S-i.Bu [Z]			85,3	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-CH=CH-CH2-S-CH2-Ph [Z]			85,3	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-C(CH2-S-Ph)=CH2			85,4	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-CH=CH-Bu [E]			85,4	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-C(CH2-S-CH2-Ph)=CH2			85,6	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-C(CH2-S-i.Bu)=CH2			85,9	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-CH=CH-Bu [Z]			86,1	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-C(CH2-SO2-t.Bu)=CH2			86,5	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-C(CH2-S-t.Bu)=CH2			86,6	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-C(Me)=CH-S-t.Bu [Z]			86,7	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-C(Me)=CH-S-Ph [E]			86,7	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-C(Me)=CH-S-CH2-Ph [E]			86,7	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-C(S-t.Bu)=CH-Me [E]			86,8	Ce travail

TABLEAU 4.13 : RMN P31 des COMPOSES PHOSPHO-SOUFRES [suite]				
R = i.Pr				
Toutes les mesures ont été réalisées au LCO, dans les mêmes conditions				
			δ	Ref.
(RO)2-P(S)-S-C(Me)=CH-S-i.Bu [E]			87,1	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-C(Me)=CH-S-Ph [Z]			87,7	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-C(Me)=CH-S-CH2-Ph [Z]			87,7	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-C(S-t.Bu)=CH-Me [Z]			87,8	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-C(S-Ph)=CH-Me [Z]			88,0	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-C(S-CH2-Ph)=CH-Me [Z]			88,2	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-C(Me)=CH-S-i.Bu [Z]			88,3	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-C(S-Ph)=CH-Me [E]			88,4	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-C(Bu)=CH2			88,5	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-C(S-i.Bu)=CH-Me [Z]			88,5	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-C(S-CH2-Ph)=CH-Me [E]			88,8	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-C(S-i.Bu)=CH-Me [E]			88,9	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-C(Me)=C(Me)2			89,0	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-C(Et)=CH-Et [Z]			89,6	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-C(Et)=CH-Et [E]			90,4	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-(CH2)2-OCO-C(Me)=CH2			90,6	63
(RO)2-P(S)-S-i.Pr			91,5	Ce travail
(RO)2-P(S)-S-CH2-CH(OH)-CH2-OCO-CH=CH2			91,7	63
(RO)2-P(S)-S-CH2-CH(OH)-CH2-OCO-CH=CH2			91,7	63
(RO)2-P(S)-S-(CH2)2-OH			91,7	63
[(RO)2-P(S)-]2-S			92,6	56
(RO)2-P(S)-S-K			117,1	Ce travail
(RO)3-P			140,4	142

TABLEAU 4.14

Caractérisation des alcènes en SM

TABLEAU 4.14 : Alcènes caractérisés								
COMPARAISONS DES MS								
Essai	Alcyne					Réactif		
		a					b	
84	H-C&C-CH2-S-i.Bu					MeCN		
Tr	35,4		35,4				33,9	
MS	342	6	342	6			342	17
	253	2	253	2			253	22
	211	4	211	4			211	17
	169	50	169	50			169	100
	139	38	139	38			139	10
	129	100	129	100			129	4
	97	30	97	30			97	11
	73	23	73	23			73	6
	57	20	57	20			57	10
253	H-C&C-CH2-S-i.Bu					AIBN		
Tr	35,4		35,4					
MS	342	1	342	1				
	211	2	211	2				
	169	35	169	40				
	139	39	139	38				
	129	100	129	100				
	97	20	97	24				
	73	35	73	38				
	57	30	57	25				
270	H-C&C-CH2-S-i.Bu					Pd/Bz		
Tr			35,4				33,9	
MS			342	3			342	1
			253	2			253	21
			211	4			211	17
			169	50			169	100
			139	38			139	9
			129	100			129	4
			97	28			97	11
			73	25			73	6
			57	16			57	7
254	H-C&C-CH2-S-i.Bu					Pd/THF		
Tr	34,6							
MS	342	4						
	169	28						
	139	27						
	129	100						
	97	16						
	73	17						
	57	12						

TABLEAU 4.14 (suite N°1) : Alcènes caractérisés							
COMPARAISONS DES MS							
Essai	Alcyne				Réactif		
		a				b	
65	H-C&C-CH2-S-t.Bu				MeCN		
Tr			32,7			30,6	
MS			342	3		342	8
			285	4		285	5
			253	2		253	16
			201	16		201	32
			169	68		169	100
			139	67		139	22
			129	100		129	6
			97	49		97	21
			57	100		57	54
			41	85		41	52
206	H-C&C-CH2-S-t.Bu				MeCN		
Tr	36,5		35,7			33,7	
MS	342	6	342	3		342	7
	285	5	285	5		285	6
	227		227	5		253	23
	201	16	201	12		243	5
	169	52	169	30		211	22
	139	43	139	42		201	28
	131	5	131	5		169	100
	129	100	129	100		139	14
	103	28	103	34		131	5
	97	28	97	22		106	7
	73	72	73	72		73	2
	57	60	57	60		57	32
192	H-C&C-CH2-S-t.Bu				AIBN		
Tr	31,2		31,9				
MS	342	2	342	2			
	285	2	285	3			
	227	2	227	2			
	201	12	201	9			
	169	28	169	46			
	139	37	139	50			
	131	6	131	6			
	129	100	129	100			
	103	40	103	25			
	97	28	97	32			
	73	88	73	85			
	57	100	57	100			

TABLEAU 4.14 (suite N°2) : Alcènes caractérisés						
COMPARAISONS DES MS						
Essai	Alcyne			Réactif		
	a			b		
266	H-C&C-CH2-S-t.Bu			Pd/Bz		
Tr				34,5		
MS				342 6		
				285 6		
				253 17		
				243 6		
				201 28		
				169 100		
				139 17		
				131 11		
				106 13		
				73 9		
				57 48		
280	H-C&C-CH2-S-t.Bu			Δ		
Tr	33,9		34,3	32,3		
MS	342	3	342	3	342 20	
	285	6	285	5	285 10	
	243	3			253 20	
	227	3	211	5	243 8	
	201	20	201	15	211 32	
	169	43	169	71	201 32	
	139	52	139	57	169 100	
	131	5	131	5	139 24	
	129	100	129	100	131 5	
	103	44	103	27	106 15	
	97	45	97	30	97 15	
	73	70	73	66	57 25	
	57	55	57	55		

TABLEAU 4.14 (suite N°3) : Alcènes caractérisés						
COMPARAISONS DES MS						
Essai	Alcyne			Réactif		
		a			b	
ATTENTION : pour l'alcyne considéré les alcènes du type a "sortent très mal" en CPV. Ceci explique l'absence de plusieurs essais. On peut cependant avoir le Tr mais les fragmentations sont non représentatives.						
48	H-C&C-CH2-S-Ph			Me CN		
171						
Tr					38,2	
MS					362	0
					253	20
					211	15
					169	100
					147	28
					109	10
					97	15
					65	15
					43	28
77	H-C&C-CH2-S-Ph			AIBN		
265						
Tr	41		42,8		38,2	
MS	362		362		362	0
					253	20
					211	15
					169	100
					147	28
					109	10
					97	15
					65	15
					43	28
Attention : SM des alcènes a sortent très mal en CPV ; % et m/z impossibles						
274	H-C&C-CH2-S-Ph			Pd/Bz		
Tr					40,9	
MS					362	1
					253	26
					211	16
					169	100
					147	23
					139	12
					109	9
					97	10
					65	7
					43	13
Attention on a 2 autres produits avec m/z = 362						

TABLEAU 4.14 (suite N°5) : Alcènes caractérisés					
COMPARAISONS DES MS					
Essai	Alcyne	a		Réactif	b
256	H-C&C-CH2-S-CH2-S-Ph			MeCN	
Aucun résultat exploitable; il semble que les alcènes "se décomposent" en CG.					
256	H-C&C-CH2-S-CH2-S-Ph			AIBN	
Tr	43,0		44,5		
MS	376	1	376	1	
	329	11	329	2	
	285	10	285	33	
	245	12	245	5	
	201	15	201	13	
	163	48	163	23	
	139	18	139	28	
	91	100	91	100	
	65	23	65	18	
	43	32	43	26	
272	H-C&C-CH2-S-CH2-S-Ph			Pd/Bz	
Tr					42,6
MS					376
					1
					285
					10
					253
					13
					201
					31
					169
					47
					139
					15
					91
					100
					65
					18
263	H-C&C-CH2-S-CH2-S-Ph			Pd/THF	
Tr			44,7		
MS			376	0,5	
			285	30	
			201	15	
			163	33	
			139	32	
			91	100	
			65	18	
			43	22	

TABLEAU 4.14 (suite N°6) : Alcènes caractérisés							
COMPARAISONS DES MS							
Essai	Alcyne			Réactif			
240	H-C&C-Bu		a	MeCN			b
	<i>Trop peu d'alcène pour être significatif</i>						
233	H-C&C-Bu			TB			
	<i>Aucun alcène isolé</i>						
231	H-C&C-Bu			AIBN			
Tr	25,9						
MS	296	2					
	237	5					
	215	92					
	173	40					
	139	87					
	115	26					
	97	57					
	83	70					
	82	100					
	43	60					
151	H-C&C-Bu			Pd/Bz			
Tr	24,6		25,4			25,4	
MS	296	2	296	2		296	2
	237	3	237	3		237	4
	215	93	215	87		215	64
	173	32	173	30		173	27
	139	64	139	64		139	70
	83	100	83	100		83	67
	82	26	82	26		82	100
	59	65	59	70		59	10
133	H-C&C-Bu			Pd/THF			
Tr	25,9						
MS	296	2					
	237	3					
	215	47					
	173	24					
	139	60					
	97	47					
	83	78					
	82	78					
	43	100					

TABLEAU 4.14 (suite N°7) : Alcènes caractérisés									
COMPARAISONS DES MS									
Essai	Alcyne				Réactif				
239	H-C&C-Bu			a	Δ	b			
Tr	23,9			24,8			25,9		
MS	296	2	296	2		296	2		
	237	4	237	4		237	5		
	215	97	215	93		215	100		
	173	26	173	25		173	37		
	139	46	139	47		139	85		
	115	30	115	32		115	25		
	97	35	97	32		97	48		
	83	100	83	100		83	53		
	82	28	82	32		82	83		
	59	35	59	35		59	6		
	43	35	43	40		43	55		

TABLEAU 4.14 (suite N°8) : Alcènes caractérisés							
COMPARAISONS DES MS							
Essai	Alcyne			Réactif			
	a			b			
501	H-C&C-S-Ph			MeCN			
Tr				36,4			
MS				348 7			
				244 37			
				135 100			
				134 67			
				109 39			
				91 37			
				43 27			
353	H-C&C-S-Ph			AIBN			
Tr	39,2		41	36,4			
MS	348	2	348	2	348 7		
	239	26	239	29	244 37		
	197	25	197	26	135 100		
	155	100	155	100	134 67		
	134	73	134	58	109 41		
	97	16	97	15	91 41		
	43	31	43	25	43 27		

TABLEAU 4.14 (suite N°9) : Alcènes caractérisés				
COMPARAISONS DES MS				
Essai	Alcyne		Réactif	
	a		b	
85	Me-C&C-S-i.Bu		MeCN	
Tr				33,3
MS				343 100
IC				129 62
102	Me-C&C-S-i.Bu		MeCN	
Tr				32,4 32,6
MS				342 20 342 27
				286 5 286 6
				257 7 257 10
				243 5 243 6
				201 45 201 45
				139 30 139 28
				129 68 129 100
				72 32 72 33
				43 100 43 49
94	Me-C&C-S-i.Bu		TB	
Tr	33,4			33,2 32,9
MS	343	45		343 98 343 100
IC	57	100		129 100 129 67
176	Me-C&C-S-i.Bu		AIBN	
Tr	32,9			32,6
MS	343	45		343 100
IC	57	100		129 100

TABLEAU 4.14 (suite N°10) : Alcènes caractérisés							
COMPARAISONS DES MS							
Essai	Alcyne			Réactif	b		
	a						
124	Me-C&C-S-t.Bu			MeCN			
Tr					30,3		
MS					342	4	
					285	47	
					243	24	
					201	100	
					172	6	
					139	15	
					72	23	
					57	43	
89	Me-C&C-S-t.Bu			TB			
Tr	33,6				31,3	31,9	
MS	343	100			343	2	343 73
IC	57	76			57	100	57 100
172	Me-C&C-S-t.Bu			AIBN			
Tr	31,0						
MS	342	12					
	285	6					
	253	16					
	243	6					
	201	43					
	169	100					
	139	31					
	106	21					
	97	21					
	72	23					
	57	43					
200	Me-C&C-S-t.Bu			Pd/Bz			
Tr	29,3	29,9			28,0		
MS	342	12	342	17	342	4	
	285	6	285	6	285	25	
	253	16	253	18	243	15	
	201	26	201	43	201	100	
	169	100	169	100	172	6	
	139	36	139	42	139	15	
	106	28	106	25	72	30	
	97	32	97	36	57	63	
	57	88	57	97			

TABLEAU 4.14 (suite N°11): Alcènes caractérisés				
COMPARAISONS DES MS				
Essai	Alcyne			Réactif
		a		b
202	Me-C&C-S-t.Bu			Pd/THF
Tr	29,1		29,6	
MS	342	7	342	14
	285	3	285	6
	253	13	253	16
	243	4	243	7
	211	25	211	26
	201	25	201	20
	169	100	169	100
	139	38	139	41
	106	25	106	26
	97	27	97	36
	72	8	72	5
	57	100	57	100
Voir différences avec VD 200				
211	Me-C&C-S-t.Bu			Δ
Tr	29,1			28,0
MS	342	10		342 4
	285	5		285 45
	253	15		243 25
	243	5		201 100
	201	43		172 6
	169	100		139 15
	139	30		72 23
	106	20		57 43
	97	18		
	72	23		
	57	43		

TABLEAU 4.14 (suite N°12) : Alcènes caractérisés								
COMPARAISONS DES MS								
Essai	Alcène				Réactif			
		a				b		
238	Me-C&C-S-t.Bu				Pd/THF			
Tr	32,0							
MS	342	18						
	285	9						
	253	22						
	243	8						
	211	31						
	201	40						
	169	100						
	139	27						
	106	18						
	97	18						
	57	33						
247	Me-C&C-S-t.Bu				Pd/THF			
Tr	33,8		34,1				32,6	
MS	342	24	342	23				342 4
IE	285	10	285	8				285 32
	253	22	253	22				253
	243	8	243	8				243 16
	211	32	211	28				
	201	28	201	42				201 100
	169	100	169	100				172 7
								167 23
	139	34	139	30				139 10
								135 22
	106	32	106	28				
	97	20	97	20				97 15
								72 28
	57	62	57	52				57 37
211	Me-C&C-S-t.Bu				Δ			
Tr	29,1					28,0		
MS	342					342 4		
	285					285 36		
	253					253 18		
	243					243 4		
	211							
	201					201 100		
	169					172 5		
	139					139 10		
	106					106 4		
	97					97 12		
	72					72 12		
	57					57 22		

TABLEAU 4.14 (suite N°13) : Alcènes caractérisés				
COMPARAISONS DES MS				
Essai	Alcyne			Réactif
	a			b
155	Me-C&C-S-Ph			MeCN
Tr				37,3
MS				362 5
				277 5
				253 21
				211 7
				149 100
				139 27
				71 34
				43 42
181	Me-C&C-S-Ph			TB
Tr				37,3
MS				362 6
				277 5
				253 27
				211 8
				169 22
				149 100
				139 25
				110 22
				71 23
				43 29
180	Me-C&C-S-Ph			AIBN
Tr	38,2		38,9	
MS	362	1	362	1
	253	22	253	25
	211	17	211	16
	169	100	169	100
	149	5	149	6
	148	28	148	24
	147	35	147	33
	139	12	139	14
	110	6	110	9
	97	17	97	16
	43	42	43	34

TABLEAU 4.14 (suite N°14) : Alcènes caractérisés					
COMPARAISONS DES MS					
Essai	Alcyne			Réactif	
		a			b
212	Me-C&C-S-Ph			Pd/Bz	
	Essai très incertain				
Tr			37,3		
MS			362	5	
			277	4	
			256	24	
			253	22	
			211	9	
			207	9	
			169	22	
			149	100	
			139	25	
			110	38	
			71	40	
			43	27	
207	Me-C&C-S-Ph			Δ	
Tr					40,2
MS					362 5
					277 4
					256
					253 20
					211 6
					207 3
					169 18
					149 100
					139 22
					110 28
					71 25
					43 22

TABLEAU 4.14 (suite N°15) : Alcènes caractérisés				
COMPARAISONS DES MS				
Essai	Alcyne		Réactif	
	a		b	
156	Me-C&C-S-CH2-Ph		MeCN	
Tr			38,8	
MS			376	1
			285	29
			243	12
			201	100
			139	9
			91	87
175	Me-C&C-S-CH2-Ph		TB	
Tr			39,5	
MS			376	1
			285	34
			243	14
			201	100
			139	7
			91	80
178	Me-C&C-S-CH2-Ph		AIBN	
Tr	40,6		41,2	
MS	376	1	376	1
	285	7	285	10
	253	7	253	9
	201	25	201	34
	169	30	169	34
	139	12	139	13
	91	100	91	100

TABLEAU 4.14 (suite N°16) : Alcènes caractérisés				
COMPARAISONS DES MS				
Essai	Alcyne			Réactif
205	Et-C&C-Et			AIBN
Tr	23,2		23,9	
MS	296	3	296	
	215	100	215	
	211	12	211	
	195	10	195	
	173	30	173	
	139	50	139	
	131	44	131	
	115	28	115	
	97	36	97	
	83	87	83	
	73	40	73	
	43	48	43	
195	Et-C&C-Et			Pd/Bz
Tr	21,5		22,8	
MS	296	1	296	1
	215	44	215	44
	173	13	173	13
	139	32	139	25
	131	26	131	17
	97	28	97	34
	83	81	83	40
	73	46	73	58
	43	100	43	100
201	Et-C&C-Et			Δ
Tr	22,3			
MS	296	3		
	215	95		
	173	33		
	139	56		
	131	55		
	97	45		
	83	100		
	73	35		
	43	63		

TABLEAU 4.14 (suite N°17) : Alcènes caractérisés

COMPARAISONS DES MS

Essai	Alcyne		Réactif
203	Me-OCOC&C-COO-Me		MeCN
Tr	31,5		
MS	356	1	
	272	58	
	241	7	
	176	100	
	144	85	
	139	32	
	116	40	
	85	54	
	59	17	
	43	44	
218	Me-OCOC&C-COO-Me		TB
Tr	32,8		
MS	356	2	
	314	8	
	272	72	
	241	6	
	176	100	
	144	74	
	139	26	
	116	32	
	85	35	
	59	15	
	43	30	
	Voir Pb avec composé à Tr = 33,7		
199	Me-OCOC&C-COO-Me		AIBN
Tr	32,4		
MS	356	1	
	314	7	
	272	73	
	241	7	
	176	100	
	144	73	
	139	28	
	116	35	
	85	40	
	59	15	
	43	27	

TABLEAU 4.14 (suite N°18) : Alcènes caractérisés				
COMPARAISONS DES MS				
Essai	Alcyne			Réactif
219	Me-OCOC&C-COO-Me			Pd/Bz
Tr	32,2			
MS	356	1		
	314	7		
	272	73		
	241	7		
	176	100		
	144	75		
	139	28		
	116	34		
	85	40		
	59	15		
	43	29		
217	Me-OCOC&C-COO-Me			Pd/THF
	Résultat identique à essai 219			
226	Me-OCOC&C-COO-Me			Δ
	Résultat identique à essai 219			
225	Me-OCOC&C-COO-Me			CTP
	Aucun alcène isolé			
		a		
316	Me-C&C-COO-Me			MeCN
	312	7		
	270	6		
	228	36		
	195	13		
	147	17		
	x	54		
	132	100		
	x	95		
	43	77		
312	Me-C&C-COO-Me			AIBN
	312	5		
	270	5		
	228	28		
	147	17		
	x	51		
	132	100		
	100	96		
	43	60		

TABLEAU 4.14 suite N°19) : Alcènes caractérisés						
COMPARAISONS DES MS						
Essai	Allène				Réactif	
135	CH₂=C=CH-S-t.Bu					
	La position [gauche/droite] n'indique RIEN					
Tr		29,5			33,3	
MS		342	4		342	4
		285	28		285	4
		243	16		243	2
		201	100		201	10
		172	4		172	4
		139	9		139	15
		129	7		129	100
					73	83
		72	14		72	14
		57	30		57	82
347	CH₂=C=C(Me)₂					
Tr		23,7				
MS		282	32			
		214	34			
		165	70			
		139	80			
		102	83			
		69	96			
		59	92			
		43	100			

TABLEAU 4.15

Comparaison des produits secondaires en SM

TABLEAU 4.15 (suite N° 3) : Produits secondaires (hors alcènes)										
COMPARAISONS DES MS des principaux composés caractérisés										
Essai	Alcyne				Réactif					
170	H-C&C-CH2-S-CH2-Ph				MeCN					
On note une dégradation des alcènes avec obtention d'un ènethiol majoritaire										
Tr	5,4		15,0		9,4		13,6		15,1	
MS	124	20	162	17	240	14	196	1	256	6
	91	100	129	28	157	15	162	6	214	23
	65	30	91	100	139	15	129	12	172	17
	39	22	45	34	115	100	91	100	156	7
					114	55	65	35	140	5
					97	15	45	60	131	25
					59	18			130	54
					43	80			97	16
									43	100
256	H-C&C-CH2-S-CH2-Ph				AIBN					
Tr	6,2		8,7		11,2		24,2		17,1	
MS	124	32	216	10	240	17	196	11	256	12
	91	100	186	20			163	5	214	55
	45	14	111	100	157	20	91	100	172	40
			79	34	115	100	73	23	131	55
			43	58	114	46	45	34	130	100
					97	12			97	25
					43	27			43	57
272	H-C&C-CH2-S-CH2-Ph				Pd/Bz					
Tr	6,2		15,3		11,1				17	
MS	124	28	162	17	240	15			256	7
	91	100	129	28	157	20			214	45
			91	100	139	14			172	34
			45	34	115	100			131	46
					97	12			130	100
					43	30			97	25
									43	72
263	H-C&C-CH2-S-CH2-Ph				Pd/THF					
Tr			15,6		11,3				17,4	
MS			162	26	240	30			256	20
			129	40	157	25			214	76
			91	100	139	18			172	43
			45	47	115	100			131	49
					114	50			130	100
					97	15			97	25
					59	15			43	52

TABLEAU 4.15 (suite N°4) : Produits secondaires (hors alcènes)									
COMPARAISONS DES MS des principaux composés caractérisés									
Essai	Alcyne			Réactif					
240	H-C&C-Bu			TB					
Tr			11,3					18	
MS			240	20			256	8	
			157	20			214	62	
			139	24			172	47	
			115	90			156	17	
			114	10			130	100	
			97	30			75	46	
			43	100			43	100	
233	H-C&C-Bu			TB					
Tr	11,2		15,2			18,3		20,7	
MS	182	40	240	22		228	24	256	16
	99	100	157	27		186	14	214	53
			139	16		144	100	172	42
			115	100		127	20	156	16
			114	42				130	100
			97	10				75	22
			59	15					
231	H-C&C-Bu			AIBN					
Tr	3,7								
MS	116	50							
	73	100							
	60	48							
	45	42							
151	H-C&C-Bu			Pd/Bz					
Tr			9,5						
MS			240	18					
			157	20					
			115	100					
			114	40					
			97	10					
			59	15					
133	H-C&C-Bu			Pd/THF					
Tr			9,1						
MS			240	14					
			157	16					
			115	100					
			114	48					

TABLEAU 4.15 (suite N°5) : Produits secondaires (hors alcènes)									
COMPARAISONS DES MS des principaux composés caractérisés									
Essai	Alcyne			Réactif					
239	H-C&C-Bu			Δ					
Tr	3,4								
MS	116	100							
	87	70							
	73	100							
	59	100							
	60	48							
	45	55							

TABLEAU 4.15 (suite N°6) : Produits secondaires (hors alcènes)									
COMPARAISONS DES MS des principaux composés caractérisés									
Essai	Alcyne			Réactif					
501	H-C&C-S-Ph			MeCN					
Tr			10,5			15,4			
MS			240	16	168	20			
			157	22	110	26			
			115	100	59	100			
			114	5	45	7			
			43	30					
353	H-C&C-S-Ph			AIBN					
Tr	3,2		10,5		14,4		16,3		
MS	110	100	240	16	168	23	256	9	
	84	24	157	22	110	26	214	40	
			115	100	59	100	172	35	
			114	5	45	5	156	10	
			43	30			131	45	
							130	100	
							75	24	
							43	63	

TABLEAU 4.15 (suite N°7) : Produits secondaires (hors alcènes)					
COMPARAISONS DES MS des principaux composés caractérisés					
Essai	Alcyne			Réactif	
85	Me-C&C-S-i.Bu			MeCN	
102					
Tr			5,8	11,0	
MS			146	100	162 100
			131	6	135 5
			91	10	107 5
			57	99	73 24
					57 7
94	Me-C&C-S-i.Bu			TB	
Tr	5,6				
MS	128	46			
	113	10			
	101	12			
	73	16			
	57	100			
124	Me-C&C-S-t.Bu			MeCN	
Tr				7,0	
MS				162	38
				106	10
				73	54
				57	100
				54	37
89	Me-C&C-S-t.Bu			TB	
Tr	4,0				
MS	128	10			
	113	4			
	101	6			
	73	8			
	57	100			
172	Me-C&C-S-t.Bu			AIBN	
Tr				7,0	
MS				162	22
				106	100
				57	58
				41	36
200	Me-C&C-S-t.Bu			Pd/Bz	
Tr				7,0	
MS				162	22
				106	100
				59	84
				57	83
				41	71

TABLEAU 4.15 (suite N°8) : Produits secondaires (hors alcènes)							
COMPARAISONS DES MS des principaux composés caractérisés							
Essai	Alcyne			Réactif			
247	Me-C&C-S-t.Bu			Pd/THF			
202							
Tr				10,6			
MS				162	25		
				106	100		
				59	50		
				57	55		
				45	12		
				41	60		
238	Me-C&C-S-t.Bu			Pd/THF			
				spécial			
Tr				6,2		30,7	
MS				162	30	326	24
				106	100	270	8
				59	44	237	6
				57	44	228	25
				41	24	195	7
						186	100
						153	40
						115	25
						72	34
						57	37
211	Me-C&C-S-t.Bu			Δ			
Tr				5,2			
MS				162	40		
				106	15		
				73	50		
				57	100		
				41	32		

TABLEAU 4.15 (suite N°9) : Produits secondaires (hors alcènes)							
COMPARAISONS DES MS des principaux composés caractérisés							
Essai	Alcyne			Réactif			
155	Me-C&C-S-Ph			MeCN			
Tr					18,0		
MS					182	34	
					110	16	
					73	100	
					45	47	
181	Me-C&C-S-Ph			TB			
Tr					18,0		
MS					182	50	
					110	20	
					73	100	
					45	45	
VD 180	Me-C&C-S-Ph			AIBN			
Tr					15,4		9,5
MS					182	50	240 14
					149	46	157 16
					109	52	115 100
					78	85	84 ?
					45	100	43 61
212	Me-C&C-S-Ph			Pd/Bz			
					Expérience très incertaine		
Tr	3,6		10,2		17,4		
MS	110	100	240	20	182	26	
	109	22	157	25	110	15	
	66	28	115	100	73	100	
			84	22	45	25	
207	Me-C&C-S-Ph			Δ			
Tr					21,2		
MS					182	35	
					110	20	
					73	100	
					45	28	

TABLEAU 4.15 (suite N°10) : Produits secondaires (hors alcènes)									
COMPARAISONS DES MS des principaux composés caractérisés									
Essai	Alcyne			Réactif					
156	Me-C&C-S-CH2-Ph			MeCN			Synthèse		
Tr	21,6						Tr	25,0	
MS	196	28					MS	196	22
	163	6						163	6
	91	100						91	100
	73	14						73	12
	65	24						65	13
	45	32						45	12
175	Me-C&C-S-CH2-Ph			TB					
Tr	23,4								
MS	196	28							
	163	7							
	91	100							
	73	13							
	65	17							
	45	18							
178	Me-C&C-S-CH2-Ph			AIBN					
Tr	20,8					9,4		15,0	
MS	196	15				240	13	256	10
	163	4				157	18	214	40
	91	100				115	100	172	35
	73	15				114	44	140	14
	65	18				97	12	131	44
	45	24				59	16	130	95
						43	41	91	40
								43	100

TABLEAU 4.15 (suite N°12) : Produits secondaires (hors alcènes)						
COMPARAISONS DES MS des principaux composés caractérisés						
Pas de soufre dans les alcynes de départ						
Essai	Alcyne				Réactif	
203	MeOCO-C&C-COO-Me				MeCN	
Tr	5,8		10,2		17,8	
MS	148	100	240	15	228	27
	117	31	157	21	186	17
	89	31	115	100	144	100
	75	79	114	46	127	25
	59	80	59	17	111	10
			43	27	80	24
					59	14
					43	34
218	MeOCO-C&C-COO-Me				TB	
Tr						15
MS					176	42
					149	40
					104	52
					89	40
					75	100
					59	40
199	MeOCO-C&C-COO-Me				AIBN	
Tr			6,2			36,2
MS			148	100	316	2
			117	30	292	30
			111	22	285	16
			89	26	260	20
			75	50	233	100
			59	58	201	54
					174	44
					143	42
					116	42
					85	63
					59	46
219	MeOCO-C&C-COO-Me				Pd/Bz	
Tr	5,8		6,3			36,1
MS	142	2	148	100	316	2
	112	20	117	31	292	33
	111	100	111	80	285	27
	98	12	89	25	260	21
	80	12	75	60	233	100
	52	24	59	74	201	53
	39	60			174	43
					143	40
					116	36
					85	72
					59	38

TABLEAU 4.15 (suite N°13) : Produits secondaires (hors alcènes)								
COMPARAISONS DES MS des principaux composés caractérisés								
Pas de soufre dans les alcynes de départ								
Essai	Alcyne				Réactif			
225	MeOCO-C&C-COO-Me				CTP			
Tr	9,6		13,7		16,1		17,8	
MS	148	100	240	25	214	90	228	25
	117	36	157	27	172	90	200	42
	89	30	142	37	144	100	158	100
	75	50	125	22	128	85	93	40
	59	68	115	100	117	46	65	17
			96	47	97	62		
			59	30	59	40		
	18,3		34,6		38,9			
	242	22	342	2	352	6		
	214	34	300	65	292	30		
	172	20	176	76	261	17		
	158	40	144	100	233	100		
	130	100	116	44	201	42		
			97	60	85	52		
			85	48				
316	Me-C&C-COO-Me				MeCN			
Tr	4,2		11,1		14,6		17,7	
MS	132	41	240	14	228	30	256	15
	101	10	157	20	186	17	214	85
	100	80	142	15	145	22	172	55
	72	100			144	100	131	65
	71	60	115	100	43	48	130	100
	59	42	114	47			114	15
	45	95	43	33			97	30
							43	60
312	Me-C&C-COO-Me				AIBN			
Tr	4,2		4,8					
MS	132	46	132	38				
	101	46	101	55				
	100	100	100	100				
	71	92	x	67				
	59	40	y	43				
	45	74	45	68				

TABLEAU 4.15 (suite N°14) : Produits secondaires (hors alcènes)

COMPARAISONS DES MS des principaux composés caractérisés

Essai	Alcyne				Réactif				
602	Produit de synthèse Me-C(S)-CH₂-S-t.Bu								
	8,5								
	162	30							
	106	100	PS						
	59	90	Me-CS						
	57	70	t.Bu						
	45	75	CHS						
294	Synthèse de Me-C&C-CH₂-S-t.Bu								
Tr	6,0				7,5				
MS	142	40			178	10			
	127	21			122	12			
	x	32			57	100			
	57	100							
295	Synthèse de Me-C&C-CH₂-S-t.Bu								
Tr	7,7		8,9		11,6		17,6		
MS	178	16	216	15	240	27	256	17	
	122	13	186	10	157	25	214	80	
	57	100	144	28	142	17	172	45	
			133	90	125	10	140	13	
			132	100	115	100	131	47	
					114	50	130	100	
					96	19	97	27	
					59	11	43	50	
328	Synthèse de Me-C&C-CH₂-S-Ph								
Tr	18,2								
MS	162	62							
	161	44							
	147	100							
	109	40							
	53	46							
319	Synthèse de Ph-S-CH₂-C&C-CH₂-S-Ph								
Tr	3,4			27,8			41,9		
MS	110	100		218	62		270	22	
	66	34		154	18		161	60	
				109	100		160	38	
				65	45		128	100	
							109	70	
							65	40	
135	CH₂=C=CH-S-t.Bu								
Tr	8,7		9,4		10,2		15,9		
MS	162	26	162	22	240	20	256	12	
	129	15	129	33	199	4	214	60	
	106	25	106	22	157	22	172	37	
	73	42	73	58	115	100	130	100	
	57	100	57	100	97	13	97	20	
					43	41	43	76	

CHAPITRE V

PARTIE EXPERIMENTALE

TECHNIQUES UTILISEES

Les spectres de **RMN ¹H** ont été enregistrés sur un appareil BRUKER AM-400 fonctionnant à 400 MHz (Nancy I) et un appareil BRUKER AC-250 fonctionnant à 250 MHz (LCO). Les solvants utilisés sont le CCl₄ et le CDCl₃. Le tétraméthylsilane (TMS) est pris comme référence interne.

Les abréviations employées pour caractériser les signaux sont :

s : singulet d : doublet t : triplet q : quadruplet m : multiplet
dd : doublet de doublet ps : pseudo singulet pd : pseudo doublet
pt : pseudo triplet

Les spectres de **RMN ¹³C** ont été enregistrés sur un appareil BRUKER AM-400 fonctionnant à 400 MHz (Nancy I) et un appareil BRUKER AC-250 fonctionnant à 250 MHz (LCO). Le solvant utilisé est le CDCl₃ dont la raie centrale du signal (triplet) est fixée à 77,0 ppm. La technique utilisée est l'Echo de Spin par Transformée de Fourier (SEFT).

Les spectres de **RMN ³¹P** ont été enregistrés sur un appareil BRUKER AM-400 fonctionnant à 400 MHz (Nancy I) et un appareil BRUKER AC-250 fonctionnant à 250 MHz (LCO). Le solvant utilisé est le CDCl₃ et la référence externe est l'acide phosphorique. Dans tous les cas, nous avons opéré avec découplage du proton.

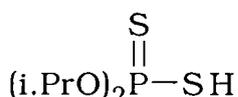
Les spectres de masse ont été réalisés au LCO sur un appareil HEWLETT PACKARD 5971 A (tension d'ionisation 70 ev).

MODÈS OPERATOIRES

**I. PREPARATION DE L'ACIDE O,O'-DIISOPROPYLDITHIO-
PHOSPHORIQUE ET DE SON SEL**

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 120 mmol d'isopropanol et 100 ml de chloroforme. Le mélange est porté à 60°C, puis 15 mmol de P₄S₁₀ sont ajoutées en petites portions sous une vive agitation. A la fin de l'addition, la solution est maintenue à 60°C pendant 6 heures.

Après refroidissement, le chloroforme est éliminé sous pression réduite. Le produit est purifié par distillation.



N°39 Eb = 97°C sous 4 mmHg Rdt = 85%

RMN ¹H :

	CH ₃	SH	CH
δ(ppm)	1,3 m(6H)	3,4 s	4,9 m(2H)
J(Hz)	J _{H-H} =6,25		J _{H-H} =6,25 , J _{P-H} =12,5

RMN ¹³C :

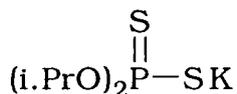
δ(ppm)	23,3	73,5
J(Hz)	J=4,7	J=6,2

RMN ³¹P : δ=81,7 ppm

SM : m/z=214

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 25 mmol d'acide dithiophosphorique dans 25 ml de toluène. On ajoute ensuite 5 ml d'éthanol et 25 mmol de potasse. Après dissolution, on laisse sous agitation 30 minutes à température ambiante.

On récupère le sel en éliminant le solvant par entraînement azéotropique.



N°40 Pt de fusion = 203°C Rdt = 78%

RMN ¹H :

	CH ₃	CH
δ(ppm)	1,2 m(6H)	4,9 m(2H)
J(Hz)	J _{H-H} =6,2	J _{H-H} =6,2 , J _{P-H} =12,6

RMN ¹³C :

δ(ppm)	28,5	73,3
J(Hz)	J=4,7	J=6,7

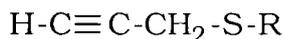
RMN ³¹P : δ=117,1

II. SYNTHÈSE DES ALCYNES SOUFRES MONOSUBSTITUES

II.1. 3-(alkylthio) prop-1-yne H-C≡C-CH₂-S-R

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on dissout 50 mmol de soude dans 50 ml d'éthanol à 95°. Après dissolution, on porte le mélange à 50°C et on ajoute goutte à goutte 50 mmol de mercaptan. On maintient cette température pendant 30 minutes puis on refroidit à 0°C.

On introduit ensuite goutte à goutte 50 mmol de 3-bromo prop-1-yne et on laisse sous agitation pendant 30 minutes, tout en maintenant la température à 0°C. Le sel formé est éliminé par filtration. Le filtrat est extrait au dichlorométhane, lavé à l'eau puis séché sur sulfate de sodium. Le solvant est éliminé sous pression réduite et on purifie le composé par distillation.



N°	R	Rdt (%)	Eb °C(mmHg)
1	t.Bu	83	35 (1,5)
2	i.Bu	77	28 (0,2)
3	n.Bu	79	46 (1,45)
4	CH ₃ (CH ₂) ₁₁	68	145 (0,6)
5	Ph	80	83 (2,5)
6	Ph-CH ₂	78	82 (1)
7	<i>p</i> - CH ₃ Ph	65	110 (2,9)
8	cyclohexyle	66	70 (0,45)

Les déplacements chimiques sont répertoriés dans les tableaux 5.1 (RMN ¹H) et 5.2 (RMN ¹³C).

II.2. (alkylthio) acétylène $\text{H-C}\equiv\text{C-SR}$

II.2.1. Essais de synthèse

a) Synthèse du chlorure de benzène sulfényle

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 50 mmol de diphenyl disulfure dans 35 ml de dichloromethane contenant 1 ml de pyridine. On additionne goutte à goutte 50 mmol de chlorure de sulfuryle et on laisse sous agitation pendant 1 heure à température ambiante. Le solvant est évaporé et le produit est purifié par distillation.



N°9 Rdt = 92% Eb = 83°C sous 11 mmHg

RMN ^1H :

$\delta(\text{ppm})$ 7,4 m(3H) 7,7 m(2H)

RMN ^{13}C :

$\delta(\text{ppm})$	C ₁ /C ₂	C ₃ /C ₄
130,0		135,5
129,3		131,6

b) Condensation du chlorure de benzène sulfényle sur l'acétylure de sodium

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on place 50 mmol d'acétylure de sodium dans 50 ml d'éthanol absolu. On refroidit à basse température (0°C ou -40°C) et on introduit goutte à goutte 50 mmol de chlorure de benzène sulfényle. On laisse sous agitation pendant 30 à 60 minutes tout en maintenant la même température.

Le sel formé est éliminé par filtration. Le filtrat est extrait au dichlorométhane, lavé à l'eau puis séché sur sulfate de sodium. Après évaporation, nous n'isolons pas le phénylthioacétylène.

c) Catalyse par transfert de phase (liquide/liquide)

Dans un réacteur, on place 24 mmol d'acétylure de sodium dilué dans 20 ml d'eau. On introduit ensuite 20 mmol de chlorure de benzène sulfényle diluée dans 20 ml de chloroforme et 2 mmol de catalyseur (exemple : hydrogénosulfate de tétrabutylammonium). Le mélange est chauffé à reflux sous agitation durant 18 heures.

Après décantation, la phase organique est lavée à l'eau puis séchée sur sulfate de sodium. Après évaporation, nous n'isolons pas le phénylthioacétylène.

II.2.2. Synthèse du phénylthioacétylène $\text{H-C}\equiv\text{C-SPh}$

a) Bromation du 2-(phénylthio) éthyl-1-ène

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 0,30 mole du 2-(phénylthio) éthyl-1-ène dans 250 ml de dichlorométhane. On refroidit à 0°C et on ajoute goutte à goutte 0,31 mole de brome pendant une heure jusqu'à ce qu'une couleur rouge persiste.

Le composé intermédiaire $\text{PhSCHBrCH}_2\text{Br}$ est traité avec une solution aqueuse de soude à 40% (250 ml) à 0°C, puis on additionne 15 mmol de catalyseur (Bu_4NHSO_4). On laisse sous forte agitation pendant 2 ou 3 heures (suivi sur plaque) jusqu'à ce que la déhydrobromation soit complète.

On sépare la phase organique, et la phase aqueuse est extraite au dichlorométhane. Les phases organiques sont lavées avec une solution saturée de bisulfite de sodium, de l'eau, une solution salée, puis séchées sur sulfate de sodium. Le solvant est éliminé sous pression réduite et le produit est purifié par distillation.



N°10 Pt d'Eb = 124°C sous 17 mmHg Rdt = 45%

RMN ^1H :

	Ph	CH ₂	C
$\delta(\text{ppm})$	7,38 à 7,52 m(5H)	5,96 d(1H) , 5,86 d(1H)	
J(Hz)		J=2,1 J=2,1	

RMN ^{13}C :

$\delta(\text{ppm})$	132,3 129,4	123,1	123,9
	130,7 128,7		

SM : $m/z=216$

b) Déhydrobromation du 2-bromo-2-phénylthio éthyl-1-ène

Un tricol préalablement séché à l'étuve, surmonté d'un réfrigérant et d'un adaptateur contenant de la potasse en paillette, est plongé dans un bain d'acétone à -40°C . On y place 450 ml d'ammoniac anhydre. L'ajout d'une petite quantité de sodium (0,6 g) développe une couleur bleue. Une quantité catalytique de chlorure de fer III (1,5 mmol-0,3% mol) est additionnée tout en continuant l'agitation : la couleur devient grise. Le reste de sodium (10 g) est ajouté par portion de 0,6 g sur une heure (attendre que la couleur bleue disparaisse avant chaque nouvelle addition). On obtient une suspension grise de NaNH_2 après l'addition complète.

La température du bain est ajustée à -50°C et on ajoute ensuite goutte à goutte 0,23 mole du dérivé bromé dans 100 ml d'éther anhydre (à distiller juste avant utilisation). L'agitation est maintenue à cette même température pendant 30 minutes. Le mélange réactionnel est porté à reflux (-33°C) pendant une heure puis refroidi à -60°C .

On additionne doucement 35g de chlorure d'ammonium par spatule de 1 g. On enlève le bain et l'ammoniac s'évapore (on piège avec une solution HCl). Pendant l'opération, on ajoute goutte à goutte 400 ml d'éther anhydre.

Le mélange est filtré sur célite à température ambiante afin d'éliminer les sels organiques, puis lavé 3 fois avec 50 ml d'éther anhydre. Le filtrat est lavé à l'eau, séché sur Na_2SO_4 puis concentré sous pression réduite. Le produit est purifié par distillation puis stocké à -10°C .



N°11 Pt Eb= 87°C sous 14 mmHg Rdt=95%

RMN ^1H : voir tableau 5.1

RMN ^{13}C : voir tableau 5.2

III. SYNTHÈSE DES ALCYNES SOUFRES DISUBSTITUÉS

III.1. 1-(alkylthio) prop-1-yne $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-S-R}$

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on dissout 100 mmol de soude dans 60 ml d'éthanol à 95° . Après dissolution, on porte le mélange à 50°C et on ajoute goutte à goutte 50 mmol de mercaptan. On maintient cette température pendant 30 minutes puis on refroidit à 20°C .

On introduit ensuite goutte à goutte 50 mmol de 3-bromo prop-1-yne. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 6 heures, puis refroidi. Le sel formé est éliminé par filtration et la solution est neutralisée avec de l'acide chlorhydrique 2N. La phase organique est extraite au dichlorométhane, lavée à l'eau puis séchée sur sulfate de sodium. Le solvant est éliminé sous pression réduite et on purifie le composé par distillation.



N°	R	Rdt (%)	Eb °C(mmHg)
12	t.Bu	85	25 (0,9)
13	i.Bu	83	35 (2)
14	n.Bu	77	38 (1,5)
15	CH ₃ (CH ₂) ₁₁	75	153 (1,5)
16	Ph	81	93 (1,5)
17	Ph-CH ₂	79	103 (1)
18	<i>p</i> - CH ₃ Ph	50	solide : pt de fusion : 31°C
19	cyclohexyle	70	76 (1,9)

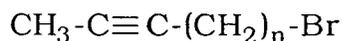
RMN ¹H et ¹³C : voir tableaux 5.1 et 5.2.

III.2. 1-(alkylthio) but-2-yne et pent-3- yne $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-(CH}_2)_n\text{-S-R}$

III.2.1. Bromation d'un alcool acétylénique

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 0,9 mole d'alcool acétylénique dans 250 ml d'éther anhydre et 5 ml de pyridine. On refroidit le mélange à -35°C. On ajoute ensuite goutte à goutte 0,32 mole de bromure de phosphore tout en maintenant la température entre -35°C et -25°C. On laisse agiter 4 heures à -20°C, 16 heures à température ambiante et 6 heures à reflux.

Après refroidissement, on additionne une solution saturée de chlorure de sodium sous forte agitation. Après séparation des phases, on extrait à l'éther. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium, concentrée puis purifiée par distillation.



N°	n	Rdt(%)	Eb°C (mmHg)
20	1	76	42 (30)
21	2	55	40 (10)

RMN ¹H :

	CH ₃	CH ₂	CH ₂
20 δ(ppm)	1,8 t(3H)	3,9 q(2H)	
21	1,7 t(3H)	2,5 m(2H)	3,5 m(2H)

RMN ^{13}C :

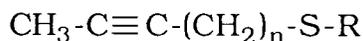
		CH_3	CH_2	CH_2	C&	C&
20	$\delta(\text{ppm})$	3,7	25,5		83,6	74,3
21		3,4	22,9	30,3	77,8	75,6

SM : **20** $m/z=132$ et 134 **21** $m/z=146$ et 148

III.2.2. Condensation d'un mercaptan

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on dissout 50 mmol de soude dans 60 ml d'éthanol à 95° . Après dissolution, on porte le mélange à 50°C et on ajoute goutte à goutte 50 mmol de mercaptan. On maintient cette température pendant 30 minutes puis on refroidit à 20°C .

On introduit ensuite goutte à goutte 50 mmol du dérivé bromé. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 16 heures, puis refroidi. Le sel formé est éliminé par filtration. Le filtrat est extrait au dichlorométhane, lavé à l'eau puis séché sur sulfate de sodium. Le solvant est éliminé sous pression réduite et on purifie le composé par distillation.



N°	n	R	Rdt (%)	Eb $^\circ\text{C}(\text{mmHg})$
22	1	t.Bu	46	90 (28,5)
23	1	Ph	69	137 (18)
24	2	t.Bu	53	60 (9)

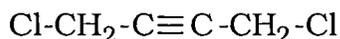
RMN ^1H : voir tableau 5.1RMN ^{13}C : voir tableau 5.2

III.3. 1,4-(alkylthio) but-2-yne $\text{R-S-CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{-S-R}$

III.3.1. Chloration du 1,4-(dihydroxy) but-2-yne

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 40 mmol de 1,4-(dihydroxy) but-2-yne dans 20 ml de chloroforme et 40 mmol de pyridine. On ajoute goutte à goutte la quantité stoechiométrique de chlorure de thionyle dilué dans 10 ml de chloroforme. A la moitié de l'addition, l'ensemble est porté à reflux et le chauffage est poursuivi pendant 4 heures.

Après refroidissement, le mélange réactionnel est lavé avec une solution légèrement acide (HCl / 0,05 N) puis séché sur sulfate de sodium avant élimination du chloroforme sous pression réduite. Le produit est purifié par distillation.



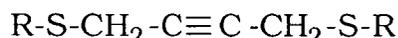
N°25 Rdt = 58% Eb = 62°C sous 15 mmHg

RMN ^1H et ^{13}C : voir tableaux 5.1 et 5.2.

III.3.2. Condensation de mercaptan

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on dissout 100 mmol de soude dans 60 ml d'éthanol à 95°. Après dissolution, on porte le mélange à 50°C et on ajoute goutte à goutte 100 mmol de mercaptan. On maintient cette température pendant 30 minutes puis on refroidit à 20°C.

On introduit ensuite goutte à goutte 50 mmol du dérivé dichloré. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 16 heures, puis refroidi. Le sel formé est éliminé par filtration. La phase organique est extraite au dichlorométhane, lavée à l'eau puis séchée sur sulfate de sodium. Le solvant est éliminé sous pression réduite et on purifie le composé par distillation.



N°	R	Rdt (%)	Eb °C(mmHg)
26	t.Bu	55	142 (15)
27	Ph	46	solide : pt de fusion : 46°C

RMN ^1H : voir tableau 5.1

RMN ^{13}C : voir tableau 5.2

IV. SYNTHÈSE D'ALLENES

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on dissout 60 mmol de soude dans 60 ml d'éthanol à 95°. Après dissolution, on porte le mélange à 50°C et on ajoute goutte à goutte 50 mmol de mercaptan. On maintient cette température pendant 30 minutes puis on refroidit à 20°C.

On introduit ensuite goutte à goutte 50 mmol de 3-bromo prop-1-yne. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 6 heures, puis refroidi. Le sel formé est éliminé par filtration. Le filtrat est extrait au dichlorométhane, lavé à l'eau puis séché sur sulfate de sodium. Le solvant est éliminé sous pression réduite et on purifie le composé par distillation.



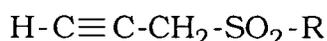
N°37 Rdt=53% Eb=30°C sous 2 mmHg

RMN ¹H et ¹³C : voir tableaux 5.1 et 5.2.

V. SYNTHÈSE DES SULFONES

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 20 g d'alumine humide (10 ml d'eau pour 50 g d'Al₂O₃ activée BROCKMAN 1, 150 mesh), 60 mmol d'oxone et 100 ml de chloroforme. On additionne ensuite 20 mmol d'alcyne soufré sous une vive agitation. On porte le mélange à reflux pendant 4 heures.

Après refroidissement le mélange est filtré. Le solide est lavé plusieurs fois avec du chloroforme. On récupère le produit par évaporation du filtrat. Les solides sont purifiés par recristallisation dans le cyclohexane et les liquides par distillation



N°	R	Rdt (%)	Pt de fusion (°C)
28	t.Bu	68	74
29	i.Bu	74	liquide : Eb = 150°C sous 22,5 mmHg
30	n.Bu	76	72
31	Ph	92	106
32	PhCH ₂	72	30



N°	R	Rdt (%)	Pt de fusion (°C)
33	t.Bu	70	75
34	i.Bu	78	liquide : Eb = 90°C sous 18 mmHg
35	Ph	81	64
36	PhCH ₂	73	69



N°38 Rdt=50% Pt de fusion = 62°C

RMN ¹H : voir tableau 5.1, RMN ¹³C : voir tableau 5.2

TABLEAU 5.1 : RMN H1 des principaux composés de départ							
<i>Certains composés préparés n'ont pas été utilisés pour les réactions avec l'ADTP.</i>							
<i>Ils sont simplement cités à titre d'information</i>							
Les produits sont classés selon le type d'alcyne et non pas selon leur numéro							
N°	Ph	CH2-Ph	CH2-S	H-C&	CH2 CH	CH2	Me
2	H-C&C-CH2-S-i.Bu						
			3,3d	2,25 t	1,9m		1,0d
			J=2,5	J=2,5			
			2,6d				
			J=7,0				
1	H-C&C-CH2-S-t.Bu						
			3,3 d	2,2 t			1,3 s
5	H-C&C-CH2-S-Ph						
	7,3 m(3H)		3,6 d	2,25 t			
	7,45 m(2H)						
6	H-C&C-CH2-S-CH2-Ph						
	7,3 m	3,9 s	3,05 d	2,25 t			
4	H-C&C-CH2-S-(CH2)11-Me						
			3,25d	2,25t	1,2/1,6 m		0,9pt
			2,65 t				
7	H-C&C-CH2-S-cyclohexyle						
			3,1 d	2,0 t	2,8 m 1,1/1,8 m		
8	H-C&C-CH2-S-(p.Me)Ph						
	7,1 m		3,5 d	2,2 t			2,3 s
	7,4 m		J=2,7	J=2,7			
	AA'XX'						
28	H-C&C-CH2-SO2-t.Bu						
			3,8 d	2,4 t			1,4 s
			J=2,8	J=2,8			
29	H-C&C-CH2-SO2-i.Bu						
			3,75 d	2,5 t	2,3 m		1,0 d
			J=2,8	J=2,9			
			3,0 d				
			J=6,6				
31	H-C&C-CH2-SO2-Ph						
	7,4/8,0 m		4,0 d	2,4 t			
			J=2,7	J=2,7			
32	H-C&C-CH2-SO2-CH2-Ph						
	7,45 m	4,4 s	3,6 d	2,6 t			
			J= 2,8	J = 2,8			
30	H-C&C-CH2-SO2-(CH2)3-Me						
			3,8 d	2,5 t	3,1 m	1,7 m	0,8 m
11	H-C&C-S-Ph						
	7,4 m			3,3 s			

TABLEAU 5.1 : RMN H1 des principaux composés de départ							
Suite N° 1							
N°	Ph	CH2-Ph	CH2-S	H-C&	CH2 CH	Me	Me
	Et-C&C-Et					2,1 q	1,1 t
25	Cl-CH2-C&C-CH2-Cl					4,2 s	
	MeO-CO-C&C-CO-OMe						3,8 s
	Me-C&C-COO-Me					OMe 3,7 s	1,9 s
13	Me-C&C-S-i.Bu		2,55 d		1,95 m	1,9 s	1,0 d
12	Me-C&C-S-t.Bu					2,1 s	1,35s
16	Me-C&C-S-Ph					7,25 m 2,2 s	
17	Me-C&C-S-CH2-Ph					7,1 3,7s 1,8 s	
14	Me-C&C-S-CH2-CH2-CH2-Me		2,65 t		1,65 m 1,40 m	1,95 s	0,9 t
19	Me-C&C-S-cyclohexyle				2,9m 1/2,1 m	2,0 s	
15	Me-C&C-S-(CH2)11-Me		2,65 t		1,7 m 1,4 m 1,3 m	1,9 s	0,9 t
18	Me-C&C-S-(p.Me-Ph)					7,4 7,2 AA'XX' 2,1 s	2,3 s
34	Me-C&C-SO2-i.Bu		3,1 m		2,4 m	2,1 s	1,1 m
33	Me-C&C-SO2-t.Bu					2,2 s	1,4 s
35	Me-C&C-SO2-Ph					7,6 m 8,0 m 2,0 s	
36	Me-C&C-SO2-CH2-Ph					7,4 ps 4,4 s 2,0 s	

TABLEAU 5.1 : RMN H1 des principaux composés de départ							
Suite N° 2							
N°	Ph	CH2-Ph	CH2-S	CH2= CH=	CH2 CH	Me	Me
22	Me-C&C-CH2-S-t.Bu						
			3,1 q			1,7 t J=2,55	1,3 s
23	Me-C&C-CH2-S-Ph						
	7,3		3,6 s			1,8 ps	
24	Me-C&C-CH2-CH2-S-tBu						
			3,6 t		2,6 t	1,7 t	1,2 s
26	t.Bu-S-CH2-C&C-CH2-S-t.Bu						
			3,2 s				1,3 s
27	Ph-S-CH2-C&C-CH2-S-Ph						
	7,3 m	3,6 s					
	CH2=C=C(Me)2						
				4,8		2,1	
37	CH2=C=CH-S-t.Bu						
				5,8 t 4,9 d			1,3 s
38	CH2=C=CH-SO2-t.Bu						
				6,0 t 5,5 d J = 6,3			1,4 s
41	Me-C(O)-CH2-S-t.Bu						
			3,3 s			2,2 s	1,3 s
44	Et-C(S)-Pr						
	On a essentiellement la thiocétone						
					2,9(4H) m 1,8 m	1,25 t	0,95 t
45	Me-C(S)-CH2-S-t.Bu ; Me-C(SH)=CH-S-tBu						
	On a essentiellement l'énethiol						
	CH=				SH	Me	Me
	8,95 m				3,8 m	2,05 ps	1,3 s
49	Me-CH2-C(S)-S-CH2-Ph						
	Aucune trace de "l'énethiol" correspondant						
	7,3 ps	4,5 s	3,1 q				1,4 t

TABLEAU 5.2 : RMN C13 des principaux composés de départ									
<i>Certains composés préparés n'ont pas été utilisés pour les réactions avec l'ADTP</i>									
<i>Ils sont simplement cités à titre d'information</i>									
Les produits sont classés selon le type d'alcyne et non pas selon leur numéro									
N°	Ar	Ar	H-C&	&C-X	CH2-S	CH2-S	C/CH	CH2	Me
	C1/C2	C3/C4					CH2		
2	H-C&C-CH2-S-i.Bu		70,6	80,1	19,6	40,7	28,0		21,8
1	H-C&C-CH2-S-t.Bu		70,4	81,6	16,4		43,4		30,7
5	H-C&C-CH2-S-Ph								
	134,9	128,9	71,5	79,8	22,5				
	130,0	126,9							
Ce composé permet de calculer les incréments Z de -S-CH2-C&C avec $Z_i = \delta - 128,5$									
		$\delta(\text{exp})$	base				Z_i		
Z(porteur)		134,9	-128,5				6,4		
Z(ortho)		130,0	-128,5				1,5		
Z(méta)		128,9	-128,5				0,4		
Z(para)		126,9	-128,5				-1,6		
6	H-C&C-CH2-S-CH2-Ph								
	137,4	128,5	71,3	79,8	18,3	35,2			
	129,0	127,2							
3	H-C&C-CH2-S-(CH2)3-Me								
			70,6	80,1	19,1	31,0	31,2	21,8	13,5
					C3	C5	C4	C6	
Pour des raisons de commodité le N° 1 est donné au H-C&									
Calc.	base	α	α	β	β	γ	γ	δ	Total
C3	-2,3	4,4	10,8		9,4		-2,5	0,3	20,1
C4	-2,3	9,1	10,8	9,4	9,4	-3,4	-2,5		30,5
C5	-2,3	9,1	9,1	9,4	9,6		-2,5	-0,6	31,8
C6	-2,3	9,1	9,1	9,4			-3,4	0,3	22,2
C7	-2,3	9,1		9,4			-2,5	-0,1	13,6
7	H-C&C-CH2-S-cyclohexyle						Cycle	Cycle	
							C1'/C2'	C3'/C4'	
			70,5	80,5	17,6		43,1	25,8	
							38,9	25,7	
8	H-C&C-CH2-S-(p.Me)Ph								
	131,2	129,6	71,4	80,0	23,2			20,9	
	130,9	137,1							
			SCH2	Me	Total				
	Z1	128,5	6,4	-3,0	131,9				
	Z2	128,5	1,5	-0,1	129,9				
	Z3	128,5	0,4	0,7	129,6				
	Z4	128,5	-1,6	9,2	136,1				

TABLEAU 5.2 : RMN C13 des principaux composés de départ

Suite N° 1									
N°	Ar	Ar	H-C&	&C-X	CH2-S	CH2-S	C/CH	CH2	Me
	C1/C2	C3/C4					CH2		
4	H-C&C-CH2-S-(CH2)11-Me								
			70,6	80,0	19,0	31,5		14,0	
	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13/14
	29,5	28,7	28,8	29,5	29,4	29,4	29,3	29,1	31,8
Calc.	base	a	a	β	β	γ	γ	δ	Total
C3	-2,3	4,4	10,8	9,4			-2,5	0,3	20,1
C4	-2,3	10,8	9,1	9,4	9,4	-3,4	-2,5	0,3	30,8
C5	-2,3	9,1	9,1	9,4	9,6	-2,5	-2,5	0,6	30,5
C6	-2,3	9,1	9,1	9,4	9,4	-3,4	-2,5	0,6	29,4
C7	-2,3	9,1	9,1	9,4	9,4	-2,5	-2,5	0,2	29,9
C8	-2,3	9,1	9,1	9,4	9,4	-2,5	-2,5	0,6	30,3
C9	-2,3	9,1	9,1	9,4	9,4	-2,5	-2,5	0,6	30,3
C10	-2,3	9,1	9,1	9,4	9,4	-2,5	-2,5	0,6	30,3
C11	-2,3	9,1	9,1	9,4	9,4	-2,5	-2,5	0,6	30,3
C12	-2,3	9,1	9,1	9,4	9,4	-2,5	-2,5	0,3	30,0
C13	-2,3	9,1	9,1	9,4	9,4	-2,5		0,3	32,5
C14	-2,3	9,1	9,1	9,4		-2,5		0,3	23,1
29	H-C&C-CH2-SO2-i.Bu								
			76,3	83,5	45,8	58,3	23,8		22,4
28	H-C&C-CH2-SO2-t.Bu								
			83,5	76,1	23,1		40,1		23,8
31	H-C&C-CH2-SO2-Ph								
	137,3	128,6	75,8	76,1	48,1				
	129,0	134,2							
32	H-C&C-CH2-SO2-CH2-Ph								
	127,5	129,3	71,9	76,7	42,7	57,3			
	130,7	129,2							
30	H-C&C-CH2-SO2-(CH2)3-Me								
			71,6	76,3	44,7	51,0	27,0	21,5	13,3
					C3	C4	C5	C6	
Pour des raisons de commodité le N° 1 est donné au H-C&									
Calc.	base	α	α	β	β	γ	γ	δ	Total
C3	-2,3	4,4	32,2		9,4		-2,5	0,3	41,5
C4	-2,3	9,1	32,2	9,4	9,4	-3,4	-2,5		51,9
C5	-2,3	9,1	9,1	9,4	2,1		-2,5	-0,6	24,3
C6	-2,3	9,1	9,1	9,4			-3,3	0,3	22,3
C7	-2,3	9,1		9,4			-2,5	0,0	13,7
11	H-C&C-S-Ph								
	131,3	126,8	70,0	86,8					
	129,2	126,0							

TABLEAU 5.2 : RMN C13 des principaux composés de départ									
Suite N° 2									
N°	Ar	Ar	H-C&	&C-X	CH2-S	CH2-S	C/CH	Me	Me
	C1/C2	C3/C4					CH2	Me-C&	
	Et-C&C-Et			80,8			14,2		12,3
	MeO-CO-C&C-CO-OMe								
	CO --->	151,9		74,3					53,3
25	Cl-CH2-C&C-CH2-Cl			80,9			29,8		
	Me-C&C-CO-OMe								
		153,9		85,4				3,9	52,2
				71,9					
13	Me-C&C-S-i.Bu			88,8	44,3		28,3	5,0	21,5
				67,9					
12	Me-C&C-S-t.Bu			92,5			46,6	4,9	30,2
				66,8					
16	Me-C&C-S-Ph								
	133,6	128,9		95,1				5,0	5,0
	125,8	126,0		63,9					
Ceci permet de calculer les incréments Z pour -S-C&C									
		δ	base		Total				
	Z1	133,6	128,5		5,1				
	Z2	125,8	128,5		-2,7				
	Z3	128,9	128,5		0,4				
	Z4	126,0	128,5		-2,5				
17	Me-C&C-S-CH2-Ph								
	137,0	128,5		91,2	40,1			4,9	
	128,9	127,5		67,4					
14	Me-C&C-S-CH2-CH2-CH2-Me								
					C4	C5	C6	C1	C7
				89,2	31,3	34,8	21,3	4,8	13,4
				67,4					
Calc.	base	α	α	β	β	γ	γ	δ	Total
SCH2	-2,3	10,8	9,1	9,4	5,6	-2,5			30,1
CH2(C5)	-2,3	9,1	9,1	9,4	9,6	-3,4			31,5
CH2(C6)	-2,3	9,1	9,1	9,4		-3,4		-0,6	21,3
19	Me-C&C-S-cyclohexyle				Cycle	Cycle			
					C1/C2	C3/C4			
				90,6	46,6	25,8		4,8	
				66,1	32,7	25,3			

TABLEAU 5.2 : RMN C13 des principaux composés de départ									
Suite N° 3									
N°	Ar	Ar	H-C&	&C-X	CH2-S	CH2-S	C/CH	Me	Me
	C1/C2	C3/C4					CH2	Me-C&	
15	Me-C&C-CH2-S-(CH2)11-Me								
				C2/3		C4		C1	
				89,4		29,7		5,0	14,1
				67,6					
	C5/15	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13/14
	32,0	29,7	28,4	29,2	29,6	29,6	29,6	29,4	29,4
	22,7								35,4
Calc.	base	α	α	β	β	γ	γ	δ	Total
C4	-2,3	4,4	10,8	9,4	9,4		-2,5	0,3	29,5
C5	-2,3	10,8	9,1	9,4	9,4	-3,4	-2,5	0,3	30,8
C6	-2,3	9,1	9,1	9,4	9,6	-2,5	-2,5	0,6	30,5
C7	-2,3	9,1	9,1	9,4	9,4	-3,4	-2,5	0,6	29,4
C8	-2,3	9,1	9,1	9,4	9,4	-2,5	-2,5	0,2	29,9
C9	-2,3	9,1	9,1	9,4	9,4	-2,5	-2,5	0,6	30,3
C10	-2,3	9,1	9,1	9,4	9,4	-2,5	-2,5	0,6	30,3
C11	-2,3	9,1	9,1	9,4	9,4	-2,5	-2,5	0,6	30,3
C12	-2,3	9,1	9,1	9,4	9,4	-2,5	-2,5	0,6	30,3
C13	-2,3	9,1	9,1	9,4	9,4	-2,5	-2,5	0,3	30,0
C14	-2,3	9,1	9,1	9,4	9,4	-2,5		0,3	32,5
C15	-2,3	9,1	9,1	9,4		-2,5		0,3	23,1
34	Me-C&C-SO2-i.Bu								
				92,1	65,6		24,3	3,9	22,5
				76,1					22,3
33	Me-C&C-SO2-t.Bu								
				93,8			60,3	4,1	22,8
				72,6					
35	Me-C&C-SO2-Ph								
	141,8	127,2		102,0					4,2
	134,0	129,2		93,8					
36	Me-C&C-SO2-CH2-Ph								
	127,2	128,8		94,3	64,2			3,9	
	131,1	129,3		74,9					

TABLEAU 5.2 : RMN C13 des principaux composés de départ									
Suite N° 4									
N°	Ar	Ar	H-C&	&C-X	CH2-S	CH2-S	C/CH	Me	Me
	C1/C2	C3/C4					CH2	Me-C&	
22	Me-C&C-CH2-S-t.Bu			78,0		16,9	42,7	3,5	30,6
				75,9					
23	Me-C&C-CH2-S-Ph			79,2		22,6		3,4	
	135,4	128,5		74,3					
	129,1	126,1							
24	Me-C&C-CH2-CH2-S-tBu			77,6		22,9	42,2	3,4	30,8
				75,5			20,3		
26	t.Bu-S-CH2-C&C-CH2-S-t.Bu			79,3		17,0	43,0		30,7
27	Ph-S-CH2-C&C-CH2-S-Ph			79,0		22,7			
	135,0	128,6							
	129,6	126,4							
			=C=	CH2=C		CH2-S	C		Me
				C=		C4	t.Bu		
	CH2=C=C(Me)2								
			206,7	92,8					18,9
				70,8					
37	CH2=C=CH-S-t.Bu			210,7	83,0		44,7		30,2
				76,0					
38	CH2=C=CH-SO2-t.Bu			211,9	82,6		60,8		23,3
				76,5					
	Ar	Ar	C=X		CH2-S	CH2	C	Me	Me
	C1/C2	C3/C4					t.Bu	t.Bu	
41	Me-C(O)-CH2-S-t.Bu			205,7	40,3		43,5	30,6	27,9
44	Et-C(S)-Pr								
	On a essentiellement la thiocétone			263,0		57,4	21,1	13,8	13,1
						47,6			
45	Me-C(S)-CH2-S-t.Bu								
	On a essentiellement l'énethiol								
	C=	CH=					45,0	30,5	25,6
	134,1	112,6							
49	Me-CH2-C(S)-S-CH2-Ph			235,5		41,1	44,8		15,4
	135,0	128,5							
	128,9	127,5							

VI. PREPARATION DES O,O',S-TRIALKYLDITHIOPHOSPHATES

Les déplacements chimiques sont regroupés dans les tableaux 5.3 (RMN ^1H), 5.4 (RMN ^{13}C) et 5.5 (RMN ^{31}P).

VI.1. Méthode par chauffage dans l'acétonitrile

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 15 mmol d'alcyne et 30 ml d'acétonitrile. On ajoute goutte à goutte 15 mmol d'acide dithiophosphorique sous courant d'azote. On porte à reflux pendant 24 heures.

Après refroidissement, on lave le mélange avec une solution de soude 5N (permet d'éliminer l'acide dithiophosphorique qui n'a pas réagi). La phase organique est séchée sur sulfate de sodium et concentrée sous pression réduite. Le produit est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant : éther de pétrole / acétate d'éthyle : 90/10).

VI.2. Méthode au Triton B

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 10 mmol d'acide dithiophosphorique. On refroidit à 0°C et on additionne 5% molaire de TRITON B (à 35% dans le méthanol). On ajoute goutte à goutte 10 mmol d'alcyne et on laisse sous agitation à température ambiante pendant 4 heures.

La solution est reprise au chloroforme, lavée à l'eau et à la soude. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium puis évaporée sous pression réduite. Le produit est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant : éther de pétrole / acétate d'éthyle : 90/10).

VI.3. Méthode à l'AIBN

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 15 mmol d'alcyne, 0,2 équivalent d'AIBN et 30 ml de CCl_4 . On porte le mélange à reflux et on additionne goutte à goutte 15 mmol d'acide dithiophosphorique. On laisse sous agitation 24 heures à reflux.

La solution est lavée à la soude, à l'eau, puis séchée sur sulfate de sodium et concentrée. Le produit est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant : éther de pétrole / acétate d'éthyle : 90/10).

VI.4. Méthode au Palladium/THF

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 0,02 équivalent de catalyseur ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$) dans 30 ml de THF, puis 15 mmol d'alcyne. On ajoute ensuite goutte à goutte 15 mmol d'acide dithiophosphorique. On laisse sous agitation 16 heures à 40°C.

Après refroidissement, la solution est filtrée sur célite. Le filtrat est lavé à la soude, à l'eau, séché sur sulfate de sodium et évaporé sous pression réduite. Le produit est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant : éther de pétrole / acétate d'éthyle : 90/10).

VI.5. Méthode au Palladium/Benzène

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 0,02 équivalent de catalyseur ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$) dans 30 ml de benzène, puis 15 mmol d'alcyne. On ajoute ensuite goutte à goutte 15 mmol d'acide dithiophosphorique sous courant d'azote. On laisse sous agitation 16 heures à reflux.

Après refroidissement, la solution est filtrée sur célite. Le filtrat est lavé à la soude, à l'eau, séché sur sulfate de sodium et évaporé sous pression réduite. Le produit est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant : éther de pétrole / acétate d'éthyle : 90/10).

VI.6. Méthode par chauffage sans solvant

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 25 mmol d'acide dithiophosphorique. A 20°C, 25 mmol d'alcyne sont ajoutées goutte à goutte de telle façon que la température ne dépasse pas 40°C.

A la fin de l'addition, le mélange est porté à 100°C durant 16 heures, puis refroidi. La solution est alors reprise au chloroforme, lavée à la soude et à l'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium et évaporée sous pression réduite. Le produit est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant : éther de pétrole / acétate d'éthyle : 90/10).

TABLEAU 5.3 : RMN H1 des principaux dérivés Phospho-soufrés										
ALCENES ISSUS de H-C&C-CH2-S-R										
	Ph	CH=	CH=	CH2=	Me	CH	CH2-S	S-CH2	CH	Me
					i.Pr	i.Pr		R	R	R
<i>Pour les J du système ABX on a : x (atome P), a (H proche de P), b (autre H)</i>										
R = i.Bu										
Z-CH=CH-CH2-S-R type a ; isomère E										
		6,0 m	5,9 m		1,3 m	4,8 m	3,2 m	2,6 m	1,7 m	1,0 m
		Jab=15,0								
		Jax=8,1								
Z-CH=CH-CH2-S-R type a ; isomère Z										
		6,2 m	5,9 m		1,3 m	4,8 m	3,2 m	2,6 m	1,7 m	1,0 m
		Jab=10,2								
		Jax=10,1								
Z-(CH2-S-R)=CH2 type b										
				5,70 m	1,3 m	4,8 m	3,4 m	2,6 m	1,7 m	1,0 m
				J(HH)= 4,1						
				J(PH) = 1,5						
				5,60 m						
				J(HH)= 4,1						
				J(PH) ~ 0						
R = t.Bu										
Z-CH=CH-CH2-S-R type a ; isomère E										
		6,0 m	5,9 m		1,3 m	4,8 m	3,2 m			1,3 s
		Jab=15,0								
		Jax=8,1								
Z-CH=CH-CH2-S-R type a ; isomère Z										
		6,2 m	5,9 m		1,3 m	4,8 m	3,2 m			1,3 s
		Jab=10,2								
		Jax=10,2								
Z-(CH2-S-R)=CH2 type b										
				5,85 m	1,3 m	4,8 m	3,5 m			1,3 s
				J(HH)= 4,1						
				J(PH) = 1,4						
				5,65 m						
				J(HH)= 4,1						
				J(PH) ~ 0						

TABLEAU 5.3 : RMN H1 des principaux dérivés Phospho-soufrés										
ALCENES ISSUS de H-C&C-CH2-S-R										
	Ph	CH=	CH=	CH2=	Me	CH	CH2-S	S-CH2	CH	Me
					i.Pr	i.Pr		R	R	R
R = Ph										
Z-CH=CH-CH2-S-R type a ; isomère E										
	7,3 m	6,1 m	5,9 m		1,3 m	4,8 m	3,7 m			
		Jab=15,1								
		Jax=8,1								
Z-CH=CH-CH2-S-R type a ; isomère Z										
	7,3 m	6,3 m	5,9 m		1,3 m	4,8 m	3,7 m			
		Jab=10,1								
		Jax=10,2								
Z-(CH2-S-R)=CH2 type b										
	7,4 m			5,7 m	1,35 m	4,8 m	3,9 ps			
				J(HH)= 4,1						
				J(PH) = 1,4						
				5,6 m						
				J(HH)= 4,1						
				J(PH) ~ 0						
R = CH2-Ph										
								CH2-Ph		
Z-CH=CH-CH2-S-R type a ; isomère E										
	7,3 m	6,1 m	5,9 m		1,4 m	4,9 m	3,2 m	3,9 s		
		Jab=15,1								
		Jax=8,1								
Z-CH=CH-CH2-S-R type a ; isomère Z										
	7,3 m	6,3 m	5,9 m		1,4 m	4,9 m	3,2 m	3,9 s		
		Jab=10,1								
		Jax=10,2								
Z-(CH2-S-R)=CH2 type b										
	7,3 m			5,7 ps	1,35 m	4,9 m	3,6 ps	3,9 s		
				5,7 ps						
				J(HH) ~ 0						
				J(PH) ~ 0						

TABLEAU 5.3 : RMN H1 des principaux dérivés Phospho-soufrés										
ALCENES ISSUS de H-C&C-Bu										
		CH=	CH=	CH2=	Me	CH		CH2	CH2	Me
					i.Pr	i.Pr		*(2)		
Z-CH=CH-Bu type a ; isomère E										
		5,9 m	5,8 m		1,3 m	4,8 m		2,1 m	1,4 m	0,85 m
Z-CH=CH-Bu type a ; isomère Z										
		5,9 m	5,8 m		1,3 m	4,8 m		2,1 m	1,4 m	0,85 m
Z-(Bu)=CH2 type b										
				5,5 m	1,30 m	4,8 m		2,1 m	1,4 m	0,85 m

TABLEAU 5.3 : RMN H1 des principaux dérivés Phospho-soufrés										
ALCENES ISSUS de H-C&C-CH2-SO2-R										
		CH=	CH=	CH2=	Me	CH	CH2-S	CH2	CH	Me
					i.Pr	i.Pr		R	R	R
R = i.Bu										
Z-(CH2-SO2-R)=CH2 type b										
				6,0 m	1,4 m	4,8 m	4,1 ps	3,0 d	2,4 m	1,1 d
				5,9 m						
				J= 4,2						
				J(PH)=13,8						
R = t.Bu										
Z-CH=CH-CH2-SO2-t.Bu type a ; isomère E										
		6,0 m	5,9 m		1,3 m	4,8 m	3,8 pd			1,35 s
							J=7,5			
Z-CH=CH-CH2-SO2-t.Bu type a ; isomère Z										
		6,5 m	5,9 m		1,3 m	4,8 m	3,7 pd			1,35 s
							J=7,4			
Z-(CH2-SO2-R)=CH2 type b										
				6,0 m	1,4 m	4,8 m	4,1 ps			1,3 s
				5,9 m						

ALCENES ISSUS de H-C&C-S-R						
	Ph	CH=	CH=	CH2=	Me	CH
					i.Pr	i.Pr
R = Ph						
Z-CH=CH-S-Ph type a ; isomère E						
	7,3 m	6,6 m	6,3 m		1,4 m	4,9 m
Z-CH=CH-S-Ph type a ; isomère Z						
	7,3 m	6,6 m	6,3 m		1,4 m	4,9 m
		J(PH)=1,9	J(PH)=10,7			
		J(HH) = 8,3 Hz				
Z-C(S-Ph)=CH2 type b						
	7,3 m			5,8 m	1,4 m	4,9 m
				5,5 m		
				J(HH) = 3,5 Hz		
				J(PH) = 1,1 Hz pour les 2 Hydrogènes		

TABLEAU 5.3 : RMN H1 des principaux dérivés Phospho-soufrés									
ALCENES ISSUS de Et-C&C-Et									
		CH=		Me	CH		CH2	CH2	Me
				i.Pr	i.Pr				
		Z-C(Et)=CH-Et isomère E							
		5,8 m		1,3 m	4,8 m		2,30 m		1,0 m
		J(HH)=6,7							0,9 m
		Z-C(Et)=CH-Et isomère Z							
		5,9 m		1,3 m	4,8 m		2,30 m		1,0 m
		J(HH)= 6,8							0,9 m
ALCENES ISSUS de Me-COO-C&C-COO-Me									
		CH=		Me	CH	OMe	OMe		
				i.Pr	i.Pr				
		Z-C(COOMe)=CH-COOMe isomère E							
		6,4 m		1,3 m	4,85 m	3,80 s	3,75 s		
		J= 2,6							
		Z-C(COOMe)=CH-COOMe isomère Z							
		7,1 m		1,3 m	4,85 m	3,80 s	3,75 s		
		J= 2,7							
ALCENE ISSU de Me-C&C-COO-Me									
		CH=		Me	CH	OMe			Me
				i.Pr	i.Pr				
		On isole une seule attaque et un seul isomère (E)							
		Z-C(Me)=CH-COOMe isomère E							
		6,2 m		1,3 m	4,8 m	3,7 s			2,5 m
		J= 1,2							J= 1,2
		Nous avons choisi isomère E par analogie avec Z-C(COOMe)=CH-COOMe pour lequel on avait le CH (Z) à 7,1 et le CH (E) à 6,4							

TABLEAU 5.3 : RMN H1 des principaux dérivés Phospho-soufrés									
ALCENES ISSUS de Me-C&C-S-i.Bu									
		CH=		Me	CH	SCH2	CH	Me	Me
				i.Pr	i.Pr	i.Bu	i.Bu	i.Bu	
Z-C(Me)=CH-S-i.Bu type a ; isomère E									
		6,3 m		1,3 m	4,85 m	2,7 d	1,8 m	1,0 d	2,2 m
Z-C(Me)=CH-S-i.Bu type a ; isomère Z									
		6,5 m		1,3 m	4,85 m	2,7 d	1,8 m	1,0 d	2,0 m
Z-C(S-i.Bu)=CH-Me type b ; isomère E									
		6,5 m		1,3 m	4,85 m	2,7 d	1,8 m	1,0 d	2,0 m
		J(HH) = 6,7							
		J(PH) = 4,4							
Z-C(S-i.Bu)=CH-Me type b ; isomère Z									
		6,5 m		1,3 m	4,85 m	2,7 d	1,8 m	1,0 d	2,0 m
ALCENES ISSUS de Me-C&C-S-t.Bu									
		CH=		Me	CH			Me	Me
				i.Pr	i.Pr			t.Bu	
Z-C(Me)=CH-S-t.Bu type a ; isomère E									
		6,4 m		1,35 m	4,85 m			1,4 s	2,2 m
		J(PH)=3,5							J(PH)=2,1
Z-C(Me)=CH-S-t.Bu type a ; isomère Z									
		6,6 m		1,35 m	4,85 m			1,4 s	2,0 m
		J(PH)=4,5							J(PH)=2,6
J(HH pour H-Me) proche de 1,0 Hz pour les 2 formes Z et E									
Z-C(S-t.Bu)=CH-Me type b ; isomère E									
		6,8 m		1,35 m	4,85 m			1,4 s	2,0 m
		J(HH) = 6,9							
		J(PH) = 3,7							
Z-C(S-t.Bu)=CH-Me type b ; isomère Z									
		6,75 m		1,35 m	4,85 m			1,4 s	2,0 m
ALCENES ISSUS de Me-C&C-S-Ph									
	Ph	CH=		Me	CH				Me
				i.Pr	i.Pr				
Z-C(Me)=CH-S-Ph type a ; isomère E									
	7,3 m	6,55 m		1,40 m	4,90 m				2,25 m
Z-C(Me)=CH-S-Ph type a ; isomère Z									
	7,3 m	6,70 m		1,40 m	4,9 m				2,15 m
Z-C(S-Ph)=CH-Me type b ; isomère E									
	7,3 m	6,75 m		1,40 m	4,9 m				2,05 m
Z-C(S-Ph)=CH-Me type b ; isomère Z									
	7,3 m	6,55 m		1,40 m	4,9 m				2,05 m

TABLEAU 5.3 : RMN H1 des principaux dérivés Phospho-soufrés							
ALCENES ISSUS de Me-C&C-S-CH2-Ph							
	Ph	CH=		Me i.Pr	CH i.Pr	S-CH2	Me
Z-C(Me)=CH-S-Ph type a ; isomère E							
	7,3 m	6,3 m		1,30 m	4,85 m	3,90 s	2,2 m
Z-C(Me)=CH-S-Ph type a ; isomère Z							
	7,3 m	6,45 m		1,30 m	4,85 m	3,95 s	2,05 m
Z-C(S-Ph)=CH-Me type b ; isomère E							
	7,3 m	6,45 m		1,30 m	4,85 m	4,0 s	1,8 m
Z-C(S-Ph)=CH-Me type b ; isomère Z							
	7,3 m	6,40 m		1,30 m	4,85 m	3,95 s	1,8 m

TABLEAU 5.4 : RMN C13 des principaux dérivés Phospho-soufrés										
ALCENES ISSUS de H-C&C-CH2-S-R										
	Ar	Ar	C=	C=	Me	CH	CH2-S	S-C	CH	Me
	C1/C2	C3/C4			i.Pr	i.Pr		R	R	R
<i>R = i.Bu</i>										
Z-CH=CH-CH2-S-R type a ; isomère E										
			131,0	119,1	23,7	73,6	39,8	40,2	28,1	22,0
			J = 10,4	J = 5,7	23,3	J = 6,7				
Z-CH=CH-CH2-S-R type a ; isomère Z										
			134,5	120,1	23,7	73,6	39,8	40,2	28,3	21,9
			J = 11,1	J = 3,9	23,3	J = 6,7				
Z-(CH2-S-R)=CH2 type b										
			136,2	124,7	23,7	73,8	40,3	40,4	28,1	22,0
			J = 8,3	J = 8,9	23,3	J = 7,4	J = 2,9			
<i>R = t.Bu</i>										
Z-CH=CH-CH2-S-R type a ; isomère E										
			131,5	119,1	23,7	73,7	27,3	42,8		30,9
			J = 10,4	J = 5,6	23,3	J = 6,5				
Z-CH=CH-CH2-S-R type a ; isomère Z										
			134,9	119,7	23,7	73,6	31,2	42,8		30,9
			J = 11,4	J = 4,8	23,3	J = 6,6				
Z-(CH2-S-R)=CH2 type b										
			136,9	125,1	23,7	73,8	36,7	43,2		30,9
			J = 8,1	J = 8,9	23,3	J = 6,9	J = 2,7			
<i>R = Ph</i>										
Z-CH=CH-CH2-S-R type a ; isomère E										
	134,8	128,5	132,2	120,1	23,7	73,7	36,4			
	129,5	126,0	J = 11,1	J = 5,2	23,3	J = 6,6				
Z-CH=CH-CH2-S-R type a ; isomère Z										
	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				
Z-(CH2-S-R)=CH2 type b										
	134,8	129,8	134,9	125,8	23,6	73,8	41,9			
	129,9	126,4	J = 8,5	J = 8,7	23,3	J = 6,4	J = 2,2			
<i>R = CH2-Ph</i>										
Z-CH=CH-CH2-S-R type a ; isomère E										
	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				
Z-CH=CH-CH2-S-R type a ; isomère Z										
	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				
Z-(CH2-S-R)=CH2 type b										
	137,5	128,4	135,8	125,0	23,6	73,8	39,0	35,3		
	128,8	126,9	J = 8,5	J = 8,6	23,3	J = 6,9	J = 2,8			

TABLEAU 5.4 : RMN C13 des principaux dérivés Phospho-soufrés										
ALCENES ISSUS de H-C&C-Bu										
			C=	C=	Me	CH	CH2	S-C	CH2	Me
					i.Pr	i.Pr		R	R	R
Z-CH=CH-Bu type a ; isomère E										
			135,3	115,7	23,6	73,4	32,7	30,7	22,0	13,7
			J= 10,5	J= 6,7	23,2					
Z-CH=CH-Bu type a ; isomère Z										
			140,5	117,2	23,6	73,4	32,8	30,7	22,0	13,7
			J=11,4	J=4,6	23,2					
Z-(Bu)=CH2 type b										
			125,7	124,5	23,6	73,4	34,8	30,7	22,0	13,7
					23,2					

TABLEAU 5.4 : RMN C13 des principaux dérivés Phospho-soufrés										
ALCENES ISSUS de H-C&C-CH2-SO2-R										
			C=	C=	Me	CH	CH2-S	S-C	CH2	Me
					i.Pr	i.Pr		R	R	R
R = i.Bu										
Z-C(CH2-SO2-R)=CH2 type b										
			133,6	126,7	23,6	74,4	61,9	60,1	23,5	22,7
					23,3					
R = t.Bu										
Z-CH=CH-CH2-SO2-R type a ; isomère E										
			130,0	120,3	23,7	74,1	47,8	60,2		23,5
					23,4					
Z-CH=CH-CH2-SO2-R type a ; isomère Z										
			132,0	121,2	23,7	74,1	50,7	60,0		23,5
					23,4					
Valable pour Z/E si E est le majo sinon l'inverse										
Z-C(CH2-SO2-R)=CH2 type b										
			133,6	124,5	23,6	73,7	53,2	59,1		22,9
			J= 9,2	J= 9,4	23,4	73,4				

TABLEAU 5.4 : RMN C13 des principaux dérivés Phospho-soufrés										
ALCENES ISSUS de H-C&C-S-Ph										
	Ar	Ar	C=	C=	Me	CH				
	C1/C2	C3/C4			i.Pr	i.Pr				
Z-CH=CH-S-Ph type a ; isomère E										
	134,0	129,2	133,0	127,2	23,7	73,9				
	129,4	127,5			23,3					
Z-CH=CH-S-Ph type a ; isomère Z										
	134,5	129,2	133,0	127,2	23,7	73,9				
	129,7	127,5			23,3					
Z-C(S-Ph)=CH2 type b										
	132,5	129,4	135,3	124,0	23,8	74,2				
	133,4	128,7	J=9,4		23,4					

TABLEAU 5.4 : RMN C13 des principaux dérivés Phospho-soufrés									
ALCENES ISSUS de Et-C&C-Et									
Erreurs possibles sur ces 2 isomères									
		CH=	C=	Me	CH		CH2	CH2	Me
				i.Pr	i.Pr				
Z-C(Et)=CH-Et isomère E									
		142,8	131,1	23,7	73,4			26,3	13,6
				23,3				26,2	13,5
Z-C(Et)=CH-Et isomère Z									
		139,5	131,3	23,7	73,4			26,3	13,6
				23,3				26,2	13,5
TABLEAU 5.4 : RMN C13 des principaux dérivés Phospho-soufrés									
ALCENES ISSUS de MeOCO-C&C-COOMe									
	C=O		CH=	C=	Me	CH		OMe	
					i.Pr	i.Pr			
Z-C(OCOMe)=CH-COOMe isomère E									
	164,6		125,3	139,7	23,7	75,0		53,0	
	164,2		J=7,8		23,3			52,2	
Z-C(OCOMe)=CH-COOMe isomère Z									
	164,6		132,9	136,8	23,7	74,3		53,3	
	164,2		J=9,1	J= 6,5	23,3			52,1	
ALCENE ISSU de Me-C&C-COOMe									
Un seul isomère est isolé									
Z-C(Me)=CH-COOMe ; type a isomère E									
	165,2		121,6	151,1	23,7	74,4		51,3	21,9
			J= 8,7	J=7,7	J=4,7	J= 6,4			J=4,8
					23,2				
					J=4,9				

TABLEAU 5.4 : RMN C13 des principaux dérivés Phospho-soufrés										
ALCENES ISSUS de Me-C&C-S-R										
	Ar	Ar	CH=	C=	Me	CH	CH2-S	CH/C	Me	Me
	C1/C2	C3/C4			i.Pr	i.Pr	R	R	R	
<i>R = i.Bu</i>										
Z-C(Me)=CH-S-R type a ; isomère E										
			135,5	121,7	23,6	73,4	42,9	29,3	21,6	26,1
			J= 11,2	J= 9,6	23,3	J= 6,6				
Z-C(Me)=CH-S-R type a ; isomère Z										
			137,5	120,7	23,6	73,4	43,1	29,3	21,6	26,1
			J= 11,3	J= 9,6	23,3					
Z-C(SR)=CH-Me type b ; isomère E										
			143,0	125,7	23,7	73,7	41,9	28,7	21,7	17,2
					23,4	J= 7,4				
Z-C(SR)=CH-Me type b ; isomère Z										
			143,8	125,0	23,7	73,7	41,9	28,7	21,7	17,5
					23,4					
<i>R = t.Bu</i>										
Z-C(Me)=CH-S-R type a ; isomère E										
			130,0	123,3	23,6	73,4		44,0	30,9	26,2
			J= 11,4	J= 8,6	23,3					
Z-C(Me)=CH-S-R type a ; isomère Z										
			132,8	121,5	23,6	73,4		44,0	30,9	26,3
					23,3					
Z-C(SR)=CH-Me type b ; isomère E										
			150,2	123,7	23,7	73,6		44,2	30,9	18,6
			J= 6,9	J= 9,6	23,4					
Z-C(SR)=CH-Me type b ; isomère Z										
			153,4	123,4	23,7	73,6		44,2	30,9	18,6
					23,4					
<i>R = Ph</i>										
Z-C(Me)=CH-S-R type a ; isomère E										
	135,1	129,0	133,5	125,4	23,7	73,7				26,2
	129,9	127,0			23,4					
Z-C(Me)=CH-S-R type a ; isomère Z										
	Trop peu abondant pour une attribution valable									
Z-C(SR)=CH-Me type b ; isomère E										
	135,4	129,0	148,3	123,7	23,7	73,8				17,9
	129,0	126,4			23,4					
Z-C(SR)=CH-Me type b ; isomère Z										
	Trop peu abondant pour une attribution valable									

TABLEAU 5.4 : RMN C13 des principaux dérivés Phospho-soufrés										
ALCENES ISSUS de Me-C&C-S-R										
	Ar	Ar	CH=	C=	Me	CH	CH2-S	CH/C	Me	Me
	C1/C2	C3/C4			i.Pr	i.Pr	R	R	R	
	R = CH₂-Ph									
	Z-C(Me)=CH-S-R type a ; isomère E									
	137,8	129,8	133,5	123,5	23,7	73,7	37,9			26,2
	129,8	127,2			23,4					
	Z-C(Me)=CH-S-R type a ; isomère Z									
	Trop peu abondant pour une attribution valable									
	Z-C(SR)=CH-Me type b ; isomère E									
	137,9	128,5	145,6	124,3	23,7	73,8	38,0			17,2
	129,0	127,0			23,4					
	Z-C(SR)=CH-Me type b ; isomère Z									
	Trop peu abondant pour une attribution valable									

TABLEAU 5.4 : RMN C13 des principaux dérivés Phospho-soufrés										
ALCENES ISSUS de Me-C&C-SO2-R										
	Ar	Ar	CH=	C=	Me	CH	CH2-S	CH/C	Me	Me
	C1/C2	C3/C4			i.Pr	i.Pr	R	R	R	
R = i.Bu										
Z-C(Me)=CH-SO2-R type a ; isomère E										
			131,1	148,8	23,4	75,0	62,1	23,9	23,4	26,6
					22,7					
R = t.Bu										
Z-C(Me)=CH-SO2-R type a ; isomère E										
			124,4	150,5	23,6	74,7		60,0	22,8	21,0
			J= 7,9	J= 7,6	J= 4,8	J= 6,8				J= 5,8
					23,2					
					J= 5,6					
Z-C(Me)=CH-SO2-R type a ; isomère Z										
			121,5	151,8	23,5	74,6		59,9	22,8	22,4
			J= 7,5	J= 6,3	J= 4,6	J= 7,1				
					23,0					
					J= 5,0					
R = Ph										
Z-C(Me)=CH-SO2-R type a ; isomère E										
	141,1	128,9	130,4	148,0	23,2	74,2				20,4
	133,1	126,8			22,8					
Z-C(Me)=CH-SO2-R type a ; isomère Z										
	140,5	127,6	129,8	148,8	23,2	74,2				25,9
	133,2	128,6			22,8					
R = CH2-Ph										
Z-C(Me)=CH-SO2-R type a ; isomère E										
	127,4	128,1	128,2	150,9	23,1	74,3	61,5			20,0
	130,6	128,1			22,7					
Z-C(Me)=CH-SO2-R type a ; isomère Z										
	?	?	?	150,7	22,9	74,5	63,6			23,2
	?	?			22,8					
TABLEAU 5.4 : RMN C13 des principaux dérivés Phospho-soufrés										
ALCENE ISSU de CH2=C=C(Me)2										
	Z-C(Me)=C(Me)2				Me	CH		Me	Me	Me
			C=	C=	i.Pr	i.Pr				
			141,9	117,7	23,7	73,2		23,2	22,7	21,5
			J=11,4	J=9,5	23,3	73,0				

TABLEAU 5.5 : RMN P31 des principaux dérivés Phospho-soufrés						
ALCENES ISSUS de H-C&C-CH2-S-R						
			δ (a E)	δ (a Z)	δ (b)	
	<i>R = i.Bu</i>					
	Z-CH=CH-CH2-S-R		84,5	85,3		
	Z-(CH2-S-R)=CH2				85,9	
	<i>R = t.Bu</i>					
	Z-CH=CH-CH2-S-R		84,3	85,0		
	Z-(CH2-S-R)=CH2				86,6	
	<i>R = Ph</i>					
	Z-CH=CH-CH2-S-R		84,1	84,7		
	Z-(CH2-S-R)=CH2				85,4	
	<i>R = CH2-Ph</i>					
	Z-CH=CH-CH2-S-R		84,6	85,3		
	Z-(CH2-S-R)=CH2				85,6	
ALCENES ISSUS de H-C&C-Bu						
	Z-CH=CH-Bu		85,4	86,1		
	Z-(Bu)=CH2				88,5	
ALCENES ISSUS de H-C&C-CH2-SO2-R						
			δ (a E)	δ (a Z)	δ (b)	
	<i>R = i.Bu</i>					
	Z-C(CH2-SO2-R)=CH2				84,0	
	<i>R = t.Bu</i>					
	Z-CH=CH-CH2-SO2-R		82,9	83,8		
	Z-C(CH2-SO2-R)=CH2				86,5	
ALCENES ISSUS de H-C&C-S-Ph						
			δ (a E)	δ (a Z)	δ (b)	
	Z-CH=CH-S-Ph		84,1	83,9		
	Z-C(S-Ph)=CH2				84,0	

TABLEAU 5.5 : RMN P31 des principaux dérivés Phospho-soufrés					
ALCENES ISSUS de Et-C&C-Et					
			δ (E)	δ (Z)	
	Z-C(Et)=CH-Et		90,4	89,6	
ALCENES ISSUS de MeOCO-C&C-COOMe					
	Z-C(OCOMe)=CH-COOMe		83,4	77,3	
ALCENE ISSU de Me-C&C-COOMe					
	Z-C(Me)=CH-COOMe		δ (a E)		
			80,6		

TABLEAU 5.5 : RMN P31 des principaux dérivés Phospho-soufrés							
ALCENES ISSUS de Me-C&C-S-R							
				δ (a E)	δ (a Z)	δ (b E)	δ (b Z)
	<i>R = i.Bu</i>						
	Z-C(Me)=CH-S-R			87.1	88.3		
	Z-(S-R)=CH-Me					88.5	88.9
	<i>R = t.Bu</i>						
	Z-C(Me)=CH-S-R			85.2	86.7		
	Z-(S-R)=CH-Me					86.8	87.8
	<i>R = Ph</i>						
	Z-C(Me)=CH-S-R			86.7	87.7		
	Z-(S-R)=CH-Me					88.4	88.0
	<i>R = CH2-Ph</i>						
	Z-C(Me)=CH-S-R			86.7	87.7		
	Z-(S-R)=CH-Me					88.8	88.2
ALCENES ISSUS de Me-C&C-SO2-R							
				δ (a E)	δ (a Z)		
	<i>R = i.Bu</i>						
	Z-C(Me)=CH-SO2-R			79.2			
	<i>R = t.Bu</i>						
	Z-C(Me)=CH-SO2-R			79.6	79.8		
	<i>R = Ph</i>						
	Z-C(Me)=CH-SO2-R			78.1	78.1		
	<i>R = CH2-Ph</i>						
	Z-C(Me)=CH-SO2-R			78.4	78.6		
ALCENE ISSU de CH2=C=C(Me)2							
	Z-C(Me)=C(Me)2			89.0			

VI.7. Autres méthodes

VI.7.1. CTP 1 : (Liquide / Liquide)

Dans un réacteur, on place 30 mmol de sel de potassium de l'acide dithiophosphorique diluées dans un minimum d'eau (0,7 équivalent). On introduit ensuite 20 mmol d'alcyne et 2 mmol de catalyseur (exemple : aliquat). Le mélange est chauffé à 98°C sous agitation durant 5 heures.

Après refroidissement, la phase organique est reprise au dichlorométhane, lavée à la soude, à l'eau puis séchée sur sulfate de sodium. Après évaporation, nous n'isolons pas l'alcène phospho-soufré.

VI.7.2. CTP 2 : (Liquide / Liquide)

Dans un réacteur, on place 24 mmol de sel de potassium de l'acide dithiophosphorique diluées dans 20 ml d'eau. On introduit ensuite 20 mmol d'alcyne dilué dans 20 ml de chloroforme et 2 mmol de catalyseur (exemple : hydrogénosulfate de tétrabutylammonium). Le mélange est chauffé à reflux sous agitation durant 18 heures.

Après décantation, la phase organique est lavée à la soude, à l'eau puis séchée sur sulfate de sodium. Après évaporation, nous n'isolons pas l'alcène phospho-soufré.

VI.7.3. CTP 3 : (Solide / Liquide)

Dans un réacteur, on place 30 mmol de sel de potassium de l'acide dithiophosphorique. On introduit ensuite 20 mmol d'alcyne dilué dans 30 ml d'acétonitrile et 2 mmol de catalyseur (exemple : aliquat, éther couronne). Le mélange est chauffé à reflux sous agitation durant 5 à 18 heures.

Après refroidissement le mélange est filtré. Le filtrat est lavé à la soude, à l'eau puis séché sur sulfate de sodium. Après évaporation, nous n'isolons pas l'alcène phospho-soufré.

VI.7.4. CTP 4 : (Liquide / Liquide)

Dans un réacteur, on place 3 g de potasse et 4 ml d'eau. Après dissolution, on refroidit le mélange à 0°C. On ajoute ensuite 30 mmol d'acide dithiophosphorique et on laisse sous une vive agitation durant 15 minutes. Après retour à température ambiante, on introduit 0,05 équivalent de catalyseur (exemple : aliquat) puis 15 mmol d'alcyne. Le mélange est porté à reflux pendant 6 heures.

La solution est extraite à l'hexane, lavée à la soude, à l'eau puis séchée sur sulfate de sodium. Après évaporation, nous n'isolons pas l'alcène phospho-soufré.

VI.7.5. Méthode au carbonate de potassium

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 20 mmol de carbonate de potassium et 30 ml d'acétone anhydre. On ajoute goutte à goutte 20 mmol d'acide dithiophosphorique tout en maintenant la température à 25°C. Après 15 minutes, on additionne 20 mmol d'alcyne. Le mélange est porté à reflux pendant 18 heures.

Après filtration, le solvant est éliminé par évaporation : nous n'isolons pas l'alcène phospho-soufré.

VII. SYNTHÈSE D'ACETALS

VII.1. Synthèse d'une cétone sulfurée

Dans un réacteur, muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et d'une agitation magnétique, on dissout 50 mmol de soude dans 50 ml d'éthanol à 95°. Après dissolution, on porte le mélange à 50°C et on ajoute goutte à goutte 50 mmol de mercaptan. On maintient cette température pendant 30 minutes puis on refroidit à 20°C.

On introduit ensuite goutte à goutte 50 mmol de la cétone chlorée. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 16 heures, puis refroidi. Le sel formé est éliminé par filtration. Le filtrat est extrait au dichlorométhane, lavé à l'eau puis séché sur sulfate de sodium. Le solvant est éliminé sous pression réduite et on purifie le produit par distillation.



N°41 Rdt = 70% Eb = 75°C sous 16 mmHg

RMN ¹H : voir tableau 5.1

RMN ¹³C : voir tableau 5.2.

VII.2. Synthèse des acétals

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 20 mmol de la cétone dans 10 ml de méthanol. On ajoute ensuite 30,6 mmol d'orthoformate de méthyle et quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré. La solution est agitée à température ambiante pendant 16 à 48 heures.

Après extraction à l'éther, la phase organique est lavée avec une solution saturée de bicarbonate de sodium et à l'eau. La phase aqueuse est reprise deux fois avec de l'éther. Les phases organiques sont rassemblées et séchées sur sulfate de sodium. Après filtration, la solution est concentrée sous pression réduite. Les acétals obtenus sont utilisés sans purification.

Et-C(OMe)₂-Pr N°**42** Rdt = 79%

Me-C(OMe)₂-CH₂St.Bu N°**43** Rdt = 75%

RMN ¹H : δ(ppm)

	OCH ₃	CH ₃	CH ₂	tBu	C
42	3,1 s(6H)	0,8 à 0,9 m(6H)	1,5 m(6H)		
43	3,1 s(6H)	1,35 s(3H)	2,7 s(2H)	1,3 s(9H)	

RMN ¹³C : δ(ppm)

42	47,5	14,3-7,8	33,9-24,9-16,8		103,6
43	50,5	17,5	40,3	30,4	101,0-34,5

VIII. SYNTHÈSE DE THIOCÉTONES

Dans un tricol, on introduit 30 mmol d'acétal, 0,05 équivalent de chlorure de zinc anhydre en solution dans l'éthanol (10 ml pour 3 mmol de ZnCl₂) et 25 ml d'éthanol. La solution est refroidie à 0°C et on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré pendant 30 minutes environ : la solution se colore en rouge (en général).

Le mélange est extrait au pentane, lavé avec une solution d'acide chlorhydrique 0,1N et deux fois à l'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium et concentrée sous pression réduite. La purification s'effectue par chromatographie liquide éclair sur gel de silice Merck 60 (10 g de silice pour 1 g de produit) avec comme solvant d'élution le pentane.

Et-C(S)-Pr N°**44** Rdt = 50%

Me-C(S)-CH₂St.Bu N°**45** Rdt = 75%

RMN ¹H et ¹³C voir tableau 5.1 et 5.2.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION

Les O,O',S-trialkyldithiophosphates sont des composés qui, de par leurs multiples applications industrielles, ont beaucoup intéressé les chimistes.

Nos travaux ont été principalement axés sur l'étude de la réactivité de l'acide O,O'-diisopropyldithiophosphorique sur des dérivés acétyléniques, comme moyen d'accès aux O,O',S-trialkyldithiophosphates.

Nous avons synthétisé dans un premier temps toute une gamme d'alcyne vrais, substitués, sulfurés et sulfonés, en utilisant des voies relativement simples.

Nous avons ensuite utilisé ces différents alcyne pour notre étude afin de pouvoir évaluer le rôle éventuel de l'atome de soufre, au niveau de la réactivité.

Différents réactifs ont été utilisés afin de mieux cerner le site d'attaque de l'ADTP.

Nous avons ainsi montré que, selon un processus radicalaire, nous obtenions régiosélectivement un type d'alcène (**a**). Pour isoler l'autre isomère (alcène **b**), l'emploi d'acétonitrile ou de Triton B convient pour les alcyne substitués, et le système acétate de palladium/benzène pour les alcyne vrais.

En ce qui concerne la stéréosélectivité, l'isomère majoritaire est toujours la forme E (à quelques exceptions près).

Nous avons également démontré que, dans le domaine qui nous intéresse, les alcyne vrais sont plus réactifs que les alcyne substitués.

D'un point de vue analytique, ce travail a contribué au développement des recherches entreprises au laboratoire. Nous avons pu ainsi caractériser plusieurs incréments nouveaux en RMN. Ceux-ci permettent une détermination précise des déplacements chimiques, pour d'autres molécules phospho-soufrées.

Finalement, ce travail qui a fait l'objet d'une publication¹³¹ (trois autres sont en cours) et d'un poster¹⁴⁷, nous a permis d'une part, la synthèse de produits nouveaux, et d'autre part, de cerner des réactions qui pourraient éventuellement être mises à profit industriellement (lubrification, domaine des herbicides ou insecticides).

D'un point de vue fondamental, essentiellement pour les acides dithiophosphoriques, il serait souhaitable d'approfondir certains points tels que l'obtention stéréosélective de l'isomère Z, ainsi que la décomposition thermique des alcène synthétisés.

ANNEXE

ANNEXE 1

TESTS MECANIQUES SUR MACHINE 4 BILLES

EVALUATION DES PROPRIETES ADDITIVANTES

A titre indicatif, nous avons voulu évaluer les propriétés mécaniques, anti-usure et extrême-pression de quelques produits.

I. INTRODUCTION

Les moyens d'investigation connus pour l'évaluation des propriétés mécaniques sont des appareils d'essais présentant des conditions de contact métal/métal qui se rapprochent le plus possible de la réalité.

Les machines les plus couramment utilisées dans l'industrie sont les suivantes :

- la machine TIMKEN¹⁴³
- la machine à engrenage F.Z.G. ¹⁴⁴
- la machine 4 billes¹⁴⁵.

C'est cette dernière machine que nous avons utilisée car elle permet une comparaison directe des propriétés anti-usure et extrême-pression. De plus, elle est d'une utilisation simple bien que relativement lente (2 à 3 jours pour tester un produit).

II. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE LA MACHINE 4 BILLES

Le montage est constitué de 3 billes fixes, situées dans une coupelle (contenant l'huile plus l'additif), sur lesquelles tourne une quatrième. On applique à l'ensemble différentes charges, qui permettent de mettre en évidence deux types d'essais :

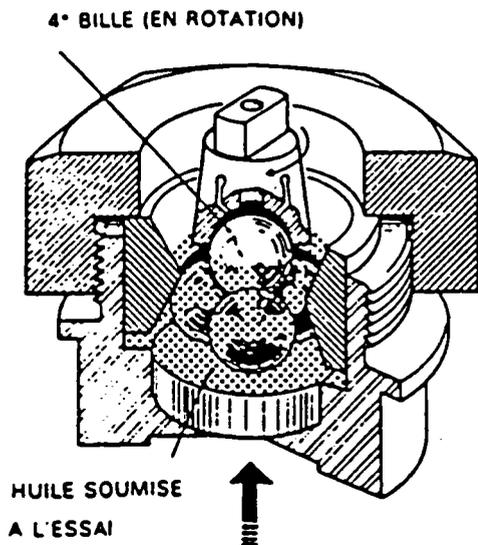
- Essais de capacité de charge :

Grâce à ces essais, on peut évaluer la capacité de charge (propriétés extrême-pression) des lubrifiants liquides en général, selon la norme ASTM D 2783-71. Les critères d'évaluation retenus sont la valeur de l'indice charge-usure (ICU), la dernière charge avant grippage et la charge de soudure des billes. (Durée des tests : 10 secondes)

- Essais d'usure :

Ces essais ont pour but de déterminer les caractéristiques anti-usure des lubrifiants selon la norme française NF E 48, 617. Le critère d'évaluation est le diamètre moyen d'usure, en mm, des trois billes inférieures en fin d'essai. (Charges appliquées : 40, 60 et 80 kgf, durée : 1 heure).

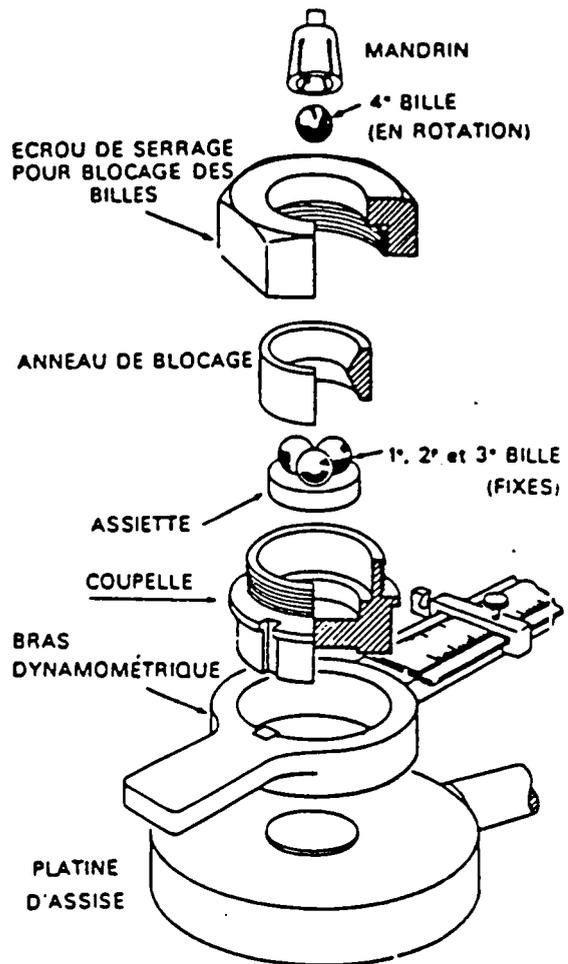
MACHINE A 4 BILLES E.P.



(A) Disposition des billes dans la coupelle.



(C) Empreinte d'usure d'une bille inferieure. (Grossie 100 fois)



(B) Schéma de montage des billes.

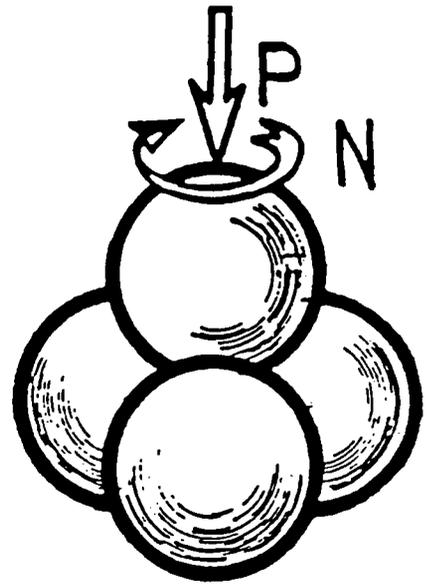


(D) Soudure des 4 billes.

MACHINE A 4 BILLES

PRINCIPE : 4 billes SKF de $\varnothing 12,7$ mm, en acier à roulement 100 C 6, disposées en tétraèdre.

La bille supérieure tourne sur les 3 autres.



3 TYPES DE MACHINES :

- 1_MACHINE A 4 BILLES "E.P." (*E.P. Tester*)
 - _ Charge \rightarrow 800 ou 1000 daN
 - _ Vitesse : 1425 à 1480 tr/min (0,56 / 0,58 m/s)
 - _ Température ambiante - 3 billes inférieures fixes.
- 2_MACHINE A 4 BILLES "USURE" (*Wear Tester*)
 - _ Charge plus faible : 0,1 à 50 daN - 160 daN.max. - 300 ou 600 daN max. selon modèles
 - _ Vitesse variable : 600 - 1200 - 1800 tr/min / 60 à 3000 300 à 3000 ou 3000 à 20 000 tr/min selon modèles
 - _ Chauffage du lubrifiant : jusqu'à 230 ou 540 °C .
- 3_MACHINE A 4 BILLES "FATIGUE"
 - _ Les 3 billes inférieures sont libres en rotation . Vitesse fixe ou variable - Charge élevée (600 daN) - Temp. amb. ou variable.

III. RESULTATS

Précision :

Les additifs utilisés ont été dilués dans de l'huile minérale à une concentration de 1,5% en masse.

Nous les comparons au diisopropyldithiophosphate de zinc (DTPZn), produit de référence fourni par l'IFP.

Les résultats sont regroupés dans les tableaux 6.1 et 6.2. Nous avons également reporté, pour comparaison, des additifs testés par deux autres chercheurs du laboratoire^{56,142}.

- le tableau 6.1 comporte :

. les tests extrême-pression (noté E.P) représentés par l'indice charge-usure (ICU) et la charge de soudure,

. les tests anti-usure (notés A.U) exprimés par le diamètre moyen d'empreinte des billes après l'application d'une charge de 40, 60 et 80 kgf.

- le tableau 6.2 nous présente les résultats par comparaison des ICU, des mesures 60 kgf et 80 kgf.

Il a été montré précédemment¹⁴⁶ que le diamètre sous 40 kgf est non représentatif : nous n'en tiendrons donc pas compte.

Les propriétés extrême-pression des additifs augmentent avec l'ICU. D'autre part, les propriétés anti-usure s'améliorent inversement avec le diamètre d'empreinte des billes.

Nous pouvons facilement constater que :

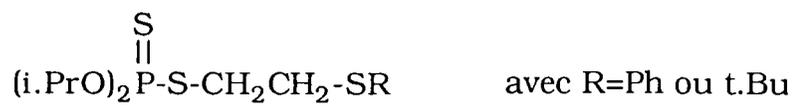
- l'introduction d'atomes de soufre dans les additifs améliore largement les activités EP et AU,

- un changement de radical R pour une même structure globale a une légère influence (au niveau de nos produits),

- la présence d'une insaturation au niveau de la chaîne alkylante n'améliore pas les propriétés EP et AU par rapport au DTPZn,

- les dithiophosphates insaturés sont des additifs moyens autant en EP qu'en AU.

En comparant les divers produits, il serait intéressant de tester des additifs du type :



La synthèse de ce produit est en cours.

TABLEAU 6.1 : Propriétés EP et AU sur machine 4 billes						
	E.P	E.P	A.U	A.U		A.U
	ICU	Charge de Soudure	60 Kgf	80 Kgf		40 Kgf
Composés étudiés par D. ROBERT (résumé)						
R' = Et						
Huile pure	17,9	126	2,32	2,51		1,58
(R'O)2-P(S)-S-S-P(S)(OR')2	54,2	250	0,61	2,24		0,39
(R'O)2-P(S)-S-(CH2)3-OH	41,6	200	0,80	0,82		0,64
(R'O)2-P(O)-O-P(O)(OR')2	40,8	160	0,96	1,96		0,88
DTPZn	43,0	200	0,73	1,18		0,38
Composés étudiés par J.L. PESCHIERA (résumé)						
Huile pure	19,7	126	2,20	2,33		1,36
(i.PrO)3P	50,0	160	0,93	2,03		0,66
(n.BuO)3P	33,1	160	2,00	2,79		0,83
DTPZn	43,2	200	0,73	1,18		0,38
Composés étudiés lors de ce travail						
Z = (i.PrO)2-P(S)-S-						
Huile pure	21,4	126	2,02	2,55		
Z-CH=CH-n.Bu	30,6	200	0,84	1,78		0,48
Z-C(Me)=CH-S-i.Bu	30,2	200	0,86	1,89		0,44
Z-C(Me)=CH-S-t.Bu	35,8	200	0,84	1,78		0,41
Z-C(Me)=CH-S-Ph	35,6	200	0,82	1,75		0,47
Z-C(SPh)=CH-Me	30,2	200	0,79	1,90		0,42
DTPZn	42,5	200	0,61	1,10		0,32
Les écarts observés sur l'huile de base sont faibles.						
Ils proviennent des erreurs expérimentales (faible contribution) mais surtout des différences dans les compositions des aciers des billes (lots différents)						
Nous avons adopté les mesures moyennes de J.L. PESCHIERA pour l'huile pure et le DTPZn et nous n'avons pas corrigé les autres mesures						

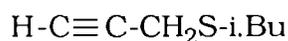
TABLEAU 6.2 : Comparaisons des propriétés EP et AU ; priorité aux mesures EP (ICU)					
Composé	ICU	AU [60 Kgf] AU [80 Kgf]			
Huile pure	19,7	2,20	2,33		
Z-C(Me)=CH-S-i.Bu	30,2	0,86	1,89		
Z-C(SPh)=CH-Me	30,2	0,79	1,90		
Z-CH=CH-n.Bu	30,6	0,84	1,78		
(n.BuO)3P	33,1	2,00	2,79		
Z-C(Me)=CH-S-Ph	35,6	0,82	1,75		
Z-C(Me)=CH-S-t.Bu	35,8	0,84	1,78		
(R'O)2-P(O)-O-P(O)(OR')2	40,8	0,96	1,96		
(R'O)2-P(S)-S-(CH2)3-OH	41,6	0,80	0,82		
DTPZn	43,2	0,73	1,18		
(i.PrO)3P	50,0	0,93	2,03		
(R'O)2-P(S)-S-S-P(S)(OR')2	54,2	0,61	2,24		
TABLEAU : Comparaisons des propriétés EP et AU ; priorité aux mesures AU sous 60Kgf					
Composé	ICU	AU [60 Kgf] AU [80 Kgf]			
Huile pure	19,7	2,20	2,33		
(n.BuO)3P	33,1	2,00	2,79		
(R'O)2-P(O)-O-P(O)(OR')2	40,8	0,96	1,96		
(i.PrO)3P	50,0	0,93	2,03		
Z-C(Me)=CH-S-i.Bu	30,2	0,86	1,89		
Z-CH=CH-n.Bu	30,6	0,84	1,78		
Z-C(Me)=CH-S-t.Bu	35,8	0,84	1,78		
Z-C(Me)=CH-S-Ph	35,6	0,82	1,75		
(R'O)2-P(S)-S-(CH2)3-OH	41,6	0,80	0,82		
Z-C(SPh)=CH-Me	30,2	0,79	1,90		
DTPZn	43,2	0,73	1,18		
(R'O)2-P(S)-S-S-P(S)(OR')2	54,2	0,61	2,24		
TABLEAU : Comparaisons des propriétés EP et AU ; priorité aux mesures AU sous 80Kgf					
Composé	ICU	AU [60 Kgf] AU [80 Kgf]			
(n.BuO)3P	33,1	2,00	2,79		
Huile pure	19,7	2,20	2,33		
(R'O)2-P(S)-S-S-P(S)(OR')2	54,2	0,61	2,24		
(i.PrO)3P	50,0	0,93	2,03		
(R'O)2-P(O)-O-P(O)(OR')2	40,8	0,96	1,96		
Z-C(SPh)=CH-Me	30,2	0,79	1,90		
Z-C(Me)=CH-S-i.Bu	30,2	0,86	1,89		
Z-CH=CH-n.Bu	30,6	0,84	1,78		
Z-C(Me)=CH-S-t.Bu	35,8	0,84	1,78		
Z-C(Me)=CH-S-Ph	35,6	0,82	1,75		
DTPZn	43,2	0,73	1,18		
(R'O)2-P(S)-S-(CH2)3-OH	41,6	0,80	0,82		

ANNEXE 2

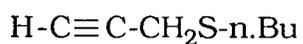
RECAPITULATIF DES MOLECULES SYNTHETISEES



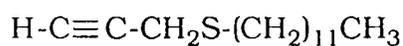
1



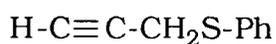
2



3



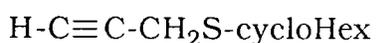
4



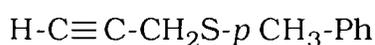
5



6



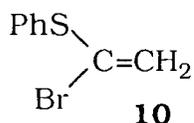
7



8



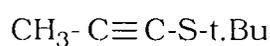
9



10



11



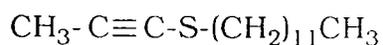
12



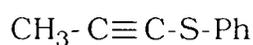
13



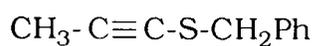
14



15



16



17



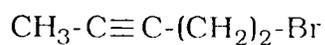
18



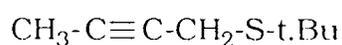
19



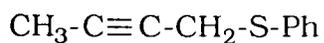
20



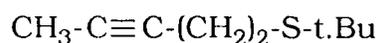
21



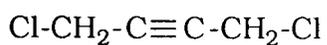
22



23



24



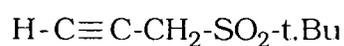
25



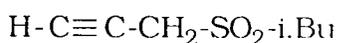
26



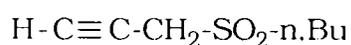
27



28



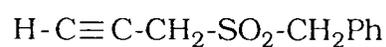
29



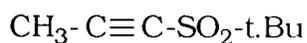
30



31



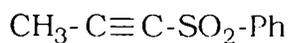
32



33



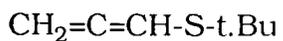
34



35



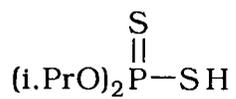
36



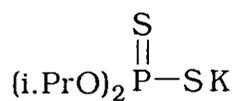
37



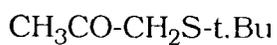
38



39



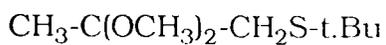
40



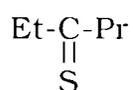
41



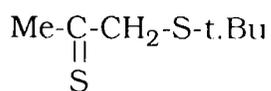
42



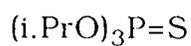
43



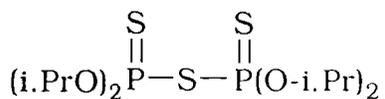
44



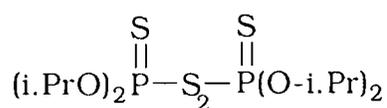
45



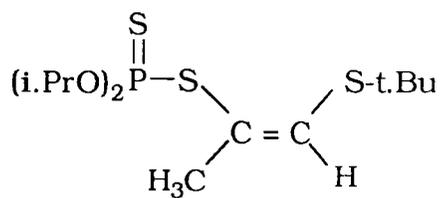
46



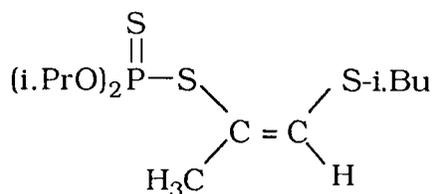
47



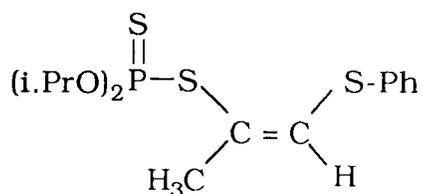
48



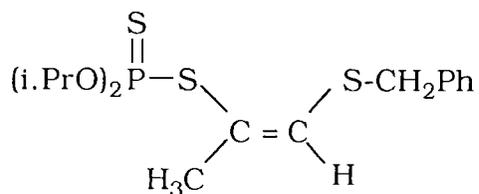
172



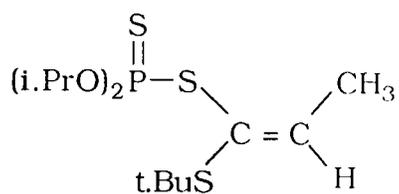
176



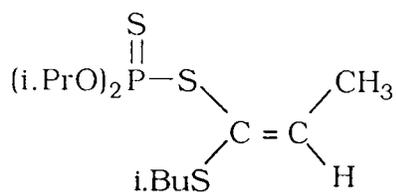
180



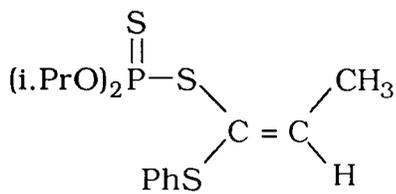
178



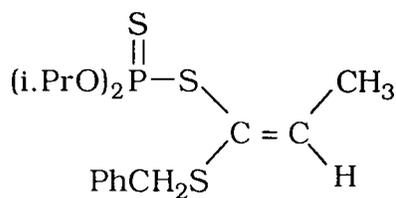
124



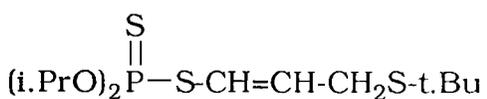
102



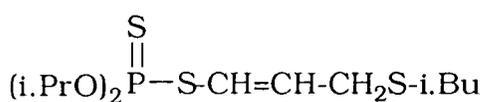
181



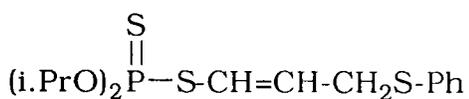
175



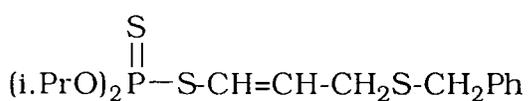
192



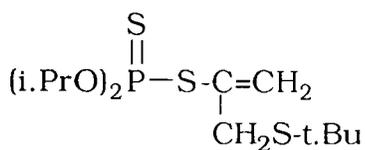
253



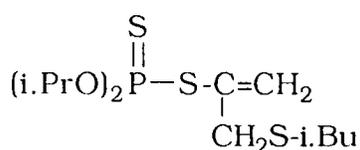
265



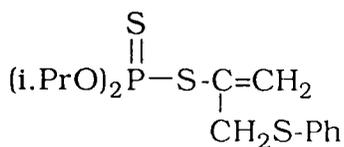
256



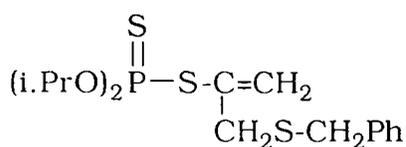
266



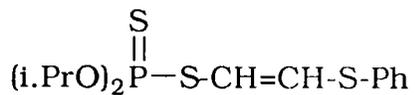
270



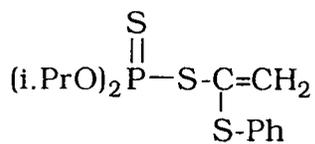
171



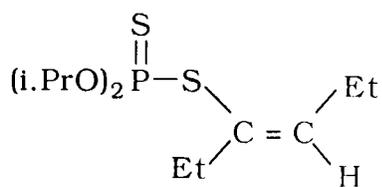
324



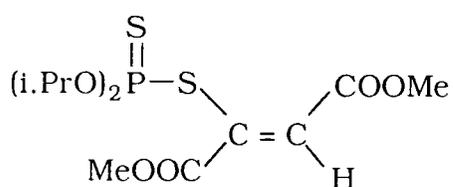
353



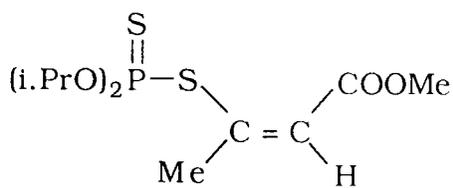
501



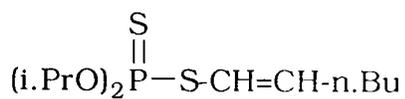
205



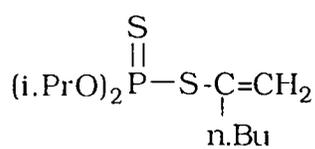
199



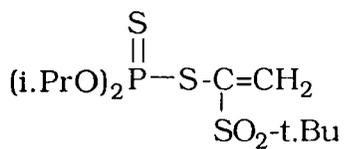
316



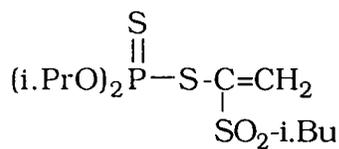
231



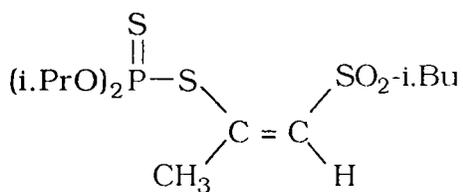
151



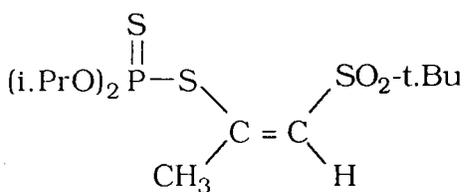
152



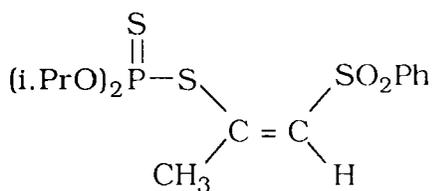
505



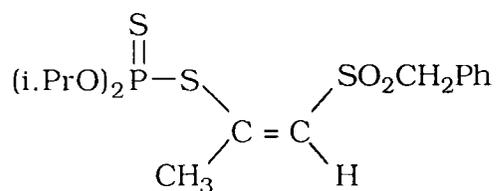
154



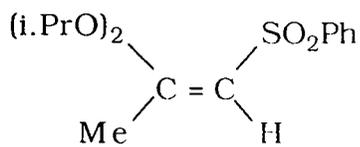
508



509



510



347

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1- F.G. ROUNDS
Asle. Trans. **18**, 79 (1989)
- 2- P.A. WILLERMET, L.A. MAHONEY, C.M. BISHOP
Asle. Trans. **23**, 217 (1980)
- 3- P.A. WILLERMET, L.A. MAHONEY, C.M. BISHOP
Asle. Trans. **23**, 215 (1986)
- 4- J.M. PALACIOS
Wear **114**, 41 (1987)
- 5- F.T. BARCROFT, D. PARK
Wear **108**, 213 (1986)
- 6- A. CAMERON
Proc. Inst. Mech. Eng., 355 (1987)
- 7- A. MOLINA
Asle. Trans. **30**, 479 (1987)
- 8- F.T. BARCROFF, R.J. BIRD, J.F. HUTTON, D. PARK
Wear **77**, 355 (1982)
- 9- T. TABEAUD
Rapport de stage (Novembre 1986) n° 34 752 I.F.P.
- 10- A.I. POPENOV, M.R. MAVLYUROV, A.I. SPIVAK, G.V. KONEVESEV,
Z.M. SHAKHAMAIEV, R.A. ISMAKOV, R.A. MULYUKOV
URSS SU 1, 177, 339 (1985) ; CA : **104** : 53 420 j
- 11- A.M. KULIEV, M.A. KULIEVA, M.R. SAFAROVA, SH.M. SHIKALIEV
Zh. Prikl. Khim. (Leningrad) **57**, 2 564 (1984)
- 12- H.J. MATHIEU, D. ZANDOLT, R. SCHUMACHER
Wear **110**, 61 (1986)
- 13- G. VAN DER WAAL
J. Synth. Lubr. **4**, 267 (1987)
- 14- R. DUMON
"Le phosphore et les composés phosphorés, propriétés et utilisations"
(1980)
- 15- H. YAMASHITA, N. MATSUMOTO, T. OTSUBO, H. OCHI, T. MAEKAWA
Anal. sci. **8**, Iss 2, 251 (1992)

- 16- E. SCHMIDT, C. BEERMANN
Ger. Offen. 2, 052, 569 (1972) ; CA : **77** : 75 738 v
- 17- H.J. KLEINER
Can. 1, 053, 690 (1979) ; CA : **91** : 157 898 a
- 18- W.N. ALDRIGE, A.N. DAVISON
Biochem. J. **51**, 62 (1952)
- 19- T.R. FUKUTU, R.L. METCALF
J.Agr. Food. Chem **4**, 930 (1956)
- 20- U.E. BRADY JR, B.N. ARTHUR
J. Ecom. Entomol **56**, 477 (1953)
- 21- T.R. FUKUTU
Ann. Rev. Entomol **6**, 313 (1961)
- 22- M.I. KABACHNIK
Pharmacological Rev. **22**, 355 (1970)
- 23- A.DARLINGTON., D. PARTUS, S. RATTTS
Toxicology and Applied Pharmacology **18**, 542 (1971)
- 24- M.I. KABACHNIK
USP. Khim. , 1 050 (1970)
- 25- P. BRACHA, R.D. O'BRIEN
Biochem., **7**, 1 545 (1968)
- 26- P. BRACHA, R.D. O'BRIEN
Biochem., **9**, 741 (1970)
- 27- P. BRACHA, R.D. O'BRIEN
Biochem., **7**, 1 555 (1970)
- 28- O'BRIEN
"Insecticides action and metabolism", Academic press N.Y, London
(1967)
- 29- R.S SCHNADER
"Die entwicklung neuer insektizider phosphorsaüreeester", 3, Auflage,
Verlag Chemie Weiheim (1963)
- 30- TOY, Mc DONALD
US 2, 715, 136 ; CA : **50** : 5 724 c (1956)
- 31- a- J.T. CASSADAY
US 2, 578, 652 ; CA : **46** : 6 139 (1952)

b- O. JOHNSON, N. KROG and J.L. POLAND
Chemical week 118 (1963)

- 32- Y. KADO
US 3, 274, 051; CA : **65** : 19 248 e (1966)
- 33- H. TOLKMITH, H.O. SENKBEIL
Science **155**, 85 (1967)
- 34- L.W. FRANCHER, C.L. DEWALD
US 3, 205, 253 (1965) ; CA : **64** : 2 015 c
- 35- T. LAEDRAM, J.L. WADE
US 3, 133, 859 (1964) ; CA : **61** : 6 313 d
- 36- I.H. LEOPOLD, P. GOLD, M. GOLD
Arch. Ophtamol 363 (1967)
- 37- H.R. SNYDER Jr.
Brevet belge 630, 616 (1963) ; CA : **60** : 14 474 f
- 38- W.M. HANNEMAN, R.S. PORTER
J. Org. Chem. **29**, 2 996 (1964)
- 39- E.S. GOULG
"Mechanism and structure in org.chem." Henry HOLT, N.Y. (1959)
- 40- J.J. DICKERT Jr, C.N. ROWE
J. Org. Chem. **32**, 647 (1967)
- 41- S. PLAZA
Asle. Trans. **30**, 233 (1987)
- 42- F. ROUNDS
Asle. Trans. **28**, 475 (1985)
- 43- H. SPEDDING, R.C. WATKINS
Tribol. Int. **15**, 9 (1982)
- 44- R.C. COY, R.B. JONES
Asle. Trans. **24**, 77 (1981)
- 45- G. NORMAN, W.M. LESUER, D. MASTIN
J. Am. Chem. Soc. **74**, 161 (1952)
- 46- M.G.B. DREW, M. HASAN, R.J. HOBSON, D.A. RICE
J. Chem. Soc. Dalton Trans, 1 161 (1986)
- 47- W.R. DIVELEY, A.H. HAUBEIN, A.D. LOHR and P.B. MOSELEY.
J. Am. Chem. Soc. **81**, 139 (1959)
- 48- L. ELCI
Anal. Letters **26**, Iss 12, 2 667 (1993)
- 49- J. STRARY, K. KRATZER, L. LESETICKY, V. SVATA., T. URBSKA
J. rad. anal. and nucl. chem. art. **157**, Iss 2, 295 (1992)

- 50- G. BERKELHAMMER, S. DUBREUIL, R.W. YOUND.
J. Org. Chem. **26**, 2 281 (1961)
- 51- V.A. SHOKOL, V.V DOROSHENKO, G.I. DERKACH.
Zh. Obs. Khim. **40**, 8, 1 692 (1970)
- 52- R.J.W. CREMLYN
J. Am. Chem. Soc **17**, 2 475 (1964)
- 53- E.I. HOEGBERG, J.T. CASSADAY
J. Am. Chem. Soc **73**, 557 (1951)
- 54- H. BODOT, E. DIEUZEIDE, J. JULIEN
Bull. Soc. Ch. Fr. 1 086 (1960)
- 55- O. ABERKANE
Thèse de Doctorat de l'Université, Metz (1990)
- 56- D. ROBERT
Thèse de Doctorat de l'Université, Metz (1994)
- 57- R.L. MC CONNELL, H.W. COOYER
US 2, 849, 476 (1958) ; CA : **53** : 1 147 c
- 58- G.F. OTTMANN, H. HOOKS Jr
Angew. Chem. **78**, 748 (1966)
- 59- J.M. N DONG MEBAH
Thèse de Doctorat de l'Université, Metz (1992)
- 60- W.E. BACON, W.M. LESUER
J. Am. Chem. Soc **76**, 670 (1954)
- 61- A.A OSWALD, K GRIESBAUM, B.E. HUDSON Jr
J. Org. Chem. **28**, 1 262 (1963)
- 62- J.M. N DONG MEBAH, J.L. MIELOSZYNSKI and D. PAQUER.
Phosphorus, Sulfur and Silicon **73**, 49 (1992)
- 63- M. CERF
Thèse de Doctorat de l'Université, Metz (1991)
- 64- M. CAMPS, J.P. MONTHEARD
C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Serc **283**, 5, 215 (1976)
- 65- A.G. EWANS, E.D. OWEN, B.D. PHILLIPS
J. Chem. Soc. 5 021 (1964)
- 66- T. MITSUDO, Y. HURY, Y. YAMAKAWA, Y. WATANABE
J. Org. Chem. **52**, 2 230 (1987)
- 67- H.H. WASSERMAN, P.S. WHARTON
J. Am. Chem. Soc. **82**, 661 (1960)

- 68- P.E. PETERSON, J.E. DUDDEY
J. Am. Chem. Soc. **85**, 2 865 (1963)
- 69- E. WINTERFELDT
Angew. Chem. Intern. Ed. **6**, 5, 423 (1967)
- 70- W.E. TRUCE, H.G. KLEIN, R.B. KRUSE
J. Am. Chem. Soc. **83**, 4 636 (1961)
- 71- C.J.M. STIRLING
J. Chem. Soc. 5 856 (1964)
- 72- H.A. SELLING
Tetrahedron **31**, 2 387 (1975)
- 73- Y.TAKIKAWA, K.SHIMADA, H. MATSUMOTO, H. TANABE, S. TAKIZAWA
Chem. Lett. **9**, 1 351 (1983)
- 74- W.E. TRUCE, G.J.W. TICHENOR
J. Org. Chem. **37**, **15**, 2 391 (1972)
- 75- S. PATAI
"The chemistry of the carbon-carbon triple bond". J. WILEY N.Y.
(1978). J.I. DICKSTEIN, S.I. MILLER : "Nucleophilic attacks on
acetylene"
- 76- M.L. PETROV, A.A. PETROV
Zh. Obshch. Khim. **43**, 691 (1973)
- 77- V.I. LABA, A.V. SVIRIDOVA, A.A. KRON, V.N. DUDNIKOVA, E.N.
PRILEZHAEVA
Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. 2874 (1974)
- 78- I.F. LUTSENKO, M.V. PROSKURNINA, N.B. KARLSTEDT
Phosphorus **3**, 55 (1973)
- 79- K. HAYAKAWA, Y. KAMIKAWAJI, A. WAKITA, K. KANEMATSU
J. Org. Chem. **49**, 1 985 (1984)
- 80- R.W. STROZIER, P. CARAMELLA, K.N. HOUK
J. Am. Chem. Soc. **101**, 5, 1 340 (1979)
- 81- E.N. PRILEZHAEVA, N.P. PETUKHOVA, L.I. SHMONINA,
I.A. D'YAKONOVA
Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. 956 (1972)
- 82- R. MANTIONE, H. NORMANT
Bull. Soc. Ch. Fr. 2 261 (1973)
- 83- H. BADER
J. Chem. Soc. 116 (1956)

- 84- F.W. STACEY, J.F. HARRIS
Org. Reactions **13**, 150 (1963)
- 85- K. GRIESBAUM
Angew. Chem. Intern. Ed. **9**, 4, 273 (1970)
- 86- S. NAKATANI, J. YOSHIDA, S. ISOE
J. Chem. Soc., Chem. Com. **12**, 880 (1992)
- 87- A.T. BLOMQUIST, J.WOLINSKY
J. Org. Chem. **23**, 551 (1958)
- 88- A.N. PUDOVIK, O.S. SHULYNDINA
Zh. Obstich. Khim. **44**, 1, 221 (1974)
- 89- N.I. ZEMLYANSKII, Yu.I. MEL'NIK, V.V. TURKEVICH
Zh. Obstich. Khim. **42**, 6, 1269 (1972)
- 90- A.A. OSWALD
US 3, 681, 219 (1972) ; CA : **77** : 100 769 r
- 91- J.W. BAKER
US 3, 067, 232 (1962)
- 92- L. BRANDSMA
"Preparative acetylenic chemistry". 2ème édition. Elsevier (1988)
- 93- E. REIDS
"Organic Chemistry of bivalent sulfur". Chemical publishing Co, N.Y.,
vol 1, 118 (1958)
- 94- a- E.V. DEHMLow, S.S. DEHMLow
"Phase Transfert Catalysis. Monographs in Modern Chemistry" vol 11,
Verlag Chemie (1980)
- b- P. CAUBERE
"Le transfert de phase et son utilisation en chimie organique".
Masson (1982)
- 95- W.H. MUELLER, P.E. BUTLER
J. Am. Chem. Soc. **90**, 8, 2 075 (1968)
- 96- G. POURCELOT, P. CADIOT
Bull. Soc. Ch. Fr. 3 025 (1966)
- 97- D.L. COFFEN
Org. Synth. vol 72, 252 (1993)
- 98- G. POURCELOT, P. CADIOT
Bull. Soc. Ch. Fr. 3 016 (1966)
- 99- L. BRANDSMA, H.E. WIJERS, J.F. ARENS
Rec. Trav. Ch. Pays-Bas **82**, 1 040 (1963)

- 100- J. GRIMALDI, M. BERTRAND
Bull. Soc. Ch. Fr. 4 316 (1971)
- 101- W.R. KIRNER, W. WINDUS
Org. Synth. Coll. vol 2, 136 (1943)
- 102- a- R.P. GREENHALGH
Synlett 235 (1992)
- b- M. TROST, D.P. CURRAN
Tetrahedron Letters **22**, 14, 1 287 (1981)
- 103- S. BRAVERMAN, H. MECHOULAM
Tetrahedron **30**, 3 883 (1974)
- 104- T. SASAKI, S. EGUCHI, T. OGAWA
J. Org. Chem. **39**, 13, 1 927 (1974)
- 105- J. MARCH
"Advanced organic chemistry Reactions, Mechanisms and Structure"
Fourth Edition. J. WILEY 735-878 (1992)
- 106- L. CARIUS
Ann. **119**, 189 (1861)
- 107- T.W. MARTIN, G.R. NORMAN, E.A. WEILMUNSTER
J. Am. Chem. Soc. **67**, 1 662 (1945)
- 108- W.E. BACON, W.M. LESUER
J. Am. Chem. Soc. **76**, 670 (1954)
- 109- L. ALMASI
"Les composés thiophosphor-organiques". Masson (1976)
- 110- T.H. HANDLEY
Talanta **12**, 893 (1965)
- 111- Ph. COPPENS, C.H. Mac GILLAVRY, S.G. HOVENKAMP, H. DOUWES
Acta. Cryst. **15**, 765 (1962)
- 112- S.L. LAWTON, G.T. KOKOTAILO
Inorg. Chem. **8**, 2 410 (1962)
- 113- P. DANIELS, C. BAUER
J. Chem. Educ. **35**, 444 (1958)
- 114- A. DEYOUNG, G. EHRLICH, H. BERLINER
J. Am. Chem. Soc. **99**, 290 (1977)
- 115- O. JORDAN, P. KREBS
J. Am. Chem. Soc. **104**, 7 414 (1982)

- 116- A.J. BRIDGES, J.W. FISCHER
J. Org. Chem. **49**, 2 954 (1984)
- 117- M.S. KHARASCH, C.F. FUCHS
J. Org. Chem. **97** (1948)
- 118- N.H. KOENIG, D. SWERN
J. Am. Chem. Soc **79**, 4 235 (1957)
- 119- H. KUNIYASU, A. OGAWA, K.I. SATO, I. RYU, N. SONODA
Tetrahedron Letters **33**, 38, 5 525 (1992)
- 120- H. KUNIYASU, A. OGAWA, K.I. SATO, I. RYU, N. KAMBE, N. SONODA
J. Am. Chem. Soc. **114**, 5 902 (1992)
- 121- O. BJORLO, H.D. VERKRUIJSSE, L. BRANDSMA
Synt. Comm. **22**, 11, 1 563 (1992)
- 122- a- D. BIRCH, J. WALKER
Tetrahedron Letters 1 935 (1967)
- b- M. BARBIER, P. LAMY-PITARA, V. MARCECOT, B. BOITIAUX,
D. COSYNS, O. VERNA
Adv. Catal. **37**, 279 (1990)
- 123- a- R. BENN, H. GUNTHER
"Modern Pulse Methods in High-Resolution NMR Spectroscopie"
Angew. Chem. Intern. Ed. **22**, 350 (1983)
- b- H. KESSLER, M. GEHRKE, C. GRIESINGER
"Two-Dimensional NMR Spectroscopie"
Angew. Chem. Intern. Ed. **27**, 447 (1988)
- 124- A.E. DEROME
"Modern NMR Techniques for Chemical Research". 2ème édition
Pergamon Press Editor (1988)
- 125- E. PRETSCH, T. CLERC, J. SEIBL, W. SIMON
"Spectra data for structure determination of organic compounds".
Springer-Verlag Ed. (1983)
- 126- Le laboratoire a mis au point une méthode de calcul nommée "méthode PS" qui permet une grande précision pour les composés soufrés et/ou phosphosoufrés. Les principales publications concernant cette méthode PS sont présentées ci-après :
- a- J.L. MIELOSZYNSKI, J.V. WEBER, M. SCHNEIDER, D. PAQUER, M. BORN, G. PARC
Sulfur Letters **8**, 27 (1988)
- b- J.L. MIELOSZYNSKI, O. ABERKANE, M. SCHNEIDER, D. PAQUER, M. BORN, G. PARC
Sulfur Letters **8**, 31 (1988)

- c- J.L. MIELOSZYNSKI, O. ABERKANE, M. SCHNEIDER, D. PAQUER,
M. BORN, G. PARC
Sulfur Letters **8**, 115 (1988)
- d- J.M. POIRIER, C. VOLTERO, J.L. MIELOSZYNSKI, O. ABERKANE,
M. SCHNEIDER, D. PAQUER, Y. LABAT
Sulfur Letters **9**, 169 (1989)
- e- M. SCHNEIDER, J.L. MIELOSZYNSKI, O. ABERKANE, D. PAQUER,
J.M. POIRIER, C. VOLTERO, Y. LABAT
Sulfur Letters **9**, 175 (1989)
- f- M. SCHNEIDER, J.L. MIELOSZYNSKI, Y. FORT, D. PAQUER
Sulfur Letters **14**, 175 (1992)
- 127- P. LONGEVIALLE
"Spectrométrie de masse des substances organiques". Masson
(1981)
- 128- D. PAQUER
Int. J. Sulfur Chemistry **7**, 269 (1972)
- 129- G.R. DUTTON, C.R. NOLLER
Org. Syntheses Coll. vol 2, 109 (1943)
- 130- D. PAQUER
Int. J. Sulfur Chemistry **8**, 173 (1973)
- 131- V. DODIN-CARNOT, J.L. MIELOSZYNSKI, D. PAQUER
Sulfur Letters (1994), acceptée par le comité de lecture
- 132- a- R. MAYER, H. BERTHOLD
Chem. Ber. **96**, 3 096 (1963)
- b- A.M. LE NOCHER
Thèse Université de Caen (1992)
- 133- Nous tenons à remercier le Laboratoire dirigé par S. MASSON
(URA N°480) pour cette collaboration
- 134- D. PAQUER, L. MORIN, M. VAZEUX, C.G. ANDRIEU
Recueil **100**, 36 (1981)
- 135- D. PAQUER, L. MORIN, M. VAZEUX, C.G. ANDRIEU
Recueil **100**, 52 (1981)
- 136- a- D. ROBERT, M. CURCI, M. SCHNEIDER, J. GEORGES,
S. ES SEDDIKI, J.L. MIELOSZYNSKI, D. PAQUER
Phosphorus, Sulfur and Silicon (1994), sous presse
- b- D. ROBERT, M. BORN, J.L. MIELOSZYNSKI, D. PAQUER
Phosphorus, Sulfur and Silicon (1994), sous presse

- 137- a- G. SCHRADER, W. LORENZ, R. MULHLMANN
Angew. Chem. 1 961 (1958)
- b- J.H. BARTLETT, H.W. RUDEL, R. PARK, E.B. CYDERS
US 295 358 (1952) ; CA : **46** : 1 759 c (1952)
- 138- B. STEPHAN
DEA Metz (1995)
- 139- Toutes les références du LCO. Les premiers travaux sont :
J.L. MIELOSZYNSKI, J.V. WEBER, M. SCHNEIDER, D. PAQUER, M.
BORN, G. PARC
Sulfur Letters **8**, 27 (1988)
- 140- VARIAN associates
NMR Spectra catalog (1962)
- 141- E. BREITMAIER, W. VOELTER
"Carbon-13 NMR Spectroscopy". VCH Editeur, Third completely
revised edition (1990)
- 142- a- J.L. PESCHEIRA
DEA Metz (1994)
- b- ref 56 et références citées par cet auteur
- c- ref 63 et références citées par cet auteur
- 143- "Test pour huiles lubrifiantes (propriétés EP)"
Norme ASTM D 2 782-82
- 144- "Essais de capacité de charge"
Méthode PEUGEOT RENAULT N°1048
- 145- "Evaluation des propriétés AU (Machine 4 billes), lubrifiants liquides"
Méthode PEUGEOT RENAULT N°1078
- 146- S. ES SEDDIKI
Thèse Université de Metz (1986)
- 147- V. DODIN, J.L. MIELOSZYNSKI, D. PAQUER
"Addition of dithiophosphoric acid to sulfurated alkynes or allenes"
16th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur
(ISCOCS) ; Merseburg, RFA (juillet 1994).