

Received: February 3, 1987; accepted March 27, 1987

SYNTHESE DE FLUORO-2 THIOCYANATES

W. ELLOUZE, M.M. CHAABOUNI et A. BAKLOUTI

Laboratoire de Chimie Structurale Organique, Faculté des Sciences de Tunis  
Campus Universitaire Tunis (Tunisie).

SUMMARY

2-Fluorinated thiocyanate compounds have been prepared by action of KSCN on an homologous series of 2-fluorotosylates in ethanol at about 100°C. The isomerization giving isothiocyanic derivatives does not take place under these conditions. The analysis of the NMR spectra on three members of the series has shown that the mechanism is of the  $SN_2$  type.

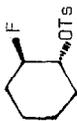
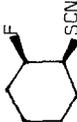
RESUME

Une série de fluoro-2 thiocyanates a été préparée par action à 100°C de KSCN dans l'éthanol sur les fluoro-2 tosylates correspondants. Dans ces conditions la réaction d'isomérisation du thiocyanate en isothiocyanate n'a pas lieu. L'analyse des spectres R.M.N. de trois composés de la série est en faveur d'un mécanisme du type  $SN_2$ .

SYNTHESE

Parmi les nombreuses voies d'accès aux thiocyanates, l'action de l'ion  $SCN^-$  sur les dérivés halogénés est la méthode la plus utilisée (1,2). Dans le présent travail, nous avons, en nous inspirant de précédents travaux montrant que le groupement tosyloxy dans les fluoro-2 tosylates est plus facilement substituable que ce même groupement dans les homologues non fluorés, réalisé la transformation : fluoro-2 tosylates  $\rightarrow$  fluoro-2 thiocyanates par action de KSCN dans l'éthanol à reflux. La variation de la température et de la durée n'entraîne pas la formation en plus du thiocyanate du dérivé isothiocyanique isomère ni celle de l'éthylénique résultant de l'élimination.

TABLEAU I  
 Thiocyanates  $\alpha$ -fluorés obtenus par action de KSCN dans l'éthanol sur les fluoro-2 tosylates.

N°	Fluoro-2 tosylate	Thiocyanate $\alpha$ -fluoré	Conditions de la réaction température/temps	Eb° C/mmHg	Rdt %
1	$\text{CH}_2\text{F} - \text{CH}_2\text{OTS}$	$\text{CH}_2\text{F} - \text{CH}_2\text{SCN}$	80°C/24 H	63°/15	73
2	$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{CHF} - \text{CH}_2\text{OTS}$ (33 %)	$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{CHF} - \text{CH}_2\text{SCN}$ (33 %)	80°C/24 H	76°/17	70
3	$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{CHOTS} - \text{CH}_2\text{F}$ (67 %)	$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{CHSCN} - \text{CH}_2\text{F}$ (67 %)			
4	$\text{CH}_3 - \text{CHF} - \text{CHOTS} - \text{CH}_3$ "E"	$\text{CH}_3 - \text{CHF} - \text{CHSCN} - \text{CH}_3$ "T"	100°C/24 H	82°/15	65
5	$\text{CH}_3 - \text{CHF} - \text{CHOTS} - \text{CH}_3$ "T"	$\text{CH}_3 - \text{CHF} - \text{CHSCN} - \text{CH}_3$ "E"	100°C/24 H	82°/15	65
6	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CHF} - \text{CH}_2\text{OTS}$	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CHF} - \text{CH}_2\text{SCN}$	100°C/70 H	110°/1,2	65
7	 (E)	 (Z)	100°C/96 H	89°/0,9	70

"E" : Erythro

"T" : Threo.

A partir du fluoro-2 cyclohexyl trans, l'action de KSCN fournit un seul produit dont le spectre R.M.N.  $^{19}\text{F}$  enregistré à température ordinaire rappelle celui d'un dérivé fluoré  $\alpha$ -substitué cis (3,4,5) et se présente sous forme d'un massif large à 201,5 ppm. Un seul thiocyanate ( $\delta_{\text{F}} = 180,5$  ppm) est obtenu à partir du fluoro-2 tosyl-3 butane thréo et un seul ( $\delta_{\text{F}} = 185,2$  ppm) à partir du fluoro-2 tosyl-3 butane érythro. La comparaison des déplacements chimiques du fluor avec ceux obtenus pour la plupart des dérivés monofluorés  $\alpha$ -substitués thréo et érythro que nous avons synthétisés (3,5,7) et où il apparaît que  $\delta_{\text{F}} \text{ érythro} > \delta_{\text{F}} \text{ thréo}$  permet d'attribuer la configuration érythro pour le premier thiocyanate et thréo pour le second. Ceci nous permet d'admettre que le cours stérique de la substitution correspond à une  $\text{SN}_2$ .

Pour des structures de départ de la forme  $(\text{CH}_3)_2\text{CF-CHOTs-R}$  ( $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{CO}_2\text{CH}_3$ ) où le carbone tosylé est lié à un groupement isopropyle, la substitution n'a pas lieu à cause de l'encombrement stérique introduit par ce groupement, ceci est aussi en faveur d'un mécanisme  $\text{SN}_2$ . La substitution n'a pas lieu également sur les composés possédant un groupement ester sur le carbone tosylé ( $\text{R-CHF-CHOTs-CO}_2\text{CH}_3$ ;  $\text{R} = \phi, \text{CH}_3$ ), ce groupement attracteur rend moins nucléofuge le groupement tosylé et explique la non réactivité de ces composés.

Le tableau I groupe les différents produits obtenus par cette méthode.

#### IDENTIFICATION

Les identifications des thiocyanates  $\alpha$ -fluorés reposent essentiellement sur l'étude de leurs spectres R.M.N. du proton et du fluor et des résultats fournis par I.R et spectrométrie de masse.

En R.M.N., si l'on exclue les signaux du groupement tosylé la présence du groupement thiocyanate en  $\alpha$  du fluor ne modifie pas l'allure générale des spectres R.M.N. quand on les compare à ceux de leurs homologues tosylés (3).

En I.R. nous nous sommes intéressés particulièrement à la bande de vibration de valence  $\nu_{\text{SC}\equiv\text{N}}$  qui se situe à environ  $2160 \text{ cm}^{-1}$  pour tous les composés obtenus et avec une intensité relativement importante.

En spectrométrie de masse, l'étude des spectres permet de dégager les remarques suivantes :

- Présence pour tous les composés des pics parents avec des abondances assez importantes qui peuvent dépasser les 50 %.
- Existence du pic 59 pour tous les composés qui résulte d'un réarrangement type MC. LAFFERTY (6).
- Présence pour certains composés de pics de très faible intensité dus au départ de HF.



Fluoro-2 butylthiocyanate :  $C_2H_5-CHF-CH_2SCN$

- R.M.N. du  $^{19}F$  : multiplet à 189,9 ppm
- Masse : 133(52,5 ;  $M^+$ ) ; 75(12,4 ; M-SCN) ; 74(23,2 ; M-HSCN) ;  
73(85,2 ;  $CH_3SCN$ ) ; 61(70,8 ;  $C_3H_6F$ ) ; 59(50,7 ; HNCS) ;  
55(71,9 ;  $C_4H_7$ ) ; 47(62,5 ;  $C_2H_4F$ ) ; 46(100 ;  $C_2H_3F$ ) ;  
45(30,0 ;  $C_2H_2F$ ) ; 41(53,5 ;  $C_3H_5$ ) ; 39(24 ;  $C_3H_3$ ).

Fluorométhyl-1 propylthiocyanate :  $C_2H_5-CHSCN-CH_2F$

- R.M.N. du  $^1H$  : Triplet (3H) à 1,1 ppm J = 6 Hz  
Multiplet (2H) entre 1,4 et 2,2 ppm  
Multiplet (1H) entre 3,1 et 3,5 ppm  
Doublet dédoublé (2H) à 4,55 ppm J = 46,5 Hz  
J = 6 Hz
- R.M.N. du  $^{19}F$  : Triplet dédoublé à 228,5 ppm J = 45,8 Hz  
J = 16 Hz
- Masse : 133(34,1 ;  $M^+$ ) ; 75(17,8 ; M-SCN) ; 59(24,2 ; HNCS) ;  
55(100 ;  $C_4H_7$ ) ; 47(76,9 ;  $C_2H_4F$ ) ; 45(14,1 ;  $C_2H_2F$ ) ;  
41(31,1 ;  $C_3H_5$ ) ; 39(25,7 ;  $C_3H_3$ ) .

Fluoro-2 phényl-2 éthylthiocyanate :  $C_6H_5 - CHF - CH_2 SCN$

- R.M.N. du  $^1H$  : Multiplet (2H) à 3,2 ppm  
Multiplet (1H) à 5,5 ppm  
Singulet (5H) à 7,3 ppm
- R.M.N. du  $^{19}F$  : Multiplet à 182,8 ppm
- Masse : 181(13,9 ;  $M^+$ ) ; 109(100 ;  $C_7H_6F$ ) ; 83(7,0 ;  $C_5H_4F$ ) ;  
77(7,0 ;  $C_6H_5$ ) ; 59(1,1 ; HNCS) ; 51(8,2 ;  $C_4H_3$ ).

Fluoro-2 cyclohexylthiocyanate (Z) :

- R.M.N. du  $^1H$  : Massif dédoublé (1H) à 4,8 ppm J = 51,0 Hz  
Massif dédoublé (1H) à 3,5 ppm J = 28,5 Hz  
Massif (8H) entre 2,3 et 1 ppm
- R.M.N. du  $^{19}F$  : Massif à 201,5 ppm.

- Masse : 159(19,9 ; M<sup>+</sup>) ; 81(100 ; C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>) ; 79(12,6 ; C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>)  
59(27,0 ; HNCS) ; 55(27,8 ; C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>) ; 53(11,7 ; C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>) ;  
41(43,1 ; C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>) ; 39(20,1 ; C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>).

Méthyl-1 fluoro-2 propylthiocyanate " thréo " : CH<sub>3</sub>-CHF-CHSCN-CH<sub>3</sub> "T"

- R.M.N. du <sup>1</sup>H : Doublet dédoublé (3H) à 1,48 ppm J = 6,5 Hz  
J = 23,3 Hz  
Doublet (3H) à 1,56 ppm J = 7,3 Hz  
Multiplet (1H) à 3,39 ppm  
Quintuplet dédoublé (1H) à 4,74 ppm J = 48 Hz
- R.M.N. du <sup>19</sup>F : Multiplet à 185,2 ppm
- Masse : 133(46,2 ; M<sup>+</sup>) ; 86(19,4 ; M-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>F) ; 75(44,7 ; M-SCN) ;  
60(33,7 ; C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>F) ; 59(34,3 ; HNCS) ; 55(76,7 ; C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>) ;  
47(100 ; C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>F) ; 45(11,3 ; C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F) ; 39(12,6 ; C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>).

Méthyl-1 fluoro-2 propylthiocyanate " Erythro " : CH<sub>3</sub>-CHF-CHSCN-CH<sub>3</sub> "E"

- R.M.N. du <sup>1</sup>H : Doublet dédoublé (3H) à 1,5 ppm J = 6,5 Hz  
J = 23,3 Hz  
Doublet (3H) à 1,56 ppm , J = 7,3 Hz  
Multiplet (1H) à 3,43 ppm  
Quintuplet dédoublé (1H) à 4,81 ppm J = 48 Hz
- R.M.N. du <sup>19</sup>F : Multiplet à 188,5 ppm
- Masse : 133(49,3 M<sup>+</sup>) ; 86(20,8 ; M-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>F) ; 75(46,5 ; M-SCN) ;  
60(35,4 ; C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>F) ; 59(35,8 ; HNCS) ; 55(79,1 ; C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>) ;  
47(100 ; C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>F) ; 45(12,0 ; C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F) ; 39(12,4 ; C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>).

#### REFERENCES

- 1 R.G.GUY, in S. Patai (Ed.), The Chemistry of Cyanates and Their Thio Derivatives, Wiley, New York, London (1977); p. 819.
- 2 F.L.M. PATTISON, P.A.V. PETERS et F.H. DEAN, Can. J. Chem. 43, 1689 (1965).
- 3 A. BAKLOUTI et R. EL GHARBI, J. Fluorine Chem., 13, 297 (1979).
- 4 A. BAKLOUTI et A. HEDHLI, J. Fluorine Chem., 25, 151 (1984).
- 5 A. BAKLOUTI et M.M. CHAABOUNI, J. Fluorine Chem., 18, 45 (1981)
- 6 F.W. McLAFFERTY, Analyt. Chem., 34, 26 (1962).
- 7 A. HEDHLI, Thèse de 3ème cycle, TUNIS (1985).