

Received September 23, 1989, accepted March 15, 1990

## **REACTIVITE DES (F-ALKYL-2 ETHYLTHIO)METHANOLS : SYNTHESE DE NOUVEAUX AGENTS TENSIO-ACTIFS CATIONIQUES**

**F. MARTY, E. BOLLENS, E. ROUVIER et A. CAMBON**

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

### **SUMMARY**

Reaction of (2-F-alkyl ethylthio) methanols with phosphorus tribromide or trichloride leads to  $\alpha$ -halogenated sulfides. These compounds, frequently described in hydrocarbon chemistry, are unknown when substituted by a F-alkyl group. New cationic surfactants are obtained by reaction of these halides with tertiary amines and phosphines. They are characterised by the presence of only one methylene group between the sulfur and the nitrogen or phosphorus atoms.

Some special structures and the properties which might be expected are discussed.

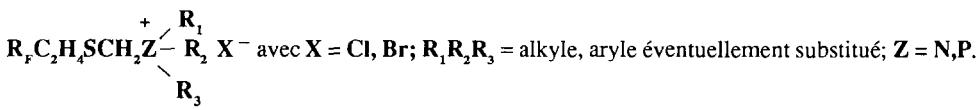
### **RESUME**

La réaction des (F-alkyl-2 éthylthio) méthanol avec le tribromure ou trichlorure de phosphore conduit aux premiers sulfures  $\alpha$ -halogénés décrits en série F-alkylée. De nouveaux agents tensio-actifs sont préparés par réaction de ces halogénures sur des phosphines ou des amines diversement substituées. Ces surfactants sont caractérisés par la présence d'un seul groupement méthylène entre l'atome de soufre et l'atome d'azote ou de phosphore.

Certaines structures particulières et les propriétés potentielles qui pourraient en découler sont discutées.

### **INTRODUCTION**

La littérature [1-4] fait état d'un grand nombre de tensio-actifs F-alkylés de structure  $R_F C_2 H_3 S(CH_2)_n Y \sim\sim Q^+ X^-$  ( $n > 1$ ) pour lesquels  $R_F$  représente un radical perfluoroalkyle,  $Y$  les hétéroatomes O, S ou N,  $Q^+$  un groupement hydrophile et  $X^-$  un ion halogénure. Les composés ne comportant qu'un seul méthylène ( $n=1$ ) entre l'atome de soufre et le second hétéroatome  $Y$  ne sont, par contre, pas décrits. En effet, les chlorhydrines de formule  $Cl(CH_2)_n OH$  employées lors de la synthèse de ces tensioactifs n'existent pas lorsque  $n=1$ . C'est la raison pour laquelle nous nous sommes intéressés à la synthèse des tensioactifs représentés par la formule:



Ils constituent une nouvelle famille de produits susceptibles de présenter des propriétés particulières dues à la proximité des parties hydrophobes, fluophiles et hydrophiles, séparées seulement par un groupement méthylène.

Dans ce but, nous avons cherché à synthétiser les thioamines  $\text{R}_f\text{C}_2\text{H}_4\text{SCH}_2\text{NR}_1\text{R}_2$  correspondantes.

Ces composés ont été obtenus par voie directe à partir des F-alkyl-2 éthane thiols

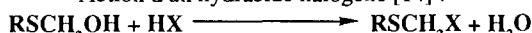


Cependant, bien que les thioamines  $\text{R}_f\text{C}_2\text{H}_4\text{SCH}_2\text{NR}_1\text{R}_2$  soient obtenues avec de bons rendements (>70%), elles se sont révélées instables et il a été impossible de créer la tête hydrophile (ammonium quaternaire ou N-oxyde par exemple).

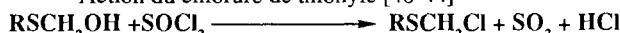
Les effets combinés d'une part, de l'encombrement stérique dû à la proximité des deux hétéroatomes (S et N) et d'autre part, de la délocalisation des électrons du doublet de l'azote dans les orbitales 3d vacantes du soufre, sont suffisants pour inhiber les réactions de quaternisation [5]. Ainsi, le caractère nucléophile de l'atome de soufre, peut se manifester et conduire à la dégradation des produits [6-10].

Une procédure de synthèse indirecte a alors été envisagée. Nous avons pensé synthétiser les sulfures perfluorés  $\alpha$ -halogénés homologues  $\text{R}_f\text{C}_2\text{H}_4\text{SCH}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl ou Br}$ ) à partir des héminthioacétals  $\text{R}_f\text{C}_2\text{H}_4\text{SCH}_2\text{OH}$  correspondants [11]. Inconnus en série F-alkylée, les sulfures  $\alpha$ -halogénés sont largement décrits en série hydrocarbonée. Trois types de substrats sont alors susceptibles de conduire à ces produits, les sulfures  $\text{RSCH}_2\text{R}'$  [12-28], les thiols  $\text{RSH}$  [14,29-39] et les héminthioacétals  $\text{RSCH}_2\text{OH}$ ; dans ce dernier cas, trois réactions sont connues:

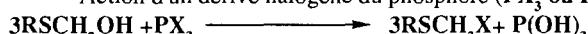
- Action d'un hydronium halogéné [14] :



- Action du chlorure de thionyle [40-44]



- Action d'un dérivé halogéné du phosphore ( $\text{PX}_3$  ou  $\text{PX}_5$ ) [45,46]



C'est cette dernière méthode que nous avons choisi de transposer en série F-alkylée. La réaction est dans ce cas très sélective et la proportion de dithioacétal  $(\text{R}_f\text{C}_2\text{H}_4\text{S})_2\text{CH}_2$  obtenue est très faible en travaillant sous atmosphère d'azote, à basse température ( $0^\circ\text{C}$ ) et dans un solvant inerte (éther éthylique anhydre).

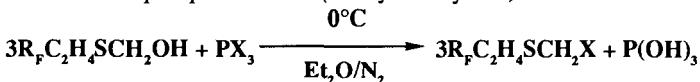
De façon générale, les éthers et sulfures  $\alpha$ -halogénés sont décrits dans la littérature comme étant des composés extrêmement réactifs. L'ensemble de leurs propriétés chimiques suggère de les considérer comme des halogénures d'alkyle activés [47].

Ainsi, les bromures de (F-alkyl-2 éthylthio) méthyle  $\mathbf{R}_f\mathbf{C}_2\mathbf{H}_4\mathbf{SCH}_2\mathbf{Br}$  se sont avérés être les composés privilégiés pour des réactions de substitution [48]. De plus, ils sont obtenus avec de meilleurs rendements que leurs homologues chlorés\*.

De nouveaux tensioactifs cationiques ont donc été préparés par réaction d'amines tertiaires ou de phosphines sur les bromures de (F-alkyl-2 éthylthio) méthyle.

## RESULTATS

Les halogénures de (F-alkyl-2 éthylthio)méthyle sont obtenus par réaction du trichlorure ou tribromure de phosphore sur les (F-alkyl-2 éthylthio)méthanols selon le schéma réactionnel suivant:



$\mathbf{R}_f = \mathbf{C}_4\mathbf{F}_9, \mathbf{C}_6\mathbf{F}_{13}$

$\mathbf{X} = \mathbf{Cl}, \mathbf{Br}$

TABLEAU I

Rendements et caractéristiques physiques des halogénures de (F-alkyl-2 éthylthio) méthyle

$\mathbf{R}_f\mathbf{C}_2\mathbf{H}_4\mathbf{SCH}_2\mathbf{X}$	X	R <sup>a</sup> (%)	Eb(°C/mmHg)
$\mathbf{C}_4\mathbf{F}_9$	Br	90	98/40
	Cl	65	90/50
$\mathbf{C}_6\mathbf{F}_{13}$	Br	93	124/50
	Cl	68	114/60

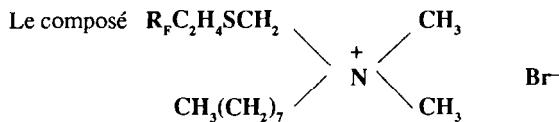
La synthèse des agents tensio-actifs est également réalisée dans l'éther. Avec les amines tertiaires, après une courte période d'induction, il se produit une réaction exothermique avec formation d'un bromure d'ammonium quaternaire. Dans le cas des phosphines, la réaction est beaucoup plus lente et n'est pas exothermique, il est donc préférable de travailler au reflux du solvant.

Les composés synthétisés ont une structure cristalline, ne sont pas hygroscopiques, sont parfaitement solubles dans l'eau et conduisent à des solutions neutres. Ils constituent une classe d'agents tensioactifs nouveaux.

\* Les dérivés chlorés homologues donnent au cours de la distillation une proportion non négligeable de dithioacétal, ce phénomène n'est pratiquement pas observé dans le cas des dérivés bromés pour lesquels le rendement est donc supérieur

## DISCUSSION

Comme le montre le Tableau II, les valeurs des tensions superficielles, obtenues à partir de solutions aqueuses à 0,1% des différents composés synthétisés sont faibles de 15 à 20mNm<sup>-1</sup> pour les meilleurs. Trois de ces produits présentent en outre des structures que nous avons jugées particulièrement intéressantes.



dont la tension superficielle est excellente ( $\gamma_s$  0,1%, 25°C = 15,5mNm<sup>-1</sup>) est un tensio-actif bifide mixte. En effet, il présente à la fois une chaîne perfluorée et une chaîne hydrocarbonée longue. Cette structure lui confère donc simultanément un caractère :

- fluophile (chaîne fluorocarbonée)
- lipophile (chaîne hydrocarbonée longue)
- hydrophile (groupement ammonium)

Un tel composé est donc susceptible, à priori, de mettre en émulsion dans l'eau aussi bien des fluorocarbures que des hydrocarbures. Il doit également permettre d'obtenir des microémulsions de composés fluorocarbonés en l'absence de cotensio-actif, la chaîne perfluorée intervenant comme tensio-actif, la chaîne hydrocarbonée comme cotensio-actif.

De plus, la présence de la chaîne grasse hydrocarbonée permet d'abaisser la tension interfaciale de ce composé :  $\gamma_s$  0,1%, 25°C = 1,3mNm<sup>-1</sup> par rapport au cyclohexane.

Cette valeur extrêmement basse pour un tensio-actif fluoroalkylé, est caractéristique des agents de surface hydrocarbonés. Cette molécule présente donc simultanément les qualités des deux classes de molécules tensioactives (F-alkylées :  $\gamma_s$  basse et hydrocarbonées :  $\gamma_i$  basse).

Cette propriété trouve son application dans le domaine de la lutte anti-incendies (mousses AFFF) [49-51].

Des études comparatives portant sur plusieurs familles de produits présentant ces caractéristiques sont en cours au laboratoire [49,50,52]

La seconde structure qui nous a paru intéressante est celle du tensioactif suivant :

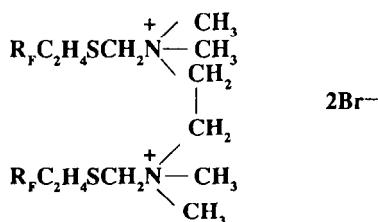


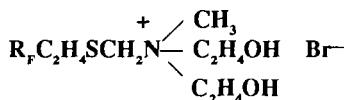
TABLEAU II

Rendements et caractéristiques physiques des bromures de (F-alkyl-2 éthylthiométhyl) ammonium et phosphonium.

+ $R_i$ $R_F C_2H_4SCH_2Z - R_2$ $Br^-$				Rdt(%)	T(°C)	$\gamma_s O,1\% (mNm^{-1})$
$R_F$	$Z$	$R_1$	$R_2$			
$C_6F_{13}$	N	$C_2H_5$	$C_2H_5$	$C_2H_5$	78	-
$C_6F_{13}$	N	$C_2H_5$	$C_2H_5$	82	137-138	22,7
$C_6F_{13}$	N	$CH_3$	$CH_3$	$C_6H_5$	87	92-93
$C_6F_{13}$	N	$CH_3$	$CH_3$	$CH_2C_6H_5$	88	17,5
$C_6F_{13}$	N	$CH_3$	$CH_3$	$nC_8H_{17}$	73	143
$C_6F_{13}$	N	$CH_3$	$CH_3$	$C_6F_{13}C_2H_4SCH_2$	81	175
$C_6F_{13}$	N	$CH_3$	$CH_3$	$C_6F_{13}C_2H_4SCH_2$	81	15,5
$C_6F_{13}$	N	$CH_3$	$CH_3$	$C_2H_4OH$	93	164-165
$C_6F_{13}$	N	$CH_3$	$CH_3$	$C_2H_4OH$	93	14,9
$C_6F_{13}$	N	$CH_3$	$CH_3$	$C_2H_4OH$	74-76	23,1
$C_6F_{13}$	N	$CH_3$	$CH_3$	$C_2H_4OH$	84	74-76
$C_6F_{13}$	N	$nC_4H_9$	$nC_4H_9$	$C_2H_4OH$	66	185
$C_6F_{13}$	N	$CH_3$	$CH_3$	$C_2H_4CO_2C_2H_5$	92	16,2
$C_4F_{19}$	P	Ph	Ph	Ph	85	85-86
$C_6F_{13}$	P	Ph	Ph	Ph	91	17,8
$C_6F_{13}$	P	Ph	Ph	Ph	158	106-108
$C_6F_{13}$	P	Ph	Ph	Ph	174-175	22,8
$C_6F_{13}$	P	Ph	Ph	Ph	23,9	29,6

Cette molécule est à la fois bifide et bicéphale, elle présente en effet deux chaînes perfluoroalkylées hydrophobes et deux têtes hydrophiles cationiques. Cette structure est encore très peu décrite dans la littérature. Le comportement de tels composés dans l'obtention et la stabilisation d'émulsions et de microémulsions mérite d'être étudié.

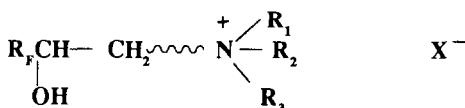
La troisième structure que nous avons retenue est



Cette molécule est caractérisée par la présence de fonctions hydroxyles qui augmentent le caractère hydrophile du tensio-actif. La présence de tels groupements hydrophiles non ioniques dans la structure de la molécule nous permet d'envisager l'utilisation de ce type d'agent de surface dans la formulation de mousse anti-incendie polyvalentes.

Dans la molécule de tensio-actif, le groupement fluoroalkylé permet de garder une forte hydrophobie et une oléophobie convenable. La partie hydroxylée, modulant la rétention d'eau de constitution de la mousse, permet d'améliorer sa stabilisation (la décantation de cette eau de constitution est fortement diminuée) et la rend ainsi utilisable à la fois sur les feux d'hydrocarbures et sur les feux de solvants polaires [53].

Des travaux récents réalisés au laboratoire, ont permis de montrer que des tensio-actifs du type:



$R_1, R_2, R_3$  = alkyl, aryl ou alkylaryl

$P = Z = 3$

conduisent à des mousses plus stables que celles obtenues avec des tensio-actifs fluorés non hydroxylés [53]. Cependant, il reste à déterminer si la proximité de la fonction hydroxyle par rapport à la chaîne *F*-alkylée (position  $\alpha$ ) est primordiale dans ce type de comportement.

Les tensions superficielles mesurées dans le cas des sels de phosphonium sont relativement élevées, l'intérêt de ces sels en tant qu'agents tensio-actifs est donc faible. Cependant, ils peuvent être le point de départ de nouvelles synthèses d'alcènes fonctionnalisés (réaction de Wittig).

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres R.M.N.  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$  ont été enregistrés sur un appareil Bruker Spectrospin WH-90DS ( $^1\text{H}=80\text{MHz}$ ;  $^{19}\text{F}=84,67\text{MHz}$ ), les spectres I.R. sur un spectromètre Leitz-Wetzlar modèle TTG. Les spectres de masse ont été effectués sur un appareil Delsi-Nermag R10-10B couplé à la chromatographie

en phase gazeuse. Les analyses élémentaires ont été réalisées par les laboratoires d'analyse du CNRS à Lyon. La pureté des produits a été contrôlée, pour les halogénures de (F-alkyl-2 éthylthio) méthyle sur C.P.V. Girdel (série 3000), colonne remplie OV1 (XE60, 60/80, 3m - température injecteur = température détecteur = 250°C) et pour les sels d'ammonium ou de phosphonium par C.C.M. (plaques Merck F254, éluant CHCl<sub>3</sub>). La mesure des tensions superficielles a été réalisée sur un tensiomètre Prolabo "Tensimat n3", celle des points de fusion, sur un appareil Buchi Tottoli (les points de fusion ne sont pas corrigés)

#### Synthèse des bromures de (F-alkyl-2 éthylthio) méthyle

Dans un ballon rôdé, surmonté d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, refroidi dans un bain de glace et placé sous atmosphère d'azote est introduite une quantité de 0,107 mole d'hémithioacétal R<sub>F</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SCH<sub>2</sub>OH [11] dans 50ml d'éther éthylique anhydre. Par l'intermédiaire de l'ampoule à brome, on additionne goutte à goutte une solution de 0,107 mole (environ 10ml) de tribromure de phosphore dans 50ml d'éther éthylique anhydre. L'addition terminée, le bain d'eau glacée est retiré et le mélange réactionnel est maintenu 12 heures sous agitation à température ambiante. Il est ensuite versé dans l'eau glacée puis extrait à l'éther. La phase éthérée est lavée avec une solution très diluée de soude (0,05%), puis plusieurs fois à l'eau. Après séchage sur sulfate de sodium, filtration et évaporation de l'éther, une distillation sous pression réduite permet d'obtenir les bromures de (F-alkyl-2 éthylthio) méthyle (cf. tableau I).



% mes(cal) : C 22,68(22,52); H 1,72(1,60); F 45,60(45,84); S 8,44(8,58); Br 21,55(21,45)  
S.M.(70eV) m/z(%) : 372(M<sup>+</sup>,30) 374(M<sup>+</sup>,30); 293(100).

I.R. film KBr,cm<sup>-1</sup> : ν<sub>C-F</sub>=1350-1100, ν<sub>C-Br</sub>=650,500.

R.M.N. <sup>1</sup>H (CCl<sub>4</sub>, TMS int.) δppm : 4,56(s,2H, -SCH<sub>2</sub>Br); 3,1-2,2 (m,4H,C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sup>-</sup>)

R.M.N. <sup>19</sup>F (CCl<sub>4</sub>, CFCl<sub>3</sub>, int.) δppm : -115,1(m,2F,CF<sub>2α</sub>); -125,0(m,2F,CF<sub>2β</sub>); -126,8(m,2F,CF<sub>2ω</sub>); -81,4(s,3F,CF<sub>3</sub>).



% mes(cal) : C 22,95(22,83); H 1,34(1,27), F 52,31(52,22); S 6,77(6,76); Br 16,63(16,92)  
S.M.(70eV) m/z(%) : 472(M<sup>+</sup>,27) 474(M<sup>+</sup>,27), 393(100).

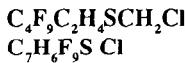
I.R. film KBr,cm<sup>-1</sup> : ν<sub>C-F</sub>=1350-1100, ν<sub>C-Br</sub>=640-500cm<sup>-1</sup>.

R.M.N. <sup>1</sup>H (CCl<sub>4</sub>, TMS int.) δppm : 4,56(s,2H, -SCH<sub>2</sub>Cl); 3,1-2,1 (m,4H,C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sup>-</sup>)

R.M.N. <sup>19</sup>F (CCl<sub>4</sub>, CFCl<sub>3</sub>, int.) δppm : -114,9(m,2F,CF<sub>2α</sub>), -122,4(m,2F,CF<sub>2β</sub>); -123,7(m,4F,(CF<sub>2</sub>)<sub>nγ</sub>); -126,8(m,2F,CF<sub>2ω</sub>); -81,4(s,3F,CF<sub>3</sub>).

#### Synthèse des chlorures de (F-alkyl-2 éthylthio) méthyle

Le mode opératoire est identique au précédent mais le tribromure de phosphore est remplacé par une quantité équimoléculaire de trichlorure de phosphore. Les chlorures de (F-alkyl-2 éthylthio) méthyle sont également obtenus par distillation sous pression réduite (cf. tableau I).

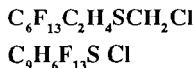


% mes(cal) . C 25,30(27,57); H 1,94(1,83); F 51,89(52,05); S 9,90(9,74); Cl 10,96(10,80).  
S.M.(70eV) m/z(%) 328(M<sup>+</sup>,40) 330(M<sup>+</sup>,14); 293(100).

I R. film KBr,cm<sup>-1</sup> . v<sub>C-F</sub>=1350-1100, v<sub>C-Br</sub>=750.

R.M.N <sup>1</sup>H(CCl<sub>4</sub>,TMS int.) δppm . 4,56(s,2H, -SCH<sub>2</sub>Cl); 3,1-2,1 (m,4H,C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sup>·</sup>)

R.M.N <sup>19</sup>F (CCl<sub>4</sub>, CFCl<sub>3</sub> int.) δppm -115,1(m,2F,CF<sub>2a</sub>), -125,0(m,2F,CF<sub>2b</sub>), -126,8(m,2F,CF<sub>2c</sub>), -81,4(s,3F,CF<sub>3</sub>).



% mes(cal) C 25,03(25,20); H 1,38(1,40), F 57,60(57,64); S 7,70(7,47); Cl 8,29(8,28)

S M (70eV) m/z(%) . 428(M<sup>+</sup>,43) 430(M<sup>+</sup>,15), 393(100).

I R. film KBr,cm<sup>-1</sup> . v<sub>C-F</sub>=1350-1100; v<sub>C-Cl</sub>=750

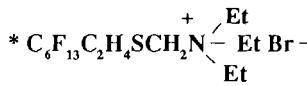
R.M.N <sup>1</sup>H(CCl<sub>4</sub>, TMS int.) δppm . 4,56(s,2H, -SCH<sub>2</sub>Cl); 3,1-2,1 (m,4H,C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sup>·</sup>)

R.M.N <sup>19</sup>F (CCl<sub>4</sub>, CFCl<sub>3</sub> int.) δppm -114,9(m,2F,CF<sub>2a</sub>); -122,4(m,2F,CF<sub>2b</sub>); -123,7(m,4F,(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>); -126,8(m,2F,CF<sub>2c</sub>); -81,3(s,3F,CF<sub>3</sub>)

#### Synthèse des bromures de (F-alkyl-2 éthyl thiométhyl) ammonium

Dans un ballon muni d'un agitateur magnétique, on introduit 0,1 mole de sulfure  $\alpha$ -bromé R<sub>f</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SCH<sub>2</sub>Br et d'amine NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>\* en solution dans deux ou trois volumes d'éther éthylique. La réaction est exothermique et pratiquement immédiate. Le sel quaternaire précipite sous la forme d'un solide blanc. L'agitation est maintenue jusqu'à consommation totale du sulfure  $\alpha$ -bromé. Le solide obtenu après filtration est abondamment rincé à l'éther puis recristallisé dans un mélange acétate d'éthyle / chloroforme (environ 10/1). Après filtration, les sels quaternaires sont obtenus avec de bons rendements (cf. tableau II).

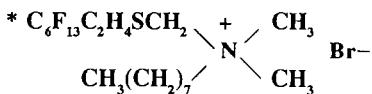
Analyses élémentaires effectuées pour quelques ammoniums quaternaires :



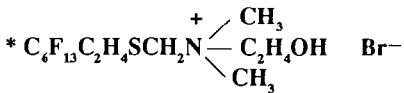
% mes (cal) C 31,30(31,36), H 3,74(3,66), F 43,00(43,03); S 5,65(5,57), N 2,55(2,44), Br 13,75(13,93)

---

\* Dans le cas de la préparation du sel double (C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SCH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br<sup>-</sup>, le rapport molaire sulfure  $\alpha$ -bromé/amine est égal à 2



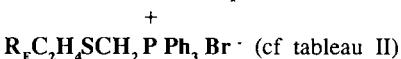
% mes (cal) : C 36,34(36,19); H 4,65(4,60); F 39,07(39,20); S 4,99(5,07); N 2,25(2,23), Br 12,69(12,70)



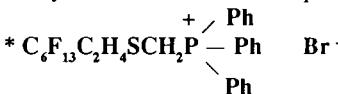
% mes (cal) . C 27,88(27,76); H 3,09(3,02); F 43,80(43,95); S 5,73(5,69); N 2,50(2,49); Br 14,15(14,24)

#### Synthèse des bromures de (F-alkyl-2 éthylthiométhyl) phosphonium

Dans un ballon rodé de 50ml, muni d'une agitation magnétique et surmonté d'un réfrigérant, on introduit 5,36 mmoles de sulfure  $\alpha$ -bromé  $\text{R}_f\text{C}_2\text{H}_4\text{SCH}_2\text{Br}$  et 6,97 mmoles (30% en excès) de triphénylphosphine en solution dans 20ml d'éther éthylique anhydre, puis on chauffe au reflux sous agitation pendant 48 heures. Il se forme un précipité blanc, qui est filtré sur verre fritté, rincé abondamment à l'éther puis recristallisé dans l'acétate d'éthyle. On obtient ainsi les sels de formule:



Analyse élémentaire effectuée pour le phosphonium :



% mes (cal) : C 44,19(44,08); H 2,87(2,86); F 33,75(33,60), S 4,21(4,35), P 4,10(4,22); Br 10,87(10,88)

#### REMERCIEMENT

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un Contrat de Recherches avec la Société ATOCHEM que nous remercions pour son aide matérielle.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 Du Pont de Nemours and Co , U.S Pat. 307 853 (1972).
- 2 Penwalt Corporation, U S Pat 4 126 633 (1978).
- 3 Ciba Geigy, Brit Pat 2 011 901 (1979).
- 4 American Cyanamid Co., U.S Pat 4 183 367 (1980).
- 5 R.RENSHAW, D.SEARLE, J.Am.Chem.Soc., 59,(1937)2056 .
- 6 A.STEITWEISER Jr., 'Solvolytic displacement reactions', McGraw-Hill, New York (1962).
- 7 P.BARTLETT, G.SWAIN, J.Am Chem.Soc., 71,(1949)1406 .
- 8 C.STIRLING, "Organic Chemistry of Sulfur", Plenum Press, New-York(1977) .
- 9 A.GYBIN, M.KRIMER, V SMIT, V.BOGDANOV, E.VOROB'EVA, Izv Akad. Nauk, SSSR, Ser Khim, 2 (1978) 510; Chem Abstr , 88, 169704 .
- 10 J.BOLSTER, R.KELLOG, J Chem.Soc ,Chem Comm.,14,(1978)630 .

- 11 F.MARTY, E.BOLLENS, E.ROUVIER, A.CAMBON, Bull Soc Chim Fr , accepté pour publication.
- 12 M.RICHE, Ann Chim.Phys ,43,(1855)283 .
- 13 T.ZINCKE, W.FROHENBERG, Ber.,42,(1909)2721 .
- 14 H.BOHME,H.FISHER,R FRANK,Ann ,563,(1949)54 .
- 15 H.BOHME,H GRAN,ANN.,577,(1952)68 .
- 16 H BOHME,L.TILS,B.UNTERHALT,Chem.Ber.,97,(1964)179 .
- 17 C PRICE,S.OAE,'Sulfur Bonding ', The Ronald Press Co.,New York(1962) .
- 18 H.BOHME,H.GRAN,Ann,581,(1950)133 .
- 19 F.BORDWELL,G.COOPER,J.Am.Chem.Soc.,73,(1951)5187 .
- 20 W.TRUCE,G.BIRUM,E.Mc BEE,J Am.Chem.Soc.,74,(1952)3594 .
- 21 F.BORDWELL,B.PITT,J.Am Chem.Soc.,77,(1955)572 .
- 22 F BORDWELL,G.COOPER,H.MORITA,J.Am.Chem.Soc.,79,(1957)376 .
- 23 L.PAQUETTE,J.Am.Chem.Soc.,86,(1964)4085 .
- 24 C.FORTES,H.FORTES,D.GONCALVES,An.Acad Bras.Cienc.,55,(1983)235 .
- 25 D.TULEEN,T.STEPHENS,Chem Ind (London)(1966)1555 .
- 26 D.TULEEN,V.MARCU, J Org Chem.,32,(1967)204 .
- 27 D.TULEEN,R.BENETT,J.Heterocycl.Chem.,6,(1969)115 .
- 28 H GAIS,Angew.Chem.Int.Ed Engl ,16,(1977)196 .
- 29 R.GOLSE,A.LIERMAIN,Bull.Trav.Soc.Pharm ,Bordeaux,87,(1949)42 .
- 30 R.ODA,K.TERAMURA,Bull.Inst.Chem.Research,Kyoto Univ.,26,(1951)88 .
- 31 N.JAIN, R.KAUSHAL, S.DESHPANDE, J.Indian Chem.Soc.,28,(1951)49 .
- 32 L.SUMMERS,Chem Reviews,55,(1955)301 .
- 33 H.BOHME,Chem.Ber.,69,(1936)1610 .
- 34 L.WALTER,L.GOODSON,R FOSBINDER,J.Am.Chem.Soc.,67,(1947)655 .
- 35 L.JIROUSEK,J.KOSTIR,Chem Listy,43,(1949)105 .
- 36 H.BOHME,B.HAACk,Chem Ber ,101,(1968)2971 .
- 37 H.CORKINS, L.STORACE, D.WEINBERGER, E.OSGOOD, S.LOWERY, Phosphor Sulfur,10,(1981)133 .
- 38 N.PASHKUROV, V.RESNIK, Khim.Geterotsikl.Soedin.,(1967)1087 .
- 39 C.GORALSKI,G.BU+RK,J.Org.Chem.,42,3094(1977) .
- 40 J.NORMANT,H DESHAYES,Bull.Soc Chim , Fr ,7,(1972)2854 .
- 41 T.SQUIRES, W.SCHMIDT,C.Mc CANDLICH Jr ,J Org.Chem.,40,(1975)134 .
- 42 H.HUDSON,G.de SPINOZA, J.Chem Soc ,Perkin, Trans 1 ,1,(1976)104 .
- 43 H BOHME, H.LOHMEYER, J.WICKOP, Ann ,587,(1954)51 .
- 44 H.DOLMAN, A.TEMPEL, H.KOOPMAN, K.WELLINGA,D.HAMMINGA, Recl.Trav.Chim Pays-Bas,88,(1969)417 .
- 45 A.ANDERSON Jr.,N.OWER,F.FREENOR,D.ERICKSON, Synthesis,6,(1976)398 .
- 46 H BARBER,R.FULLER,H.GREEN,H.ZWARTOUW,J.Appl.Chem.,3,(1953)266 .
- 47 H GROSS,E HOFT,Angew.Chem Int.Ed Engl.,6,(1967)335 .
- 48a- F.MARTY, Thèse de Doctorat,Nice(1986) ;  
b- F.MARTY,E.ROUVIER,A.CAMBON, Brevet Atochem,Fr.,8 600 135(1986) .
- 49 E.BOLLENS, Thèse de Doctorat,Nice(1989) .
- 50 E BOLLENS,F.SZONYI,A.CAMBON,Brevet Atochem,Fr .8 906 639(1989) .
- 51 E.BOLLENS,F.SZONYI,E.ROUVIER,L.ELEGANT,A CAMBON,J.Fluorine Chem.,(soumise) .
- 52 A.SISMONDI,P ABENIN,A CAMBON,Brevet Atochem,Fr ,8 817 240(1989) .
- 53 S SZONYI,Thèse de Spécialité,Nice(1983) .