

Received: December 12, 1989; accepted: March 10, 1990

METHODE DE PREPARATION D'UN NOUVEAU PRECURSEUR D'AGENTS  
TENSIOACTIFS PERFLUORES: LE F-HEXYL THIRANNE

V. Ya POPKOVA, L.S. GERMAN

Institut des Composés Eléments Organiques Nesmeyanov  
Académie des Sciences de l'U.R.S.S., 28 rue Varilov,  
117813 Moscou (U.R.S.S.)

S. SZONYI et A. CAMBON

Laboratoire de Chimie Organique du Fluor, Université de Nice,  
Parc Valrose, 06034 Nice Cédex (France)

SUMMARY

The synthesis of a new thiirane ( $C_6F_{13}-\overset{\overset{S}{\curvearrowright}}{CH}-CH_2$ ) is described. This compound is of interest as a potential precursor for new perfluorinated surfactants possessing the -SH group.

RESUME

La synthèse d'un nouveau thiirane ( $C_6F_{13}-\overset{\overset{S}{\curvearrowright}}{CH}-CH_2$ ) est décrite. Ce composé présente un intérêt en tant que précurseur potentiel de tensioactifs perfluorés possédant un groupement -SH.

INTRODUCTION

Lors de précédents travaux, nous avons synthétisé les F-alkyl oxiranes [1-4] à partir desquels nous avons pu obtenir de nouveaux agents tensioactifs perfluorés comportant un groupement hydroxyle porté par le carbone en  $\alpha$  de la chaîne perfluoroalkylée.

Nous avons pu évaluer l'effet du groupement -OH de tels tensioactifs sur la stabilité des mousses extinctrices polyvalentes [5,6]. Afin d'élucider notamment la cause de la stabilisation obtenue grâce au groupement hydroxyle, nous avons souhaité obtenir les tensioactifs homologues présentant un -SH à la place du -OH.

Aussi avons nous cherché à convertir des F-alkyl oxiranes en F-alkyl thiiranes. Dans ce but, nous avons tenté à partir des F-alkyl oxiranes plusieurs méthodes de synthèse des thiiranes F-alkylés correspondant utilisant soit des sels de thiocyanates [7,8], la thiourée [9,10], soit la triphenylphosphine [11], la dimethylthioformamide [12] en présence d'acide trifluoroacétique.

Malheureusement, ces méthodes ne nous ont pas conduit au F-alkyl thiiranes attendus ; nous avons soit récupéré l'époxyde de départ, soit obtenu le disulfure de bis (F-alkyl-2 hydroxy-2 éthyle). Nous avons alors transposé aux alcènes F-alkylés à longue chaîne une méthode de conversion des F-alkyl-2 éthylènes en F-alkyl thiiranes qui a été récemment mise au point avec des groupements perfluoroalkylés  $CF_3$  ou  $C_2F_5$  [13]. Cet essai s'imposait car il arrive fréquemment que des composés à chaîne F-alkylée longue réagissent différemment de leurs homologues à chaîne courte ( $CF_3$  notamment).

## SYNTHESE DE F-HEXYL THIRANNE

Nous avons opéré sur le F-hexyl-2 éthylène 1 ( $C_6F_{13}CH=CH_2$ ) La méthode utilisée (schéma I) consiste à faire réagir le monochlorure de soufre' ( $S_2Cl_2$ ) sur cet alcène. Le disulfure de bis(chloro-2 F-hexyl-1 éthyle) obtenu 2 peut conduire au F-hexyl thiiranne 6 par deux voies différentes:

(a) Action du chlore sur le composé 2 conduisant au chlorure de chloro-2 F-hexyl-1 éthane sulfonyle 3 puis action du sulfure d'hydrogène sur le composé 3 conduisant à un mélange de disulfure d'hydrogène et de chloro-2 F-hexyl-1



## PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres RMN du  $^{19}\text{F}$  et du  $^1\text{H}$  des composés 2 et 3 ont été enregistrés avec un appareil PERKIN-ELMER R-32 (respectivement 84,6 MHz et 90 MHz). Quant aux composés 4, 5 et 6, ils ont été enregistrés avec un appareil BRUCKER WP-200 SY (200 MHz). Le TMS est utilisé comme référence interne pour les spectres du  $^1\text{H}$  et le  $\text{CF}_3\text{COOH}$  comme référence externe pour les spectres du  $^{19}\text{F}$ . La pureté des composés 2 à 6 a été contrôlée en chromatographie en phase vapeur. L'analyse élémentaire a également été effectuée pour chacun des composés 2 à 6.

Préparation du disulfure de di-(chloro-2 F-hexyl-1 éthyl) 2

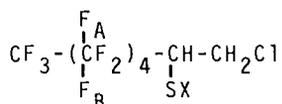
12,07 g de F-hexyléthylène 1 et 1,83 g de  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  sont agités dans un autoclave en acier de 200 ml pendant 15 heures à 115°C. La distillation du mélange permet de recueillir 4,27 g du composé 1 qui n'a pas réagi dans un piège relié au récepteur et refroidi à -78°C, et 4,81 g (43%) de composé 2 :  $\text{Eb}_{0,5} = 135-150^\circ\text{C}$  ; RMN du  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ ) :  $\delta$  centré à 4,1 (m,3H) ; RMN du  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CCl}_4$ ) :  $\delta$  centré à 4,2 (m,3F),  $\delta$  28,0-45,8 (m,10F).

Préparation du chlorure de chloro-2 F-hexyl-1 éthane sulfényle 3 (nc) (voie a)

3,4 g de composé 2 et 0,2 ml de  $\text{Cl}_2$  anhydre liquide sont agités dans un autoclave en acier pendant 5 jours à 20°C. La distillation du mélange permet d'obtenir 1,76 g (47,7%) de composé 3 :  $\text{Eb}_1 = 65-67^\circ\text{C}$  ; RMN du  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ ) :  $\delta$  centré à 4,1(m,3H) ; RMN du  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CCl}_4$ ) :  $\delta$  centré à 4,2 (m,3F),  $\delta$  centré à 32,0 (m,2F),  $\delta$  centré à 42,4 (m,2F),  $\delta$  centré à 44,4 (m,2F),  $\delta$  centré à 45,6 (m,2F),  $\delta$  centré à 49,3 (m,2F) ; Anal.Élém., Tr. C 21,36%, H 0,59%, F 54,69%, S 7,11%, Calc.  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{F}_{13}\text{Cl}_2\text{S}$ , C 21,40%, H 0,67%, F 55,00%, S 7,14%.

Obtention du mélange disulfure d'hydrogène et chloro-2 F-hexyl-1 éthyl 4 /chloro-2 F-hexyl-1 éthane thiol 5 (voie a)

3,37 g de composé 3 et 12 ml de H<sub>2</sub>S anhydre liquide sont placés dans un autoclave en acier pendant 24 heures à 20°C. Les produits gazeux sont alors éliminés puis le résidu est distillé permettant l'obtention de 1,30 g d'un produit qui est identifié par la RMN du proton et l'analyse élémentaire comme étant un mélange des deux composés 4 et 5 dans les proportions 2 : 1



composé 4 : X=SH

composé 5 : X=H ; Eb<sub>0,5</sub> = 54-55°C ;

RMN du <sup>1</sup>H (composé 4) (CCl<sub>4</sub>) : δ 3,05-3,85 (m,3H), δ 2,85 (s,SSH);

RMN du <sup>1</sup>H (composé 5) (CCl<sub>4</sub>) : δ 3,05-3,85 (m,3H), δ 1,95 (d,SH);

J<sub>CH-SH</sub> = 9,0 Hz ; RMN du <sup>19</sup>F (CCl<sub>4</sub>) (composé 4) : δ centré à 5,2

(m,3F), δ centré à 33,5 (m,1F<sub>A</sub>), δ centré à 34,7 (m,1F<sub>B</sub>), δ

centré à 42,8 (m,2F), δ centré à 45,8 (m,2F), δ centré à 46,3

(m,2F), δ centré à 50,0 (m,2F), J<sub>F<sub>A</sub>-F<sub>B</sub></sub> = 280 Hz ; RMN <sup>19</sup>F

(CCl<sub>4</sub>) (composé 5) : δ centré à 5,2 (m,3F), δ centré à 35,3

(m,1F<sub>A</sub>), δ centré à 36,8 (m,1F<sub>B</sub>), δ centré à 42,8 (m,2F),

δ centré à 45,8 (m,2F), δ centré à 46,3 (m,2F), δ centré à

50,0 (m,2F), J<sub>F<sub>A</sub>-F<sub>B</sub></sub> = 280 Hz ; Anal.Elém. du mélange, Tr.C 24,93%

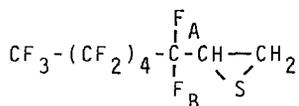
H 0,82%, F 56,27%, S 12,30%, Calc. C 22,04%, H 0,92%,

F 56,65%, S 12,25%.

Préparation du F-hexyl thiirane 6 (nc)

Voie a

A 3 ml de NMP, on ajoute goutte à goutte 1,02 g du mélange 4/5 dans les proportions 2:1 à 20°C. On laisse reposer le mélange réactionnel pendant 15 minutes. Puis on chauffe à 70-80°C sous une pression réduite de 1 torr. Les produits volatils sont recueillis dans un piège refroidi à -78°C. Le distillat est séché sur MgSO<sub>4</sub> puis redistillé. On obtient 0,50 g (56,2%) de composé 6 :



Eb<sub>23</sub>=65°C ; RMN du <sup>1</sup>H (CCl<sub>4</sub>) : δ centré à 2,60 (m,2H), δ centré à 3,36 (m,1H) ; RMN <sup>19</sup>F (CCl<sub>4</sub>) : δ centré à 7,6 (s,3F), δ centré à 41,0 (m,1F<sub>A</sub>), δ centré à 49,0 (m,1F<sub>B</sub>), δ centré à 48,4 (m,2F), δ centré à 49,2 (m,2F), δ centré à 49,5 (m,2F), δ centré à 52,9 (m,2F), J<sub>F<sub>A</sub>-F<sub>B</sub></sub>=270 Hz ; Anal.Elém., Tr. C 25,38%, H 0,98%, F 65,23%, S 8,71%, Calc. C<sub>8</sub>H<sub>3</sub>F<sub>13</sub>S, C 25,41%, H 0,80%, F 65,31%, S 8,48%.

### Voie b

A 3,3 g de composé 2, on ajoute lentement goutte à goutte en agitant et en refroidissant à -25°C, 1,12 g de P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. On chauffe ensuite le mélange pendant 15 minutes et on chauffe à 70-80°C sous une pression réduite de 3 torrs. Les produits volatils sont recueillis dans un piège refroidi à -78°C. On obtient 0,8 g (53%) de composé 6 ayant les mêmes caractéristiques spectrales que le composé obtenu précédemment par la voie a.

### REFERENCES

- 1 C.COUDURES, S.SZONYI, A.CAMBON, Fr.Demande FR 2 529 890 (1984).
- 2 C.COUDURES, R.PASTOR, A.CAMBON, J. Fluorine Chem., 24 (1984) 93.
- 3 M.M.CHAABOUNI, S.SZONYI, A.BAKLOUTI, A.CAMBON, Brevet MC 1925 (1987).
- 4 M.M.CHAABOUNI, S.SZONYI, A.BAKLOUTI, A.CAMBON, J.Fluorine Chem., 46 (1990) 307.
- 5 S.SZONYI, R.VANDAMME, A.CAMBON, J.Fluorine Chem., 30 (1985) 37.
- 6 S.SZONYI, A.CAMBON, Fr. Demande FR 2 530 623 (1984).
- 7 M.O.BRIMEYER, A.MEHROTA, S.QUICI, A.NIGAM, S.L. REGEN J.Org.Chem., 45 (1980) 4254.
- 8 H.BOUDA, M.E.BORREDON, M.DELMAS, A.GASET, Synth.Comm., 17 (1987) 943.

- 9 F.G.BORDWELL, H.M.ANDERSEN, J.Am.Chem.Soc., 75 (1953) 4959.
- 10 H.BOUDA, M.E.BORREDON, M.DELMAS, A.GASET, Synth.Comm., 19 (1989) 491.
- 11 T.H.CHAN, J.R.FINKEBIEN, J.Am.Chem.Soc., 94 (1972) 2880.
- 12 T.TAKIDO, Y.KOBAYASHI, K.ITABASHI, Synthesis (1986) 779.
- 13 R.A.BEKKER, V.Ya POPKOVA, L.A.ROSOV, I.L.KNUNYANTS, Bull.Acad.Sci.USSR (Div.Chem.Sci.), 33 (1984) 2342 (ed. anglaise).
- 14 V.Ya POPKOVA, M.V.GALAKHOV, I.L.KNUNYANTS, Bull.Acad.Sci.USSR (Div.Chem.Sci.) (1989) 116 (ed.russe).