

Received: October 25, 1986; accepted: March 27, 1987

SYNTHESE ET REACTIVITE DU BROMO-2 (F-ETHYL-2 ETHYL THIO)-1,3 PROPANE

B. BERTAINA, E. ROUVIER, E. BOLLENS et A. CAMBON

Laboratoire de Chimie Organique du Fluor, U.E.R.-I.M.S.P., Université de Nice, Parc Valrose, 06034 Nice Cedex (France).

SUMMARY

In this paper we have reported the synthesis and reactivity of 2-bromo 1,3-di(2-F-ethyl ethyl thio) propane. New compounds, specially those resulting from removal of bromine in alcoholic or basic media, are unambiguously identified by mass spectrometry. Mechanisms requiring a thiiranium are discussed. For the first time such a F-alkyl substituted intermediate is involved.

RESUME

Dans ce travail, nous reportons la synthèse et la réactivité du bromo-2 di (F-éthyl-2 éthyl thio)-1,3 propane. Nous identifions par spectrométrie de masse les nouveaux produits obtenus, notamment ceux résultant du déplacement de l'atome de brome en milieu alcoolique ou basique. Des mécanismes invoquant un ion thiiranium sont discutés. Pour la première fois en série F-alkylée, un intermédiaire de ce type est mis en évidence.

INTRODUCTION

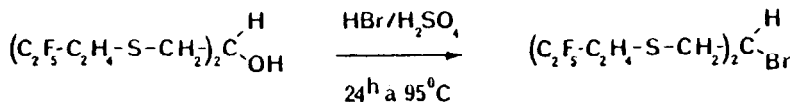
De nombreux tensioactifs F-alkylés à une queue hydrophobe ont été mis au point au laboratoire [1,2]. Certains ont pu être obtenus par réaction de substitution d'halogénures par un composé difonctionnel dissymétrique. Dans le but d'accéder aisément à des tensioactifs, ioniques ou non, à deux queues perfluoroalkylées, nous avons synthétisé le bromo-2 di (F-éthyl-2 éthyl thio)-1,3 propane, puis nous avons étudié sa réactivité.

Ce bromure s'est avéré extrêmement réactif; c'est pourquoi nous l'avons mis à réagir avec différents alcools, amines et thiols. Pour rendre compte des divers produits obtenus, nous avons envisagé un mécanisme où in-

tervient un ion thiiranium; un tel intermédiaire bien que déjà décrit dans la littérature en série hydrocarbonée [3-7], n'a à notre connaissance, jamais été proposé en série F-alkylée.

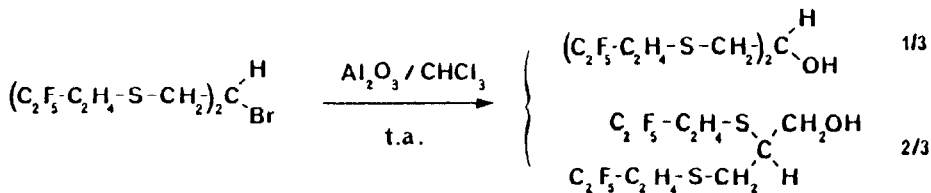
RESULTATS ET DISCUSSION

Le bromo-2 di(F-éthyl-2 éthyl thio)-1,3 propane est obtenu à partir de l'alcool correspondant par traitement avec l'acide bromhydrique [8,9] en milieu acide sulfurique :



L'alcool de départ : $(\text{C}_2\text{F}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{SCH}_2)_2\text{CHOH}$ est obtenu par condensation en milieu basique (EtONa) du F-éthyl-2 éthanethiol sur le dichloro-1,3 propanol-2 (Cf. Partie Expérimentale).

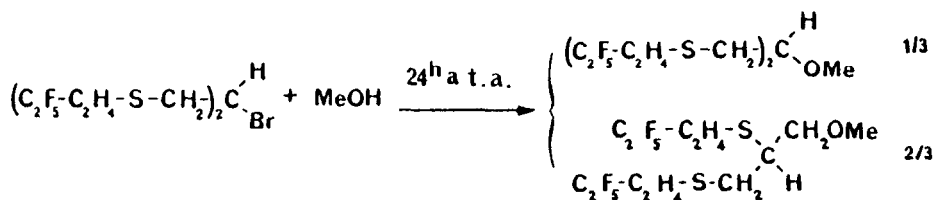
Lorsque nous avons voulu purifier le bromure par chromatographie sur colonne : alumine neutre/chloroforme, nous ne l'avons pas récupéré, mais nous avons obtenu un mélange de deux produits que nous avons identifiés comme étant deux alcools isomères de position, l'un étant le précurseur du bromure :



Cette transformation (Br \rightarrow OH) s'effectue grâce au faible pourcentage d'eau contenue dans l'alumine neutre*. Elle n'a pas lieu dans les mêmes conditions avec la silice neutre. Il semblerait donc que l'alumine catalyse la réaction. Lorsque nous avons dissout le bromure dans du méthanol (pour identification par spectrométrie de masse), après 24 heures à température ambiante, on observe la disparition totale du bromure et la formation de deux nouveaux composés que nous avons identifiés comme étant deux éthers méthyliques :

* Cf. Partie Expérimentale.

Compte-tenu des quantités (bromure-alumine), un pourcentage en eau de l'ordre de 0,1% suffit à induire la réaction d'échange.

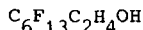


Ces observations nous ont amenés à étudier la labilité de l'atome de brome dans cette molécule.

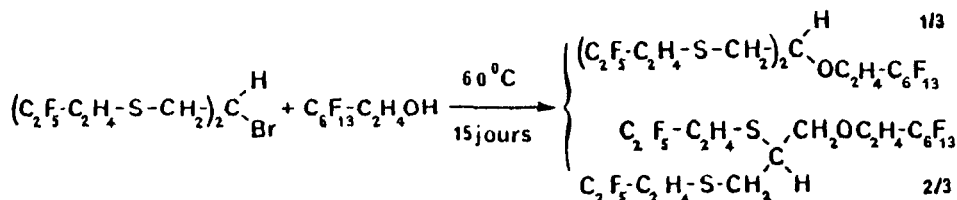
Dans ce but, nous l'avons mis à réagir, d'abord avec divers alcools, puis avec des amines et des thiolates.

a) Réaction avec les alcools :

Dans le cas des alcools, les résultats sont équivalents à ceux obtenus avec le méthanol, nous pensons généraliser cette réaction avec les alcools F-alkylés, de manière à introduire une troisième chaîne F-alkylée dans la molécule ou avec des alcools fonctionnels dissymétriques du type $\text{OH-(CH}_2)_n\text{-X}$ ($\text{X}=\text{N(CH}_3)_2, \text{CO}_2\text{H, CO}_2\text{R, etc...}$), afin de créer la tête hydrophile des molécules tensioactives.

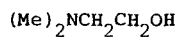


En présence du F-hexyl-2 éthanol, la substitution de l'atome de brome est beaucoup moins aisée qu'avec le méthanol. En effet, aucun échange ne se produit à température ambiante, la transformation en un mélange de deux éthers, isomères de position, nécessite une température de 60°C et il reste encore 20% de bromure au bout de quinze jours.*

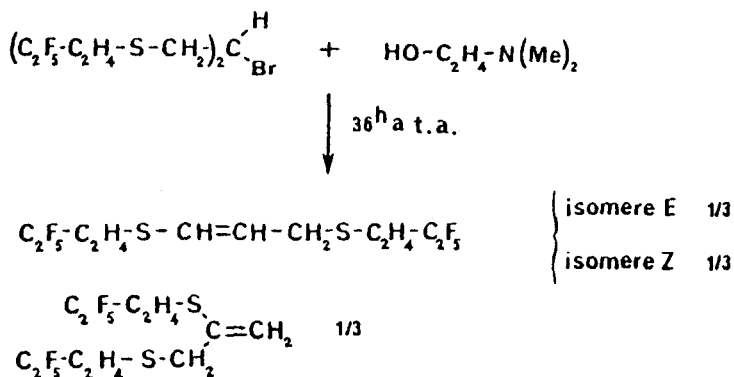


* Avec l'éthanol, la substitution s'effectue à température ambiante, mais beaucoup plus lentement qu'avec le méthanol; 48 heures sont nécessaires pour la disparition complète du dérivé bromé. La cinétique serait fonction du pouvoir ionisant du solvant: méthanol > éthanol > F-hexyl éthanol.

Il est à noter que dans chacun des cas préalablement décrits, le mélange est constitué par environ 1/3 d'éther résultant de la simple substitution de l'atome de brome et 2/3 d'éther transposé.



Nous avons choisi cet alcool pensant que les éthers obtenus seraient de bons précurseurs de tensioactifs ioniques (notamment après quaternisation de l'atome d'azote) mais les produits d'élimination ont été récupérés:



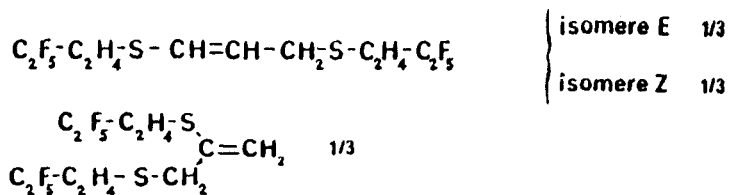
La basicité de l'amine suffit à favoriser la réaction d'élimination par rapport à la substitution.

b) Avec les amines et les thiolates

Poursuivant notre objectif concernant la substitution du brome par d'autres fonctions, nous avons mis à réagir ce composé avec des amines et des thiols F-alkylés.

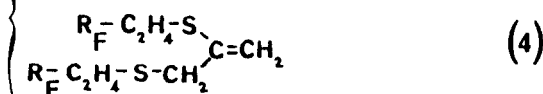
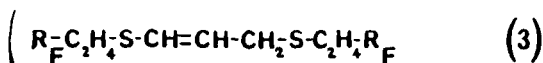
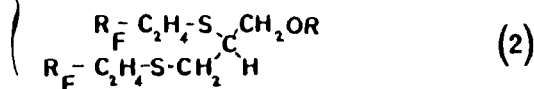
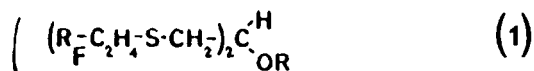
Des essais effectués avec la diéthylamine et le thiolate $\text{R}_\text{F}\text{C}_2\text{H}_4\text{S}^-\text{Na}^+$ ont également conduit à un mélange de deux alcènes isomères de position.

Ce mélange est toujours constitué de trois produits en quantités égales :



c) Conclusion

L'étude de la réactivité du bromure a conduit à quatre types de structures ($R_F = C_2F_5$) :



DETERMINATION DE LA STRUCTURE DES PRODUITS OBTENUS

a) Mécanisme

Afin d'expliquer la formation des divers produits, nous avons envisagé un mécanisme faisant intervenir un ion thiiranium, comme cela a été décrit dans la littérature [3-7], pour les homologues hydrocarbonés.

En effet, pour rendre compte du réarrangement qui a lieu lorsque l'on met en présence un sulfoxyde avec de l'anhydride acétique, MORIN [10,11] envisage le passage par un anhydride sulfénique suivi par la formation de l'ion sulfonium ou thiiranium. Ce dernier conduit aux produits obtenus par attaque de l'ion acétate sur le site primaire ou tertiaire.

Plus récemment, BLAND et STAMMER [12] ont envisagé la formation d'un tel ion par réarrangement d'un ion bromonium pour rendre compte du produit obtenu lors de la bromation de l'allyl méthyl sulfure.

L'intervention d'un tel intermédiaire permet d'expliquer les quatre types de structures obtenues à partir des bromo-2 di(F-éthyl-2 éthyl thio)-1,3 propanes comme le montrent les figures 1 et 2.

L'ion thiiranium, en présence d'eau ou d'alcools ($MeOH$, $C_6F_{13}C_2H_4OH$) conduit majoritairement à l'alcool ou aux éthers résultant de l'attaque du doublet de l'oxygène sur l'atome de carbone le moins encombré (Cf. Figure 1 -

Voie a). Le produit majoritaire résulte de l'attaque de ce même doublet sur le carbone le plus encombré (Voie b). Nous avons rejeté un mécanisme passant par un carbocation secondaire, car pour expliquer l'obtention du produit (2), il aurait fallu envisager le réarrangement d'un carbocation secondaire en un carbocation primaire (processus non favorable).

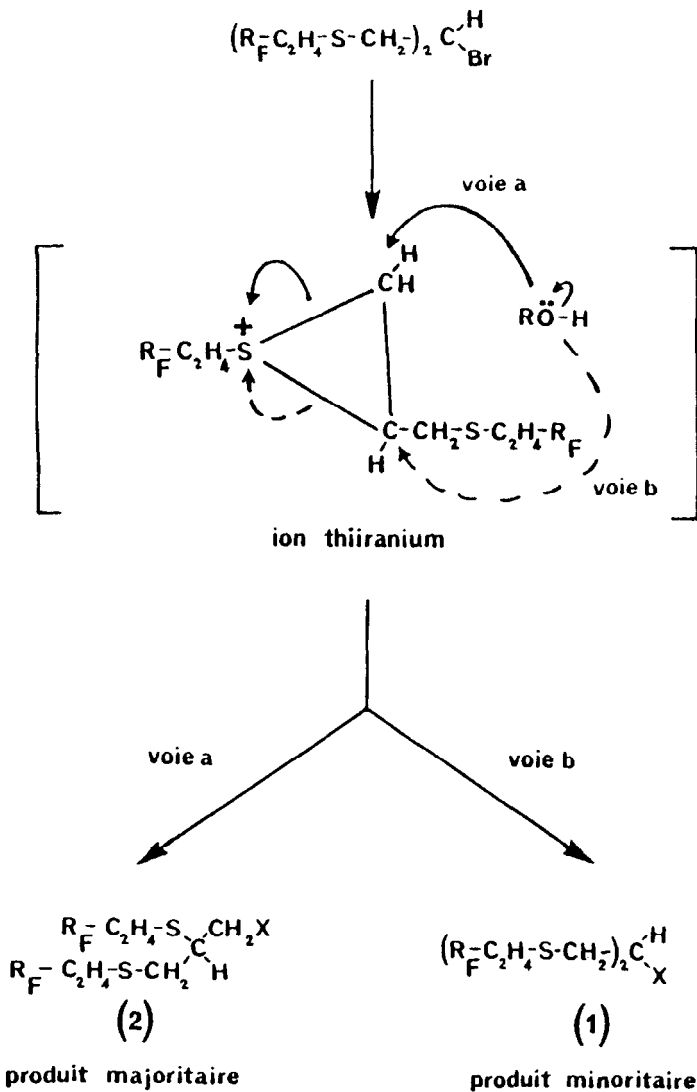


Fig. 1. Mécanisme envisagé pour les réactions de substitution ($\text{R}_F = \text{C}_2\text{F}_5$).

L'ion thiiranium, en milieu basique B: , HOCH₂CH₂N(Me)₂, HNEt₂, C₄F₉C₂H₄S⁻ conduit majoritairement à l'alcène résultant de l'attaque, par la base, d'un proton situé sur le carbone le moins encombré (C porteur de 2H) (Cf. Figure 2 - Voie c). Le produit minoritaire résulte de l'arrachement d'un proton sur un carbone trisubstitué (Voie d). Un mécanisme faisant intervenir un cycle plan à trois chaînons permet de rendre compte également de la formation d'environ 50% d'isomère E et 50% d'isomère Z pour le composé (3).

Une étude des composés obtenus grâce au couplage chromatographique phase gazeuse-spectrométrie de masse confirme la formation des divers isomères de position engendrés par un intermédiaire thiiranium :

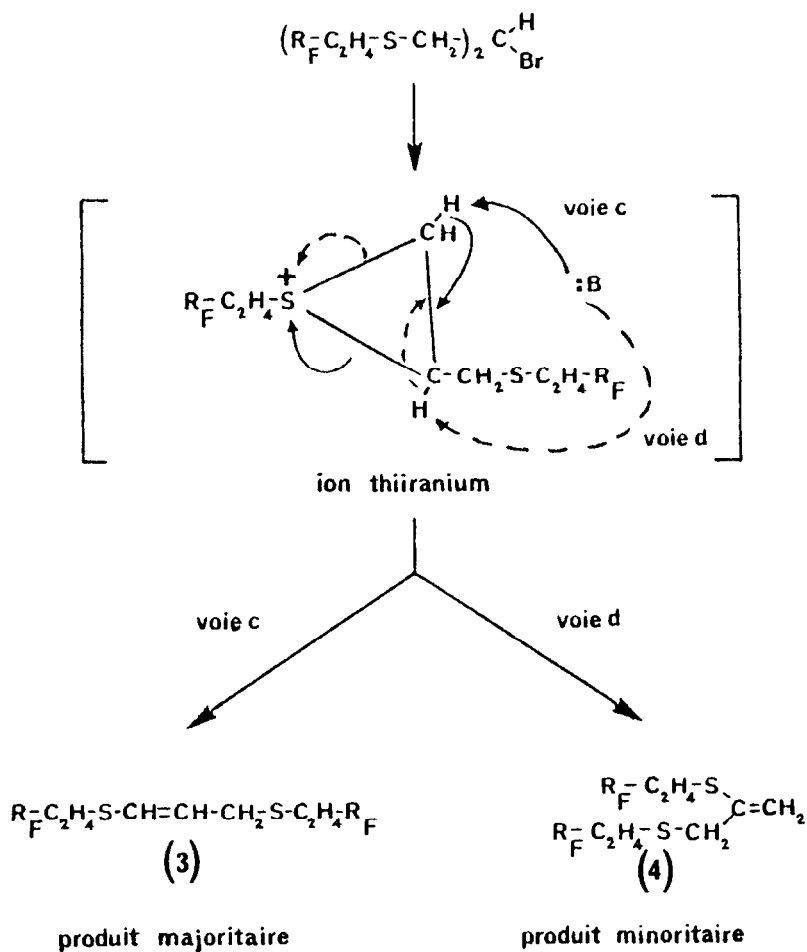


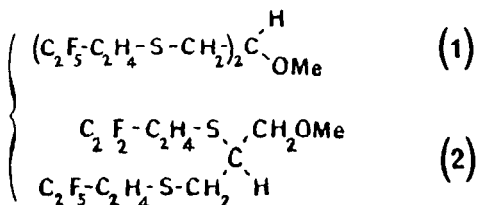
Fig. 2. Mécanisme envisagé pour les réactions d'élimination ($R_F=C_2F_5$).

b) Spectrométrie de masse des composés obtenus

Elle nous a permis d'affecter une structure à chaque isomère.

α) Structures de type (1) et (2)

Tous les couples (1) et (2) présentent des mécanismes de fragmentation identiques. Nous allons prendre à titre d'exemple le cas des éthers méthyliques.



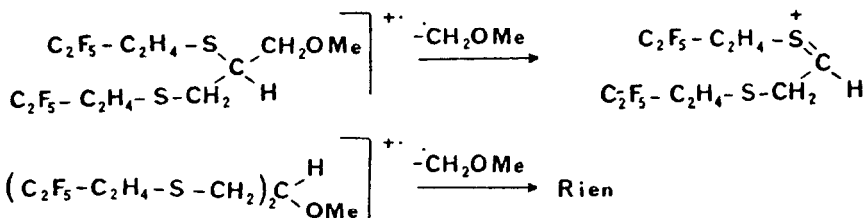
Ces deux composés ont la même masse moléculaire ($M^+ = 430$) et la plupart des fragments sont similaires.

Les spectres de masse de ces composés sont caractérisés par des ruptures simples α ou β avec des cyclisations sur l'atome de soufre porteur de la charge positive. Les mêmes ruptures se produisent pour (1) et (2).

Les ruptures α correspondent aux pertes de $\text{C}_2\text{F}_5\text{C}_2\text{H}_4^+$ et $\text{C}_2\text{F}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{S}^+$: elles conduisent aux ions m/z 283 et 251.

Les ruptures β correspondent aux pertes de : $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2^+$ (m/z 297), $\text{C}_2\text{F}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{SCH}_2^+$ (m/z 237, pic de base des dérivés (1)), 30 à 40% des composés (2)), $\text{C}_2\text{F}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_3\text{OMe}^+$ (m/z 193) et MeO^+ (m/z 399).

Ces ruptures simples conduisent à des fragments intermédiaires qui peuvent évoluer par élimination de divers radicaux pour conduire aux autres ions du spectre. La seule différence observée est une rupture simple β conduisant à l'ion m/z 385 (15%) pour les composés du type (2). Cet ion n'est pas observé dans la série (1). Il correspond à la perte de MeOCH_2^+ .



La présence de ce fragment nous permet de trancher entre les deux séries.

β) Structures de type (3) et (4) :

Le couplage chromatographie phase gazeuse-spectrométrie de masse* montre que le bromure, mis en milieu basique, évolue pour donner trois composés. Tous les trois ont la même masse moléculaire ($M^+=398$); on peut penser qu'il s'agit de trois isomères. Par rapport à la masse moléculaire du bromure ($M^+=478-480$), il y a une perte de HBr, ces composés sont donc trois alcènes deux ont la même fragmentation, ce sont des stéréoisomères (Z et E). Le mélange est donc constitué de deux types d'alcènes, l'un existant sous forme Z et E.

Les deux spectres quasi-identiques de la série (3) présentent des ruptures en α et β avec des cyclisations sur l'atome de soufre porteur de la charge positive. Les ruptures sont du même type que celles obtenues pour les produits (1) et (2), c'est-à-dire, perte de $C_2F_5C_2H_4^+$ (m/z 251), $C_2F_5C_2H_4S^+$ (m/z 219, pic de base) et $C_2F_5C_2H_4SCH_2^+$ (m/z 205). On note également la perte de $C_2F_5CH=CH^+$ (m/z 193) et de $C_2F_5C_2H_4SCH=CH-CH_2^+$ (m/z 179).

Par contre, le spectre du produit (4) est totalement différent; il présente essentiellement les fragments m/z 220 et m/z 74. Ces deux ions étant inexistantes pour les alcènes (3). La formation de ces fragments s'explique aisément par un réarrangement du type McLafferty dans le cas d'un alcène de structure (4).

La spectrométrie de masse confirme donc la formation de divers composés (1), (2), (3) et (4) envisagés par le mécanisme impliquant la formation intermédiaire d'un thiiranium.

Remarque : Le mélange d'alcènes étudié en spectrométrie de masse en solution méthanolique montre que l'alcène vinylique (4) réagit avec le méthanol pour conduire aux deux éthers méthyliques isomères préalablement identifiés : (1) et (2).

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres RMN 1H et ^{19}F ont été enregistrés sur Brücker Spectroscopin WH-90 DS ($^1H=80MHz$; $^{19}F=84,67MHz$). Les spectres IR ont été effectués sur un spectromètre Leitz-Wetzlar, modèle TTTG. Les spectres de masse ont été enregistrés sur un appareil Ribermag R10-10B couplé à la chromatographie en phase gazeuse. Les analyses élémentaires ont été effectuées par les Laboratoires d'analyses du CNRS à Lyon.

* L'échantillon est préparé sans solvant.

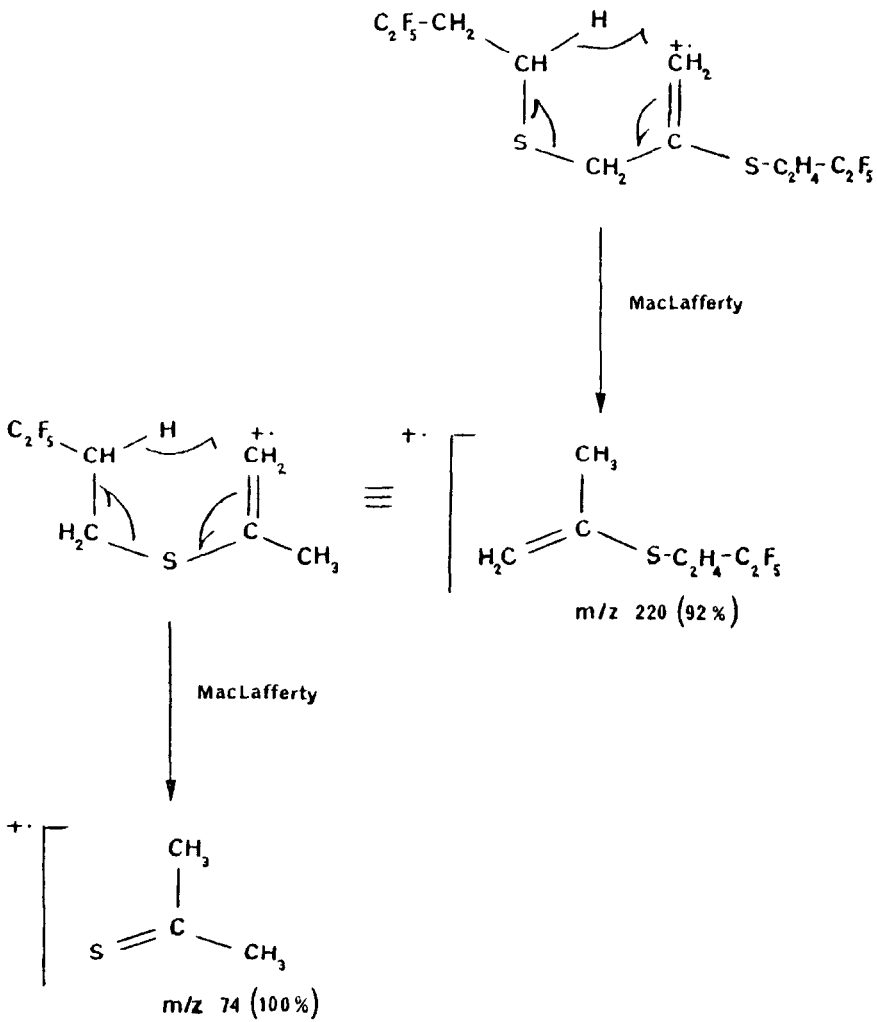


Fig. 3. Réarrangement de MacLafferty sur les alcènes de structure (4).

La pureté des produits a été contrôlée sur C.P.V.Girdel (séries 30 et 3000), colonne 1,3m inox SE 30 10% chromosorb WHMDS 80/100; colonne 1,5m inox 5% OV 17 Gas-Chrom. Q 80/100, colonne capillaire pyrex SE 30 30m Ø 0,30mm et colonne capillaire Carbowax 20M-25m (température injecteur = température détecteur = 250°C).

1) Synthèse du di(F-éthyl-2 éthyl thio)-1,3 propanol-2

Dans un ballon de 250 ml muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et placé sous atmosphère d'azote, on introduit 5,3 mmoles de sodium (1,2g). En refroidissant, on ajoute goutte à goutte 60 ml d'EtOH absolu. Après disparition du sodium, on additionne lentement et toujours à froid 52,5 mmoles de F-éthyl-2 éthanethiol (9,5 g), puis 26,3 mmoles de dichloro-1,3 propanol-2 (3g) dans 15 ml d'EtOH absolu. Dès le début de l'addition des premières gouttes, NaCl commence à précipiter. Le mélange est ensuite laissé 2h. à température ambiante avant d'être hydrolysé (environ 100 ml d'H₂O) et extrait avec environ 200 ml de forane 113. Après décantation, la phase organique est séchée sur Na₂SO₄, le solvant évaporé et le résidu distillé sous pression réduite R^t=91%, Eb110-112°C / 0,5mmHg.

IR (CCl₄)_v en cm⁻¹ : 3450 (O-H), 2850 (C-H), 1320-1100 (C-F)

R.M.N.¹H (CCl₄ + quelques gouttes d'acide trifluoroacétique, référence interne TMS) δ en ppm : 4,02 (qt, 1H, CHCO, ³J(H-H) = 7,5Hz), 3-1,95 (massif, 13H, (C₂F₅C₂H₄SCH₂)₂CHOH); R.M.N.¹⁹F (CDCl₃, référence interne CFCl₃) δ en ppm :

-86,0 (CF₃), - 118,8 (t, CF₂, ³J(F-H)=17,3Hz)

Microanalyse :

	C%	H%	F%	S%
calculé	31,72	3,39	45,63	15,40
trouvé	32,41	3,09	44,92	15,68

Spectrométrie de masse : M⁺=418(8%), m/z 269(25%), m/z 237(6%), m/z 223 (53%), m/z 219(100%), m/z 193(89%), m/z 119(2%), m/z 79(7%), m/z 77(17%), m/z 69(3%), m/z 47(20%).

2) Synthèse du bromo-2 di(F-éthyl-2 éthyl thio)-1,3 propane

Dans un ballon rodé surmonté d'un réfrigérant et muni d'un agitateur magnétique, on introduit 8,8 mmoles de di(F-éthyl-2 éthyl thio)-1,3 propanol-2 (3,7 g), 3 ml d'acide bromhydrique 48% et environ 0,7 ml d'acide sulfurique. Le mélange ainsi obtenu est chauffé sous agitation pendant 24h. à 90-95°C. Après refroidissement, il est lavé avec une solution aqueuse (10%) de bicarbonate de sodium, puis extrait au CHCl₃ ou CH₂Cl₂. La phase organique est séchée sur Na₂SO₄, filtrée, le solvant évaporé et l'huile obtenue purifiée par chromatographie sur colonne (SiO₂ neutre-éluant CCl₄).

IR (CCl₄)_v en cm⁻¹ : 2870 (C-H), 1350-1100 (C-F), 680 (C-Br);

R.M.N. ¹H (CCl₄, référence interne TMS) δ en ppm : 4,20 (qt, 1H, CHBr, ³J(H-H)=7,5Hz), 3,20 (d, 4H, (-SCH₂)₂CHBr, ³J(H-H) = 7,5Hz), 3,15-1,98 (massif, 8H, R_FC₂H₄S); R.M.N. ¹⁹F (CDCl₃, référence interne CFCl₃) δ en ppm : -85,9 (CF₃), -118,8 (t, ³J(F-H) = 17,2Hz).

Microanalyse :

	C%	H%	F%	S%	Br%
calculé	27,37	2,73	39,64	13,38	16,67
trouvé	28,31	2,58	39,56	13,55	15,98

3) Obtention du mélange d'alcools isomères

di (F-éthyl-2 éthyl thio)-1,3 propanol-2

di (F-éthyl-2 éthyl thio)-2,3 propanol-1

Lors d'un essai de purification du di (F-alkyl-2 éthyl thio)-1,3 bromo-2 propane (1g) par chromatographie sur colonne (Al₂O₃ neutre (40g) (éluant CHCl₃), on récupère le mélange d'alcools isomères (0,7g).

Ces composés n'ont pas été isolés; donc aucune étude spectroscopique n'a été réalisée à l'exception de la spectrométrie de masse.

4) Obtention du mélange d'éthers isomères

Les deux isomères n'ont pu être séparés, ni par distillation, ni par chromatographie sur colonne (Al₂O₃ neutre ou SiO₂ neutre).

a) Ethers méthyliques

di (F-éthyl-2 éthyl thio)-1,3 méthoxy-2 propane

di (F-éthyl-2 éthyl thio)-1,2 méthoxy-3 propane

Ils ont été obtenus lors de la préparation de l'échantillon pour la spectrométrie de masse.

5 mg de di (F-alkyl-2 éthyl thio)-1,3 bromo-2 propane en solution dans 1 ml de méthanol sont laissés 24h. à température ambiante. La conversion est intégrale.

b) Ethers possédant trois chaînes F-alkylées

di (F-éthyl-2 éthyl thio)-1,3 (F-hexyl-2 éthoxy)-2 propane

di (F-éthyl-2 éthyl thio)-1,2 (F-hexyl-2 éthoxy)-3 propane

Dans un ballon rodé de 25 ml, on place 1 mmole (0,5 g) de bromo-2 di(F-éthyl-2 éthyl thio)-1,3 propane et environ 10 mmoles (3,7g) de F-hexyl-2 éthanol. Le tout est chauffé 15 jours à 60°C sous agitation magnétique. Puis, on distille l'excès d'alcool fluoré (Eb=58°C/20mmHg).

5) Obtention des alcènes

di (F-éthyl-2 éthyl thio)-1,3 propène (Z et E)

di (F-éthyl-2 éthyl thio)-2,3 propène

Le mélange des trois isomères a été isolé par distillation, mais les constituants n'ont pu être séparés, ni par distillation, ni par chromatographie sur colonne (Al₂O₃ neutre ou SiO₂ neutre).

a) Bromo-2 di(F-éthyl-2 éthyl thio)-1,3 propane avec la N,N-diméthyl-éthanolamine

Dans un ballon de 25 ml, on introduit 1,6 mmoles de bromure (0,7 g) et 16 mmoles de N,N-diméthyléthanolamine (1,5 g). Le mélange est agité 36h. à température ambiante. La conversion du bromure est intégrale. Le mélange réactionnel est distillé et les alcènes sont récupérés. R^t=85%, Eb63-65°C / 0,5mmHg.

b) Bromo-2 di(F-éthyl-2 éthyl thio)-1,3 propane avec la diéthylamine

Dans un ballon rodé de 25 ml surmonté d'un réfrigérant, on introduit 6 mmoles (2,9 g) de bromure et 8 mmoles (0,6 g) d'amine. Le tout est chauffé à 50-55°C. Très rapidement, il apparaît un solide en suspension. La réaction est complète après environ 24h. de chauffage. Le mélange réactionnel est refroidi, hydrolysé et extrait au CHCl₃ ou CH₂Cl₂. La phase organique est séchée sur Na₂SO₄ et le solvant évaporé. Le résidu est distillé sous pression réduite. Les alcènes sont récupérés. R^t=78%, Eb63-65°C / 0,6mmHg.

c) Bromo-2 di(F-éthyl-2 éthyl thio)-1,3 propane avec un thiolate de sodium

On place 2,6 mmoles de sodium (0,06g) dans un ballon rodé de 50 ml, équipé d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, muni d'une agitation magnétique et mis sous atmosphère d'azote. On ajoute goutte à goutte et à 0°C, 4 ml d'EtOH absolu. Après disparition du sodium, on ajoute successivement 2,5 mmoles de thiol F-alkylé : $C_4F_9C_2H_4SH$ (0,7g), puis 2,5 mmoles de bromure (1,2g) en solution dans quelques ml d'EtOH absolu. L'addition terminée, on retire le bain de glace et on laisse agiter à température ambiante. Au bout d'une heure, tout le bromure a disparu. Le mélange est hydrolysé avec environ 20 ml d' H_2O et extrait au $CHCl_3$. Après décantation, séchage et évaporation du solvant, l'huile récupérée est distillée. $R^t=82\%$, Eb63-65°C / 0,5mmHg.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 a) C.COUDURES, S.SZÓNYI et A.CAMBON, Fr.Demand. 2 529 890{82.11994}1982;
- b) S.SZÓNYI et A.CAMBON, Fr.Demand. 2 530 623{82.12716}1982.
- 2 a) F.SZÓNYI, J.J.DELPUECH, G.SERRATRICE, G.THIOLLET, L.LAROSSE et A.CAMBON, Fr.Demand. {84.18108}1984;
- b) F.SZÓNYI, A.CAMBON et Coll., Eur.Pat., 85. 4 010 451.
- 3 A.STEITWEISER Jr., 'Solvolytic Displacement Reactions', McGraw-Hill, New York(1962)pp.16-18, 108-110.
- 4 P.D.BARTLETT et G.C.SWAIN, J.Am.Chem.Soc., 71(1949)1406.
- 5 C.J.M.STIRLING, 'Organic Chemistry of Sulfur', S.OAE, Plenum Press, New-York(1977)p.511.
- 6 A.S.GYBIN, M.Z.KRIMER, V.A.SMIT, V.S.BOGDANOV, E.A.VOROB'EVA, Izv.Akad. Nauk.SSSR, Ser.Khim., 2(1978)510 {C.A.88.169704k(1978)}.
- 7 J.BOLSTER et R.M.KELLOG, J.Chem.Soc., Chem.Comm.(1978)630.
- 8 H.GILMAN et A.M.BLATT, 'Organic Syntheses', John Wiley, New York, Vol.I(1969)p.25.
- 9 R.MAREY et G.THOMAS, 'Syntheses Organiques', J.Cologne, Masson, Vol.II(1949)p.195.
- 10 R.B.MORIN, B.G.JACKSON, R.A.MUELLER, E.R.LAVAGNINO, W.B.SCANLON et S.L.ANDREWS, J.Am.Chem.Soc., 91(1969)1401.
- 11 P.G.SAMMES, Chem.Rev., 76(1976)113.
- 12 J.M.BLAND et C.H.STAMMER, J.Org.Chem., 48(1983)4393.