

Received: June 10, 1989; accepted: November 27, 1989

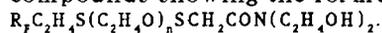
SYNTHESES DE TENSIOACTIFS F-ALKYLES NON IONIQUES MONODISPENSES DE TYPE AMIDE

J.BOMMELAER, F.SZONYI et A.CAMBON

Laboratoire de Chimie Organique du Fluor, Université de Nice-Sophia Antipolis, Parc Valrose, 06034 Nice Cedex (France)

SUMMARY

Synthesis of monodisperse, well defined non ionic, highly fluorinated polyethoxylated surfactants is generally long and expensive. In this paper we describe two synthetic ways to monodisperse F-alkylpolyethoxylated compounds showing the formula:



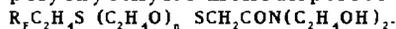
with $R_f = C_4 F_9$, $C_6 F_{13}$ and $n=1$ or 2 .

One way gives very good yields. The other leads us to very interesting intermediate of synthesis. All the compounds (1-18) described in this paper are original.

RESUME

La synthèse de tensioactifs non ioniques hautement fluorés polyoxyéthylés monodispersés parfaitement définis est difficile, longue et coûteuse.

Nous décrivons ici deux voies d'accès aux composés F-alkyl polyoxyéthylés monodispersés de formule:



avec $R_f = C_4 F_9$, $C_6 F_{13}$ et $n=1,2$

L'une nous permet d'y accéder avec de très bons rendements, l'autre nous permet de synthétiser de nouveaux intermédiaires de synthèse très intéressants. Tous les composés décrits (1-18) sont originaux.

INTRODUCTION

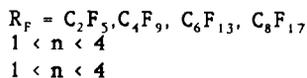
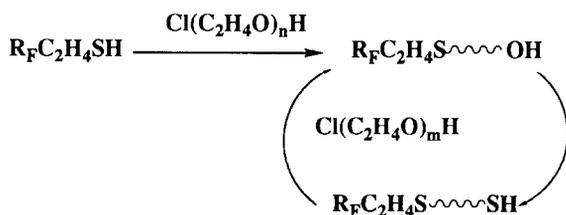
Les tensioactifs fluorés sont aujourd'hui considérés comme les plus efficaces et trouvent, depuis quelques années des applications innombrables dans les domaines les plus variés [1].

Parmi ceux-ci on peut citer les tensioactifs nonioniques fluorés définis qui font l'objet d'un intérêt particulier dans l'étude des milieux dispersés et microdispersés ainsi que dans celui des gels [2].

La plupart des tensioactifs nonioniques fluorés présentent l'inconvénient de posséder un degré d'oxyéthylation mal défini, celui-ci suivant très souvent une loi de répartition statistique [3-6].

Il existe cependant un certain nombre de méthodes permettant d'accéder à des composés définis et purs [7-11]. Elles sont toutes basées sur l'activation sélective de l'une des deux fonctions hydroxyle d'un polyéthylène glycol par blocage ou monofonctionnalisation sélective.

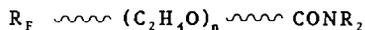
Les limites de telles méthodes résident dans la disponibilité de polyéthylène glycols monodispersés monofonctionnalisés ou non; aussi avons-nous mis au point dans un travail précédent une nouvelle stratégie de synthèse faisant intervenir une alternance de motifs oxyde d'éthylène et de motifs homologues soufrés dans la chaîne hydrophile, conduisant de façon récurrente et non limitative à des tensioactifs nonioniques F-alkylés biséquencés parfaitement définis et purs avec de bons rendements [15] :



Nous avons poursuivi nos recherches dans ce domaine et proposons une voie d'accès à de nouveaux tensioactifs F-alkylés de type amide [12].

RESULTATS ET DISCUSSION

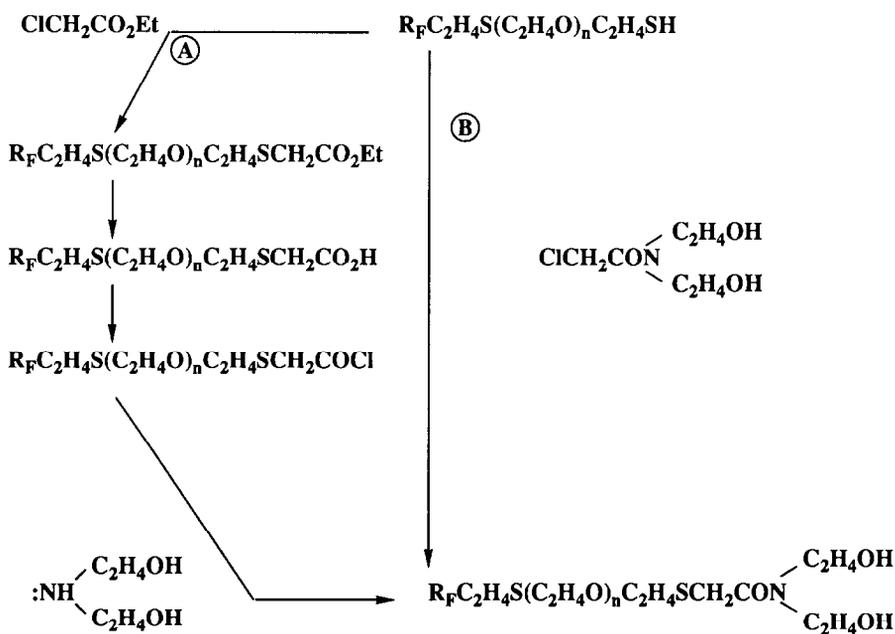
Les travaux concernant l'étude de tensioactifs nonioniques F-alkylés de type amide nous a montré que celles-ci sont axées essentiellement sur la modification de la longueur de la chaîne polyoxyéthylée portée par l'atome d'azote [9-11]. Il nous a donc semblé intéressant de choisir un mode de synthèse différent ayant pour objet la modification de la longueur d'une chaîne polyoxyéthylée placée non plus sur l'atome d'azote mais entre la chaîne fluorée et la liaison amido :



Il nous a ainsi semblé possible de moduler la potentialité hydrophile des tensioactifs non seulement par l'introduction de motifs polyoxyéthylés mais aussi par l'introduction de la fonction amide et des deux fonctions alcool.

Nous avons donc choisi de préparer de nouveaux amides fluorés à partir des thiols que nous avons préparés au cours d'un travail précédent [15].

Nous avons envisagé deux voies d'accès :



A l'issue de ce travail, il nous est apparu que la voie B est nettement plus avantageuse que la voie A en ce qui concerne la pureté des composés obtenus et les rendements.

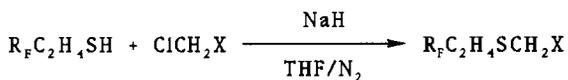
Cependant la voie A nous a permis de synthétiser de nouveaux intermédiaires très intéressants.

Nous allons donc dans un premier temps, décrire la voie A.

Voie A

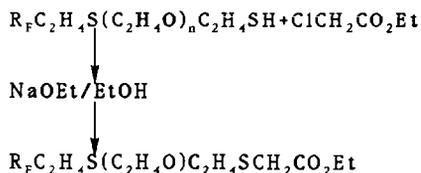
Synthèse des esters polyoxyéthylés

La condensation d'un thiol F-alkylé sur un dérivé α halogéné a déjà été réalisée au laboratoire [16] :



avec X - CO₂Et, CPh, COMe

Nous avons donc réalisé le même type de réaction avec les thiols polyoxyéthylés de formule $\text{R}_f\text{C}_2\text{H}_4\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{C}_2\text{H}_4\text{SH}$ mais avec l'éthylate de sodium en milieu éthanol comme base :



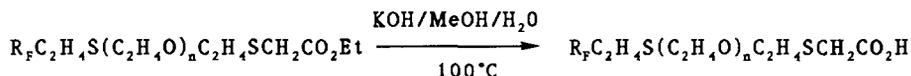
Les rendements obtenus en produit récupéré sont très satisfaisants (Tableau I) :

TABLEAU I

N°	$\text{R}_f\text{C}_2\text{H}_4\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{C}_2\text{H}_4\text{SCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$	Eb °C/mmHg	Rdt%
1	C_4F_9 n = 1	98/0,1	79
2	C_4F_9 n = 2	123/0,1	78
3	C_6F_{13} n = 1	117/0,1	88
4	C_6F_{13} n = 2	139/0,1	80

Synthèse des acides polyoxyéthylés

Afin d'éviter les risques de décomposition de la chaîne polyoxyéthylée en milieu acide fort, nous avons réalisé une hydrolyse basique.



Les rendements en produit récupéré sont excellents (Tableau II).

TABLEAU II

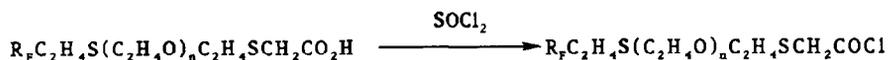
N°	$R_F C_2 H_4 S (C_2 H_4 O)_n C_2 H_4 S C H_2 C O_2 H$	Eb °C/mmHg	Rdt%
5	$C_4 F_9$ $n = 1$	135/0,15	88
6	$C_4 F_9$ $n = 2$	(*)	88
7	$C_6 F_{13}$ $n = 1$	148/0,13	89
8	$C_6 F_{13}$ $n = 2$	(*)	85

(*) Composés non distillables : Purification par colonne chromatographique sur silice (Eluant $CHCl_3$).

L'examen du Tableau II nous montre que deux composés ($n=2$) parmi ceux que nous avons synthétisés nécessitent une purification chromatographique car ils ne sont pas facilement distillables. Ceci est dû semble-t-il à la présence d'un motif $C_2 H_4 O$ supplémentaire qui élève considérablement le point d'ébullition du produit. De plus, la présence d'une fonction acide carboxylique, outre sa contribution pondérale, induit une cohésion supplémentaire des molécules entre elles. Le liquide obtenu a alors la consistance d'une huile visqueuse impossible à distiller par les techniques habituelles.

Synthèse des chlorures d'acide polyoxyéthylés

Parmi les nombreux réactifs couramment utilisés pour la chloruration des acides carboxyliques, nous avons choisi le chlorure de thionyle avec lequel nous avons obtenu de bons résultats (Tableau III):



L'acide fluoré utilisé doit être parfaitement anhydre.

TABLEAU III

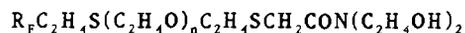
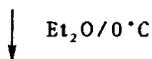
N°	$R_F C_2 H_4 S(C_2 H_4 O)_n C_2 H_4 S C H_2 C O C l$	Eb °C/mmHg	Rdt%
9	$C_4 F_9$ $n = 1$	113/0,15	68
10	$C_4 F_9$ $n = 2$	-	(*)
11	$C_6 F_{13}$ $n = 1$	135/0,18	67
12	$C_6 F_{13}$ $n = 2$	-	(*)

(*) Les chlorures d'acide n'ayant pu être distillés les rendements ne sont pas significatifs.

L'examen du Tableau III nous montre que deux chlorures ($n=2$) parmi ceux que nous avons préparés n'ont pu être purifiés pour les mêmes raisons que précédemment d'une part, en raison de la présence de la fonction chlorure d'acide qui est thermiquement fragile, d'autre part.

Synthèse des amides polyoxyéthylés

Nous avons utilisé la réaction classique d'un chlorure d'acide sur la diéthanolamine, en utilisant deux équivalents de diéthanolamine afin de neutraliser l'acide chlorhydrique dégagé :



Les résultats obtenus figurent dans le Tableau IV.

TABLEAU IV

N°	$R_F C_2 H_4 S(C_2 H_4 O)_n C_2 H_4 S C H_2 C O N(C_2 H_4 O H)_2$	Eb °C/mmHg	Rdt%
13	$C_4 F_9$ $n = 1$	-	52
14	$C_6 F_{13}$ $n = 1$	-	55

Les amides obtenus sont pratiquement purs, toutefois, ils ne sont pas facilement distillables. Une rapide filtration sur colonne de silice (Eluant AcOEt/MeOH dans un rapport 9/1) permet cependant d'éliminer d'éventuelles traces d'ester indésirable.

L'étude globale de la voie A nous montre que les contraintes de purification des produits intermédiaires nous permettent uniquement de préparer des amides comportant un seul chaînon oxyéthylénique.

Cette voie ne permet donc pas d'accéder aux tensioactifs comportant un plus grand nombre de motifs $-OC_2H_4-$

De plus il faut considérer qu'en dépit des rendements très corrects des trois premières étapes, cette synthèse nécessite un nombre d'opérations trop important, chacune contribuant à la diminution du rendement final.

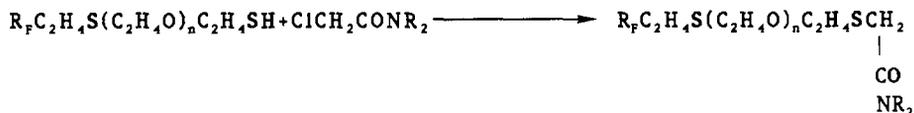
En revanche l'étude de cette voie nous a permis d'accéder à un certain nombre d'intermédiaires inédits potentiellement utilisables notamment par greffage sur une structure organique préexistante.

Voie B

Nous avons donc cherché une autre voie plus courte et plus rapide permettant d'accéder aux amides polyoxyéthylés que nous recherchions.

Synthèse des amides polyoxyéthylés à partir des chloro-2 acétamides

En raison des rendements obtenus dans la première étape de la voie A et de la connaissance que nous avons de la condensation des thiols F-alkylés sur un dérivé α -halogéné [16,17], il nous a semblé intéressant d'étudier la condensation des thiols polyoxyéthylés sur les chloro-2 acétamides :



Les rendements obtenus, ainsi que la pureté sont excellents (Tableau V) :

TABLEAU V

N°	$R_f C_2 H_4 S (C_2 H_4 O)_n C_2 H_4 S CH_2 CON (C_2 H_4 OH)_2$	Rdt%
15	$C_4 F_9$ $n = 1$	89
16	$C_4 F_9$ $n = 2$	82
17	$C_6 F_{13}$ $n = 1$	90
18	$C_6 F_{13}$ $n = 2$	83

Cette voie présente plusieurs avantages par rapport à la voie A:

- l'amide est synthétisé en une seule étape à partir du thiol de départ; les pertes en produit fluoré, inévitables lors de la synthèse des intermédiaires de la voie A sont donc considérablement diminuées.

- lorsque le chloro-2 acétamide de départ est pur, les traces d'ester relevées lors de la condensation des chlorures d'acide fluoré sur la diéthanolamine dans la méthode A ne sont plus visibles.

- on peut utiliser un léger excès de N,N diéthanol chloro-2 acétamide pour optimiser la réaction car il peut être facilement éliminé par simple lavage à l'eau.

Les produits obtenus sont des liquides très visqueux. Ils ne sont pas distillables, mais sont obtenus très purs en fin de réaction.

On peut néanmoins les purifier par simple filtration sur colonne de silice (éluant AcOEt/MeOH dans un rapport 9/1, puis MeOH).

PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation des composés 1 à 4

Dans un ballon rodé équipé d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et refroidi par un bain de glace, on place 0,011 mole de sodium.

On ajoute lentement 10 ml d'alcool éthylique absolu.

Lorsque la totalité du sodium est dissoute sous forme d'éthylate de sodium, on purge le montage avec de l'azote, puis on ajoute goutte à goutte 0,01 mole de thiol.

L'addition terminée, on ajoute goutte à goutte par l'ampoule à brome 0,01 mole de chloroacétate d'éthyle.

On maintient la température à 0°C pendant 2 heures, puis on agite à température ambiante pendant 2 heures toujours sous atmosphère d'azote. Après avoir évaporé l'éthanol, on extrait le produit de la réaction à l'éther et on lave plusieurs fois, à l'eau.

La phase étherée est séchée sur sulfate de sodium et le solvant évaporé.

Le résidu est ensuite distillé sous pression réduite.

Tous les composés ont été identifiés par RMN ¹H et ¹⁹F, spectrométrie de masse et analyse élémentaire.

Nous donnons à titre d'exemple les résultats analytiques obtenus pour le produit 3 :

RMN ¹ H(CCl ₄ /TMS):δppm:	1,25(t,3H,OCH ₂ CH ₃); 1,9-3(m,8H,SCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂ R _F); 3,1 (s,2H,SCH ₂ CO ₂ Et);3,62 (t,4H,CH ₂ OCH ₂); 4,12(q,2H,OCH ₂ CH ₃)
RMN ¹⁹ F(CCl ₄ /CFCl ₃):δppm:	-81,5(3F,CF ₃); -126,7(2F,CF ₂ _{2a});-123,6(4F,(CF ₂) _{ny}); -122,5(2F,CF ₂ _{2b});-114,8(2F,CF ₂ _{2a});
S.M.(nombre de masse, formule):	379, C ₆ F ₁₃ C ₂ H ₄ S ⁺ ;407, C ₆ F ₁₃ C ₂ H ₄ SC ₂ H ₄ ⁺ ; 451, C ₆ F ₁₃ C ₂ H ₄ S C ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ ⁺ ; M+18 ⁺ (I.C.)
Microanalyse : calc :	C 35,19%; H 3,74%; F 40,21%; S 10,44%
trouvé :	C 35,27%; H 3,78%; F 40,59%; S 10,34%

Préparation des composés 5 à 8

Dans un ballon rodé surmonté d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant, on place 0,125 mole d'ester. Par l'ampoule à brome, on additionne lentement 60 ml d'une solution basique préparée à partir de 35g de potasse et 25 ml d'eau et diluée à 100 ml avec du méthanol.

On chauffe le mélange réactionnel à 100°C pendant une heure et demi puis on laisse refroidir. On dilue avec 80 ml d'eau froide puis on acidifie avec 32 ml d'acide chlorhydrique concentré (d=1,18) dilués dans 40 ml d'eau.

L'acide organique est extrait à l'éther éthylique; la phase organique est abondamment lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium, filtrée et évaporée. Enfin, on distille sous pression réduite.

Nous donnons à titre d'exemple, les résultats analytiques obtenus pour le produit 6 :

RMN ¹ H(CCl ₄ /TMS):δppm:	1,9-3(m,8H,R _F CH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂ O -C ₂ H ₄ OCH ₂ CH ₂ SCH ₂ CO ₂ H); 3,1(s,2H,SCH ₂ CO ₂ H); 3,6 (m,8H,CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₂); 11,5(s,1H,COOH);
RMN ¹⁹ F(CCl ₄ /CFCl ₃):δppm:	-81,4(3F,CF ₃); -126,6(2F,CF _{2ω});-124,6(2F,CF _{2β}); -114,8(2F,CF _{2α});
S.M.(nombre de masse, formule):	69, CF ₃ ⁺ ; 119, C ₂ F ₅ ⁺ ; 169, C ₃ F ₇ ⁺ ; 293, C ₄ F ₉ C ₂ H ₄ S=CH ₂ ; 307, C ₄ F ₉ C ₂ H ₄ S C ₂ H ₄ ⁺ ; 351, C ₄ F ₉ C ₂ H ₄ SC ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ ⁺ ; 395, C ₄ F ₉ C ₂ H ₄ S(C ₂ H ₄ O) ₂ C ₂ H ₄ ⁺ ; 441, C ₄ F ₉ C ₂ H ₄ S(C ₂ H ₄ O) ₂ C ₂ H ₄ S=CH ₂ ; 442, M-CO ₂ ⁺ ; 468, M-H ₂ O ⁺ ; 469, M-OH ⁺ ; 486 M ⁺ .
Microanalyse : calc :	C 34,56%; H 3,93%; F 35,15%; S 13,18%
trouvé :	C 34,28%; H 3,99%; F : 35,55%; S 13,05%

Préparation des composés 9 à 12

Dans un ballon rodé, équipé d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant, on place 1,1 mole de chlorure de thionyle distillé préalablement sur quinoléine et sur huile de lin. Par l'ampoule à brome, on ajoute goutte à goutte 1 mole d'acide distillé exempt de traces d'humidité.

Le mélange est chauffé à 70 °C pendant 1 heure et demi en maintenant une très légère aspiration pour éliminer les gaz dégagés.

Lorsque le dégagement gazeux cesse, on distille le chlorure d'acide sous pression réduite.

Nous donnons à titre d'exemple les résultats analytiques obtenus pour le produit 9 :

RMN ¹ H(CCl ₄ /TMS):δppm:	2-2,5(m,2H,R _F CH ₂); 2,5-3(m,6H,R _F CH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ S); 3,5-3,8(m,4H,CH ₂ OCH ₂);3,72 (s,2H,SCH ₂ COCl);
RMN ¹⁹ F(CCl ₄ /CFCl ₃):δppm:	-81,4(3F,CF ₃); -126,6(2F,CF _{2ω});-124,6(2F,CF _{2β}); -114,8(2F,CF _{2α});
S.M.(nombre de masse, formule):	69, CF ₃ ⁺ ; 119, C ₂ F ₅ ⁺ ; 146, C ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ SCH ₂ CO ⁺ ; 293, C ₄ F ₉ C ₂ H ₄ S=CH ₂ 307, C ₄ F ₉ C ₂ H ₄ SC ₂ H ₄ ⁺ ; 350, C ₄ F ₉ C ₂ H ₄ SC ₂ H ₄ OCH=CH ⁺ .
Microanalyse : calc :	C 31,28%; H 3,04%; F 37,12%; S 13,92%; Cl 7,70%
trouvé :	C 31,40%; H 2,98%; F 36,48%; S 14,02%; Cl 7,68%

Préparation des composés 13 et 14

Dans un ballon rodé surmonté d'une ampoule à brome, équipé d'un réfrigérant et refroidi par un bain de glace, on place 0,002 mole d'amine en solution dans 10 ml d'éther éthylique.

Par l'ampoule à brome, on ajoute goutte à goutte 0,001 mole de chlorure d'acide en solution dans 10 ml d'éther éthylique.

On maintient la température à 0°C pendant 2 heures puis on agite 3 heures à température ambiante. Le mélange est ensuite extrait à l'éther éthylique. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium et filtrée.

Après avoir évaporé le solvant, les amides sont si possible distillés sous pression réduite.

Nous donnons à titre d'exemple les résultats analytiques obtenus pour le produit 14 :

RMN ¹⁹ F(CHCl ₃ /CFCl ₃):δppm:	-81,5(3F,CF ₃);
	-126,7(2F,CF ₂); -123,7(4F,(CF ₂) _n);
	-122,4(2F,CF ₂); -114,9(2F,CF ₂);
S.M.(nombre de masse, formule):	69, CF ₃ ; 104, N(C ₂ H ₄ OH) ₂ ; 114,
	$\overset{\cdot}{\text{O}}=\text{C}-\text{N}\overset{\cdot}{\text{O}}$; 119, C ₂ F ₅ ; 132, $\overset{\cdot}{\text{O}}=\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$; 169, C ₃ F ₇ ; 205,
	CH ₂ =CH-SCH ₂ CO-N(C ₂ H ₄ OH) ₂ ; 250, C ₂ H ₄ O-
	C ₂ H ₄ SCH ₂ CON(C ₂ H ₄ OH) ₂ ; 407, C ₆ F ₁₃ C ₂ H ₄
	S-C ₂ H ₄ ; 378, C ₆ F ₁₃ CH ₂ CH=S; 393, C ₆ F ₁₃ C ₂ H ₄ S=CH ₂ ;
	611, M-H ₂ O; 629, M; 630 M+1.
Microanalyse : calc :	C 34,34%; H 3,84%; F 39,23%; N 2,22%; S 10,19%
trouvé :	C 34,45%; H 3,85%; F 38,98%; N 2,23%; S 10,11%
I.R.:	vC-F=1100-1250cm ⁻¹
	vC-O=1625cm ⁻¹
	vOH =3200-3400cm ⁻¹

Préparation des composés 15 à 18

Dans un ballon rodé, surmonté d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on place 0,011 mole de sodium. Le montage étant refroidi dans un bain de glace, on ajoute goutte à goutte 10 ml d'éthanol absolu. Lorsque la

totalité du sodium est dissoute, on place 0,01 mole de thiol dans l'ampoule à brome et on purge le montage avec de l'azote. On additionne goutte à goutte le thiol à la solution d'éthanolate de sodium, puis on transvase le tout dans l'ampoule à brome toujours sous atmosphère inerte.

Cette ampoule à brome est ensuite placée sur un autre ballon rodé contenant 0,01 mole de chloro-2 acétamide en solution dans 10ml d'éthanol absolu.

Après avoir à nouveau purgé le système avec de l'azote, on le refroidit dans un bain de glace et on additionne lentement le contenu de l'ampoule à brome au chloro-2 acétamide.

L'agitation est maintenue à basse température pendant 2 heures, puis laissée à température ambiante pendant 12 heures.

On évapore l'éthanol et on extrait à l'éther éthylique.

On lave la solution organique à l'eau, on la sèche sur sulfate de sodium, on filtre et on chasse le solvant.

On distille si possible sous pression réduite.

Nous donnons à titre d'exemple les résultats analytiques obtenus pour le produit 18 :

RMN¹⁹F(CHCl₃/CFCl₃):δppm: -81,5(3F,CF₃);
-126,7(2F,CF₂);-123,7(4F,(CF₂)_n);
-122,4(2F,CF₂);-114,9(2F,CF₂);

S.M.(nombre de masse, formule):69, CF₃⁺;104, N(C₂H₄OH)₂⁺;114,

$\overset{+}{O} = C - N \square O$; 119,C₂F₅⁺ ;

205, CH₂=CH-SCH₂CON(C₂H₄OH)₂⁺;
250, C₂H₄OC₂H₄SCH₂CON(C₂H₄OH)₂⁺;
294,(C₂H₄O)₂C₂H₄SCH₂CON(C₂H₄OH)₂⁺;
308,S(C₂H₄O)₂C₂H₄SCH₂CON(C₂H₄OH)₂⁺;
407,C₆F₁₃C₂H₄SC₂H₄⁺;655,M-18⁺;
673,M⁺;

Microanalyse : calc : C 35,66%; H 4,19%; F 36,67%; N 2,08%; S 9,52%
trouvé: C36,01%; H 4,24%; F 36,02%; N 2,13%; S 9,49%

I.R.: vC-F=1100-1250cm⁻¹
vC-O=1625cm⁻¹
vOH =3200-3400cm⁻¹

REFERENCES

- 1 R.A.FALK et K.F.MUELLER, US Pat 4 266 080 (5/5/81).
- 2 B.M.FUNG, D.R.MAMROSH, E.A.O'REAR, C.B.FRECH et J.AFZAL, J.Phys. Chem., 92(1988)4405.
- 3 F.M.COWEN et R.K.MADISON, US Pat 2 723 999 (15/11/55).
- 4 R.TATEMATSU, S.OZAKI, S.NAGASE et K.INUKAI, Yakagaku, 22(1973)671.
- 5 A.GREINER et M.HERBST, Z.Chem., 16(1976)229.
- 6 P.CHABERT, L.FOULLETIER et A.LANTZ, Fr.Pat.7 339 533(7/11/1973).
- 7 G.SELVE et B.CASTRO, Tetrahedron, 39(1983)1313.
- 8 P.LEEMPOEL, C.SELVE, G.MATHIS, B.CASTRO et J.J.DELPUECH, Fr.Pat. 8 022 874 (24/10/80).
- 9 T.GARTISER, C.SELVE, L.MANSUY, A.ROBERT et J.J.DELPUECH, J. Chem. Research (S) (1984) 292.
- 10 T.GARTISER, C.SELVE, L.MANSUY, A.ROBERT et J.J.DELPUECH, J. Chem. Research (M) (1984) 2672.
- 11 J.AFZAL, B.H.FUNG et E.A. O'REAR, J. Fluorine Chem., 34 (1987) 385.
- 12 J.BOMMELAER, F.SZONYI et A.CAMBON, Fr.Demande 8 711 930 (26/8/87).
- 13 J.P.LAMPIN, A.CAMBON, F.SZONYI, J.J.DELPUECH, G.SERRATRICE, G.THIOLLET et A.LAFOSSE, Fr.Pat. 2 565 226 (29/5/84); Eur. Pat. 0 165 853 (28/5/85); US Pat. 738701 (29/5/85).
- 14 A.CAMBON, J.J.DELPUECH, L.MATOS, G.SERRATRICE et F.SZONYI, Bull.Soc.Chim. Fr. 6 (1986) 965.
- 15 F.SZONYI et A.CAMBON, J. Fluorine Chem., 36(1987)195.
- 16 S.DIENG, B.BERTAINA et A.CAMBON, J. Fluorine Chem., 28(1985)425.
- 17 S.DIENG, Thèse de 3ème Cycle, Université de Nice (France) 26/11/81.