

Received: November 23, 1989; accepted: November 12, 1990

SYNTHESE D' α -CHLORO (2-F-ALKYL ETHYL THIO)ACETATES D'ETHYLE EN VUE DE L'OBTENTION DE PRECURSEURS DE TENSIO-ACTIFS BICAUDAUX F-ALKYLES

S.Y. DIENG*, L.ROMAN, F.SZÖNYI et A.CAMBON

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

RESUME

Dans ce travail, nous rapportons la synthèse d' α -chloro (2-F-alkyl éthyl thio) acétates d'éthyle qui sont des intermédiaires de synthèse à forte potentialité. Nous avons étudié leur réactivité avec les thiols et les alcools: les composés de type dithioacétal obtenus constituent d'excellents précurseurs de molécules tensio-actives bifides (25 produits nouveaux ont été obtenus, identifiés et sont décrits).

SUMMARY

In this work we report the synthesis of ethyl α -chloro (F-alkyl-2 éthyl thio)acetates (F-alkyl: C_4F_9 -, C_6F_{13} -, C_8F_{17} -) which are potential synthetic intermediates. We investigated their reactivity with mercaptans and alcohols: the dithioacetal compounds are excellent precursors in the synthesis of double-tailed amphiphiles (25 new compounds were obtained, identified and described).

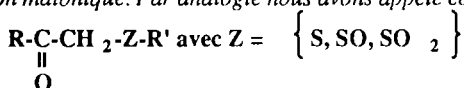
INTRODUCTION

Dans un travail précédent [1], nous avons rapporté la synthèse de molécules F-alkylées du type $R_F C_2 H_4 S(O)_n CH_2 Z$ (avec $n = 0, 2$ et $Z = H, -C_6H_5, -COC_6H_5, -COOEt, -COCH_3, -CN$). Nous souhaitons étudier leur réactivité carbanionique afin de les utiliser comme précurseurs de tensio-actifs par greffage d'un reste hydrophile sur le carbone en α ou α' de l'atome de soufre.

Lorsque $n = 0$ nous avons observé une inertie considérable au niveau du groupement méthylène en position "pseudomalonique"**, toutefois en utilisant le couplage spectrométrie de

* Département de Chimie - Faculté des Sciences - Université de DAKAR (Sénégal)

** Les composés maloniques sont des composés β -dicarbonylés du type $R-C(=O)-CH_2-C(=O)-R'$ éventuellement substitué sur le CH_2 intermédiaire. Ce CH_2 est appelé habituellement méthylène en position malonique. Par analogie nous avons appelé composé pseudo-malonique un produit du type :



masse-chromatographie en phase vapeur, nous avons pu déceler un très faible pourcentage de produit alkylé, notamment avec l'iodure de méthyle (5%).

Lorsque $n=2$, seules l'alkylation avec l'iodure de méthyle et l'acylation avec le chlorure d'acétyle à température ambiante donnent des résultats positifs. Dans un autre travail [2], nous avons rapporté la synthèse des di (2-F-alkyl éthylthio) méthanes de formule générale $(R_F C_2 H_4 S)_2 CH_2$ et l'étude de la réactivité du groupement méthylène en position "pseudomalonique" nous avait montré la même inertie chimique que précédemment.

Les β -disulfones correspondantes ont le même type de réactivité que les sulfones précédentes.

Cette réactivité très limitée nous a conduit à étudier le comportement de cette position pseudomalonique vis-à-vis d'autres réactifs.

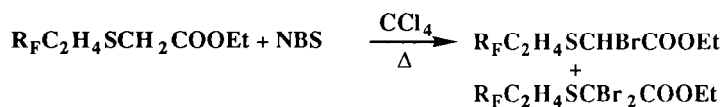
Dans ce travail, nous nous sommes limités au cas des (2-F-alkyl éthylthio) acétates d'éthyle $(R_F C_2 H_4 -S-CH_2-CO_2 Et)$ en présence de N-halogénosuccinimides et à la réactivité des composés α -halogénés obtenus $(R_F C_2 H_4 SCHClCO_2 Et)$, vis-à-vis des thiolates et des alcoolates. Les dithioacétals obtenus sont des intermédiaires très intéressants dans la synthèse de tensioactifs bifides.

RESULTATS ET DISCUSSION

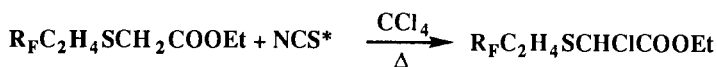
Halogénéation des (2-F-alkyl éthylthio) acétates d'éthyle

Les positions allyliques et maloniques sont généralement halogénées avec de bons rendements par les N-halosuccinimides [3,4], nous avons donc étudié dans un premier temps l'halogénéation de la position "pseudomalonique" des (2-F-alkyl éthylthio)acétates d'éthyle.

La N-bromosuccinimide (NBS) n'est pas sélective et conduit à un mélange de composés mono et di-bromés:



Ceux-ci sont très difficilement séparables par simple distillation, aussi avons-nous tenté de modifier les différents paramètres de la réaction afin d'obtenir le composé monobromé seul. Nous avons utilisé la N-chlorosuccinimide (NCS) et nous avons obtenu les produits attendus selon le schéma suivant :



Les différents α -chloro (2-F-alkyl éthyl thio) acétates d'éthyle ainsi que les caractéristiques physiques et les rendements correspondants sont consignés dans le Tableau I.

TABLEAU I

 $\text{R}_\text{F}\text{C}_2\text{H}_4\text{SCHClCOOEt}$

N°	R _F	Rdt. %	Eb°C/mmHg
1	C ₄ F ₉	85	65/10,4
2	C ₆ F ₁₃	86	88/10,4
3	C ₈ F ₁₇	79	105/10,2

Nous avons alors étudié la réactivité des α -chloro (2-F-alkyl éthyl thio) acétates d'éthyle vis-à-vis des thiols et des alcools.

REACTIVITE AVEC LES THIOLS

L'une des motivations qui nous a amenés à envisager la synthèse des α -chloro (2-F-alkyl éthyl thio) acétates d'éthyle est la préparation de tensioactifs bifides fluorés ou mixtes (une queue hydrophobe F-alkylée et une queue hydrophobe hydrocarbonée).

En effet, les tensioactifs fluorés abaissent la tension superficielle de l'eau (14-18mN/m) bien plus efficacement que les tensioactifs hydrocarbonés (20 à 30mN/m).

Inversement, les tensioactifs hydrocarbonés abaissent la tension interfaciale entre deux liquides non miscibles (1 à 3mN/m) bien plus efficacement que les tensioactifs fluorés (4 à 7mN/m).

Récemment [5,6], nous avons montré au laboratoire que les tensioactifs bifides mixtes provoquaient l'abaissement maximal des tensions superficielles et interfaciales correspondant

** Les produits ne sont pas souillés pour les composés dihalogénés correspondants comme c'était le cas avec la N-bromosuccinimide.*

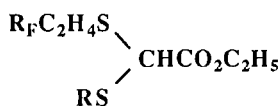
Il faut encore remarquer que la réaction s'effectue avec un léger excès de N-chlorosuccinimide et que la pureté du produit brut avant distillation est améliorée lorsqu'on opère en présence d'une petite quantité d'AIBN.

aux deux types de chaîne. L'étude de la réactivité des α -chloro (2-F-alkyl éthyl thio) acétates d'éthyle, nous a permis d'accéder d'une part à des précurseurs de tensioactifs à forte teneur en fluor, d'autre part à des précurseurs de tensioactifs bifides mixtes.

Nous avons préparé trois séries distinctes de produits à partir :

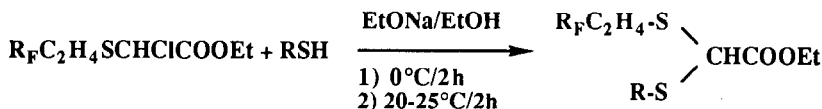
- des 2-F-alkyl éthane thiols
- des thiols hydrocarbonés
- des thiols aromatiques ou contenant un groupement aromatique

TABLEAU II



N°	Produits		Rdt %	Eb°C/mmHg
	R _F	R		
4	C ₄ F ₉	C ₄ F ₉ C ₂ H ₄	70	90/0,2
5	C ₄ F ₉	C ₆ F ₁₃ C ₂ H ₄	68	133/1
6	C ₄ F ₉	C ₈ F ₁₇ C ₂ H ₄	75	94/5.10 ⁻³
7	C ₆ F ₁₃	C ₆ F ₁₃ C ₂ H ₄	75	110/0,3
8	C ₆ F ₁₃	C ₈ F ₁₇ C ₂ H ₄	79	82/5.10 ⁻³
9	C ₈ F ₁₇	C ₈ F ₁₇ C ₂ H ₄	66	120/6.10 ⁻³
10	C ₄ F ₉	CH ₃ (CH ₂) ₅	64	87/0,3
11	C ₄ F ₉	CH ₃ (CH ₂) ₇	72,5	85/5.10 ⁻³
12	C ₄ F ₉	CH ₃ (CH ₂) ₁₁	63	94/6.10 ⁻³
13	C ₆ F ₁₃	CH ₃ (CH ₂) ₅	74	112/2
14	C ₆ F ₁₃	CH ₃ (CH ₂) ₇	77	115/4.10 ⁻³
15	C ₆ F ₁₃	CH ₃ (CH ₂) ₁₁	65	140/5.10 ⁻³
16	C ₈ F ₁₇	CH ₃ (CH ₂) ₅	70	125/6.10 ⁻³
17	C ₈ F ₁₇	CH ₃ (CH ₂) ₇	78	100/8.10 ⁻³
18	C ₈ F ₁₇	CH ₃ (CH ₂) ₁₁	80	150/8.10 ⁻³
19	C ₄ F ₉	C ₆ H ₅	64,5	86/6.10 ⁻³
20	C ₆ F ₁₃	C ₆ H ₅	81	125/0,3
21	C ₈ F ₁₇	C ₆ H ₅	79	104/5.10 ⁻³
22	C ₄ F ₉	C ₆ H ₅ CH ₂	52	88/1,5.10 ⁻²
23	C ₆ F ₁₃	C ₆ H ₅ CH ₂	73	85/5.10 ⁻³
24	C ₈ F ₁₇	C ₆ H ₅ CH ₂	60,5	110/6.10 ⁻³

La réaction a lieu selon le schéma général suivant :



avec $\text{R}=\text{R}_\text{F}\text{C}_2\text{H}_4$, $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n=5,7,11$) ou $\text{Ph}(\text{CH}_2)_n$ ($n=0,1$).

Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau II.

REACTIVITE AVEC LES ALCOOLS

L'étude de la réactivité des α -chloro(2-F-alkyl- éthylthio) acétates d'éthyle vis-à-vis des alcools est limitée : seul le méthanol nous a conduit à un hémithioacétal (produit **25**) avec de bons rendements (85%). Tous les autres alcools hydrocarbonés ou fluorés conduisent à des mélanges réactionnels dont la séparation s'est révélée impossible. Cette différence de réactivité avec les thiols est certainement imputable au fait que les thiolates sont plus nucléophiles [7,8] et moins basiques que les alcoolates. Ces derniers ne réagissent pas comme nucléophile mais comme base, arrachant le proton "pseudomalonique" rendu labile par les effets conjugués de l'atome de chlore, de la fonction ester et dans une moindre mesure de la chaîne fluorée. Le carbanion résultant réagit à son tour, ce qui conduit à des mélanges extrêmement complexes. Au contraire le méthanol réagit comme nucléophile (la base n'est pas nécessaire pour réaliser la réaction) [9].

CONCLUSION

Nous avons mis au point la synthèse d'une nouvelle classe de composés, les α -chloro (2-F-alkyl- éthyl thio) acétates d'éthyle, qui conduisent à des précurseurs de tensioactifs bifides avec de bons rendements.

Ce travail ne constitue qu'une partie de l'étude de la réactivité de ces dérivés chlorés, actuellement nous poursuivons l'exploration de leur réactivité vis-à-vis d'autres groupements fonctionnels.

PARTIE EXPERIMENTALE

Synthèse des composés **1** à **3**

$\text{R}_\text{F}\text{C}_2\text{H}_4\text{SCHClCO}_2\text{Et}$

Dans un ballon rôdé muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'une agitation magnétique on place 0,0085 mole de N-chlorosuccinimide et $1,22 \cdot 10^{-4}$ mole d'AIBN dans 15 ml de tétrachlorure de carbone. On ajoute ensuite 0,008 mole de (2-F-alkyl- éthylthio) acétate d'éthyle.

La solution est alors agitée et chauffée à 82-85°C pendant 7 heures.

On refroidit, on filtre, on évapore et on distille sous pression réduite.

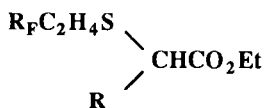
Nous donnons, à titre d'exemple, les résultats analytiques obtenus pour le produit **2** :
 $C_6F_{13}-C_2H_4-S-CHCl-CO_2Et$.

RMN ¹ H(CDCl ₃ /TMS)δppm:	1,3(t,3H,CH ₃ -CH ₂);2,5(m,2H,R _F -CH ₂); 3,1(m,2H,CH ₂ -S);4,4(q,2H,CH ₂ -O); 5,5(s,1H,S-CHClCO ₂ -).
RMN ¹⁹ F(CDCl ₃ /CFCl ₃)δppm:	-81,5(3F,CF ₃);-126,8(2F,CF _{2w}); -123,5(4F,(CF ₂) ₂); -122,5(2F,CF _{2b});-114,9(2F,CF _{2a});
S.M.(nombre de masse, formule):	69, CF ₃ ¹⁺ ;119, C ₂ F ₅ ¹⁺ ;122, CH ₂ S-CH ³⁵ ClCO ₂ ⁺ ; 124, CH ₂ -SCH ³⁷ ClCO ₂ ⁺ ;169 C ₃ F ₇ ¹⁺ ; 420, C ₆ F ₁₃ C ₂ H ₄ SCHCO ₂ ⁺ ; 427, C ₆ F ₁₃ C ₂ H ₄ S ⁺ =CH ³⁵ Cl; 429, C ₆ F ₁₃ C ₂ H ₄ S ⁺ =CH ³⁷ Cl;465, M-Cl ⁺ ; 517, M(³⁵ Cl)+18 ¹⁺ (I.C.); 519, M(³⁷ Cl)+18 ¹⁺ (I.C.)

Analyse élémentaire: C₁₂H₁₀ClF₁₃O₂S:

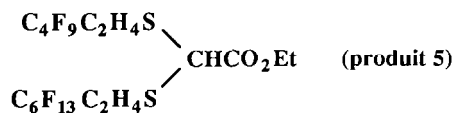
<u>calculé</u> :	C:28,77%, H:1,988%, F:49,35%, Cl:7,09%, S:6,4%
<u>trouvé</u> :	C:28,90%, H:2,03%, F:49,64%, Cl:6,98%, S:6,83%.

Synthèse des composés **4** à **24** :



Dans un ballon rodé équipé d'un réfrigérant, d'une agitation magnétique, d'une ampoule à brome, et refroidi dans un bain de glace, on place 0,0226 mole de sodium divisé en copeaux. On ajoute lentement sous atmosphère d'azote 25ml d'éthanol absolu par l'ampoule à brome. Lorsque tout le sodium a réagi, on ajoute goutte à goutte 0,0199 mole de thiol. On maintient l'agitation pendant 1 heure. On ajoute alors goutte à goutte 0,0199 mole d'un α-chloro (F-alkyl-2 éthylthio) acétate. La solution est agitée pendant 2 heures au bain de glace, puis 2 heures à température ambiante. On ajoute 60ml d'eau pour détruire l'éthylate de sodium en excès et dissoudre le chlorure de sodium formé. On extrait à l'éther éthylique, on lave la phase étherée à l'eau, on sèche sur sulfate de sodium, on filtre et on évapore le solvant. On distille sous pression réduite.

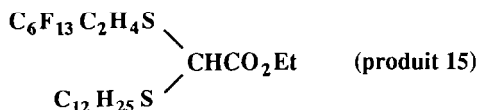
Nous donnons à titre d'exemple les résultats analytiques obtenus pour les produits 5, 15, 20 et 23 :



RMN ^1H (CDCl_3/TMS) δ ppm: 1,3(t, 3H, CH_3 - CH_2);
 2,4(m, 4H, $2 \times \text{R}_\text{F}$ CH_2);
 2,93(m, 4H, $2 \times \text{R}_\text{F}$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$);
 4,27(q, 2H, OCH_2CH_3);
 4,4(s, 1H, CHCO_2Et)
 RMN ^{19}F ($\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$) δ ppm: -81,7(6F, $2 \times \text{CF}_3$);
 -126,7(4F, $2 \times \text{CF}_{2w}$);
 -122,5 à -125,1(8F, $2 \times \text{CF}_{2p}$, $(\text{CF}_2)_{2p}$);
 -115(4F, $2 \times \text{CF}_{2a}$)
 S.M.(nombre de masse, formule): 45, EtO^+ ; 69, CF_3^+ ; 119, C_2F_5^+ ; 169, C_3F_7^+ ;
 293, $\text{C}_4\text{F}_9\text{C}_2\text{H}_4\text{S}^+ = \text{CH}_2$;
 393, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{S}^+ = \text{CH}_2$;
 365, $\text{C}_4\text{F}_9\text{C}_2\text{H}_4\text{S}^+ = \text{CHCO}_2\text{Et}$;
 465, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{S}^+ = \text{CHCO}_2\text{Et}$;
 671, $\text{M}-\text{CO}_2\text{Et}^+$; 744, M^+ .

Analyse élémentaire : $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{F}_{22}\text{O}_2\text{S}_2$

calculé : C:29,032%; H:1,882%; F:56,183%; S:8,6%
trouvé : C:28,97%; H:1,94%; F:56,08%; S:9,03%

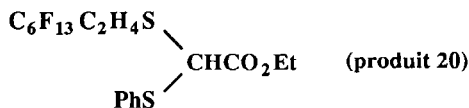


RMN ^1H (CDCl_3/TMS) δ ppm : 0,9(t, 3H, CH_3);
 1-2(m, 23H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ et $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}$);
 2-3,3(m, 6H, R_F CH_2CH_2 et $(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{S}$);
 4,3(q, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$);
 4,4(s, 1H, CHCO_2Et)
 RMN ^{19}F ($\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$) δ ppm: -81,4(3F, CF_3);
 -126,8(2F, CF_{2w});
 -123,8 (4F, $(\text{CF}_2)_{2p}$);
 -122,5(2F, CF_{2a}); -114,7(2F, CF_{2a}).
 S.M.(nombre de masse, formule): 43, C_3H_7^+ ; 69, CF_3^+ ;
 119, C_2F_5^+ ; 201, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}^+$;
 287, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{S}^+ = \text{CH}_2$;
 393, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{S}^+ = \text{CH}_2$;

425, $C_6F_{13}C_2H_4SCH=SH^+$;
 593, $C_6F_{13}C_2H_4S^+=CH-S(CH_2)_{11}CH_3$;
 666, M^+ .

Analyse élémentaire : $C_{24}H_{35}F_{13}O_2S_2$

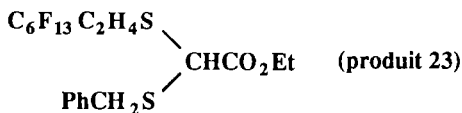
calculé : C:43,243%; H:5,255%; F:37,087%; S:9,609%
trouvé : C:42,87%; H:5,34%; F:36,96%; S:9,83%



RMN 1H ($CDCl_3$ /TMS) δ ppm: 1,27(t,3H, \underline{CH}_3 - \underline{CH}_2 0);
 2,47(m,2H, \underline{R}_F \underline{CH}_2);
 3,03(m,2H, \underline{R}_F \underline{CH}_2 \underline{CH}_2 S);
 4,2(q,2H, \underline{CH}_3 \underline{CH}_2 0);
 4,67(s,1H, \underline{CHCO}_2 Et);
 7,5(m,5H,Ph)
 RMN ^{19}F ($CDCl_3$ /CFCl $_3$) δ ppm: -81,4(3F, \underline{CF}_3);
 -126,8(2F, \underline{CF}_{2w});
 -123,8 (4F,(\underline{CF}_2) $_{2p}$);
 -122,5(2F, \underline{CF}_{2p}); -114,7(2F, \underline{CF}_{2a});
 S.M.(nombre de masse,formule): 69, \underline{CF}_3^+ ; 77,Ph $^+$;
 109,PhS $^+$; 119, $\underline{C}_2F_5^+$;
 121,PhS $\equiv C^+$; 169, $\underline{C}_3F_7^+$;
 195,Ph-S $^+=CHCO_2$ Et;
 391, $C_6F_{13}C_2H_4S=C^+$;
 393, $C_6F_{13}C_2H_4S^+=CH_2$;
 465, $C_6F_{13}C_2H_4S^+=CHCO_2$ Et);
 501,M-CO $_2$ Et $^+$; 574, M^+ .

Analyse élémentaire: $C_{18}H_{15}F_{13}O_2S_2$

Calculé : C:37,63%; H:2,613; F:43,03%; S:11,15%
trouvé : C:37,58%; H:2,64%; F:42,96%; S:11,34%



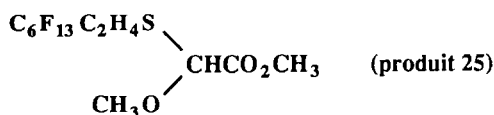
RMN 1H ($CDCl_3$ /TMS) δ ppm: 1,3(t,3H, \underline{CH}_3 - \underline{CH}_2 0);
 2-3,2(m,4H, \underline{R}_F \underline{CH}_2 \underline{CH}_2 S);
 3,9(s,2H,Ph \underline{CH}_2 S); 4,1(s,1H, \underline{CHCO}_2 Et);
 4,3(q,2H, \underline{CH}_3 \underline{CH}_2 0);
 7,4(s,5H,Ph);

RMN ^{19}F ($\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$) δ ppm: -81,4(3F, CF_3);
 -126,8(2F, CF_{2a});
 -123,8 (4F, $(\text{CF}_2)_{2b}$);
 -122,5(2F, CF_{2b}); -114,7(2F, CF_{2a});
 S.M.(nombre de masse,formule): 69, CF_3^{1+} ; 91, PhCH_2^{1+} ;
 119, $\text{C}_2\text{F}_5^{1+}$; 123, PhCH_2S^+ ;
 135, $\text{PhCH}_2\text{S}\equiv\text{C}^+$; 169, $\text{C}_3\text{F}_7^{1+}$;
 209, $\text{Ph-CH}_2\text{S}^+=\text{CHCO}_2\text{Et}$;
 391, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{S}\equiv\text{C}^+$;
 393, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{S}^+=\text{CH}_2$;
 465, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{S}^+=\text{CHCO}_2\text{Et}$;
 515, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{S}^+=\text{CHSCH}_2\text{Ph}$;
 588, M^+ .

Analyse élémentaire: $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{F}_{13}\text{O}_2\text{S}_2$

Calculé : C:38,775%; H:2,891; F:42,007%; S:10,884%
trouvé : C:39,06%; H:3,01%; F:41,86%; S:10,65%

Synthèse du composé 25 :



Dans un ballon rodé muni d'un réfrigérant, et d'une agitation magnétique, on place un α -chloro(2-F-alkyl éthyl thio)acétate dans du méthanol en excès. On porte le mélange à reflux sous agitation pour une durée de 15 heures. On évapore le méthanol et on distille. Nous donnons les résultats analytiques obtenus pour le produit 25:

RMN ^1H (CDCl_3/TMS) δ ppm: 2,43(m,2H, $\text{R}_\text{F}\text{CH}_2$);
 2,83(m,2H, $\text{R}_\text{F}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$);
 3,53(s,3H, CH_3O); 3,23(s,3H, CH_3O_2);
 5(s,1H, CHCO_2Et);

RMN ^{19}F ($\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$) δ ppm: -81,4(3F, CF_3);
 -126,8(2F, CF_{2a});
 -123,8 (4F, $(\text{CF}_2)_{2b}$);
 -122,5(2F, CF_{2b}); -114,7(2F, CF_{2a});
 S.M.(nombre de masse,formule): 59, $\text{CO}_2\text{CH}_3^{1+}$; 103, $\text{CH}_3\text{OCHCO}_2\text{CH}_3^{1+}$;
 119, $\text{C}_2\text{F}_5^{1+}$; 391, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{S}\equiv\text{C}^+$;
 423, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{S}^+=\text{CHOCH}_3$;
 451, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{SCH}(\text{OCH}_3)\text{C}\equiv\text{O}^+$.

Analyse élémentaire: $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{F}_{13}\text{O}_3\text{S}$

calculé : C:29,875%; H:2,282; F:51,245%; S:6,639%
trouvé : C:29,74%; H:2,31%; F:50,97%; S:7,03%

BIBLIOGRAPHIE

- 1 S.Y.DIENG, B.BERTAINA et A.CAMBON. J.Fluorine Chem.,28(1985)425.
- 2 B.BERTAINA, Thèse Doctorat, Université de Nice(1985).
- 3 F.L.GREEWOOD,M.D.KELLERT et J.SEDLAK,Org.Syn.,Coll.4(1963)108.
- 4 J.W.WILT et J.L.DIEBOLD,Org.Syn.Coll.4(1963)254.
- 5 A.SISMONDI, P.ABENIN et A.CAMBON,Fr.Demande 8 817 240(1988).
- 6 E.BOLLENS,F.SZÖNYI et A.CAMBON,Fr.Demande 8 906 639(1989).
- 7 A.J.EDWARDS et B.A. PEARSON, J.Am.Chem.Soc., 84 (1962) 16.
- 8 OAE, 'Organic Chemistry of Sulfur', Plenum, New York (1977).
- 9 E.R.THORNTON, Solvolysis Mechanisms, The Ronald Press Company, New Y (1964) 169.