

## Synthèse de diamines à chaînes perfluoroalkylées

Ph. Laurent, H. Blancou\* et A. Commeyras

Laboratoire de chimie organique, U.R.A.–C.N.R.S. no. 1097, Université Montpellier II, Place E. Bataillon, 34095 Montpellier Cédex 5 (France)

(Reçu le 2 avril 1992; accepté le 5 août 1992)

### Abstract

The addition of  $R_fI$  to *N*-allyl phthalimide, in the presence of zinc, in different solvents ( $CH_2Cl_2$ /protic agent) has been studied. Under appropriate conditions this reaction gives 3-*F*-alkyl-2-iodopropane-1-*N*-phthalimides or 2,3-bis(*F*-alkyl methyl)butane-1,4-di-*N*-phthalimides which are hydrolysed to the corresponding diamines.

### Résumé

L'addition de  $R_fI$  au *N*-allyl phthalimide, en présence de zinc, dans différents mélanges de solvants ( $CH_2Cl_2$ /agent protique) a été étudiée. Selon les conditions opératoires, cette réaction conduit majoritairement aux 3-*F*-alkyl-2-iodopropane-1-*N*-phthalimides ou aux 2,3-bis(*F*-alkyl méthyl)butane-1,4-di-*N*-phthalimides; l'hydrolyse de ces derniers permet l'obtention des diamines correspondantes.

### Introduction

Les diamines carbofluorées peuvent être des précurseurs de divers polymères: polyurées, polyamides ou encore polyimides, présentant de nombreuses applications: plastiques thermorésistants [1], isolants électriques [2], agent d'imperméabilisation de divers matériaux [3]. L'utilisation de ces difonctionnels comme agents complexants est également envisageable.

Nous avons rassemblé dans le Tableau 1, ci-après, quatre types de diamines. Les diamines I, II et III sont le plus souvent mentionnées dans la littérature. Les composés de type I et II [4, 5] ont été décrits dans les années 1950–1970 et ont été synthétisés par réduction de *F*-alkyl dinitrile (type I) ou action de l'ammoniac sur l'hexafluorobenzène (type II).

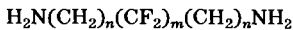
Actuellement, ce sont les composés de type III [7–9], dérivés de l'hexafluoropropane, possédant une ou plusieurs fonctions éther-oxyde, qui sont très fréquemment utilisés dans la synthèse des divers polyimides fluorés décrits.

\*Auteur auquel la correspondance doit être adressée.

TABLEAU 1

Principaux types de diamines fluorées

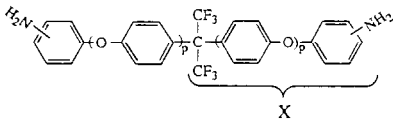
## Type I



$$m = 3, n = 1 \text{ [4a]}$$

$$m = 4, n = 1 \text{ [4b]}$$

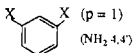
## Type III



$$p = 0, \text{NH}_2 \text{ 4,4}' \text{ [6]}$$

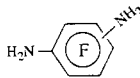
$$p = 1, \text{NH}_2 \text{ 3,3}' \text{ [7a]}$$

$$p = 1, \text{NH}_2 \text{ 4,4}' \text{ [7b]}$$



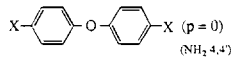
$$p = 1, \text{NH}_2 \text{ 4,4}' \text{ [8]}$$

## Type II



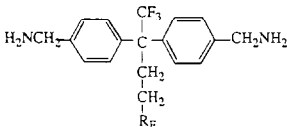
$$\text{NH}_2 \text{ méta [5a]}$$

$$\text{NH}_2 \text{ para [5b]}$$



$$p = 0, \text{NH}_2 \text{ 4,4}' \text{ [9]}$$

## Type IV



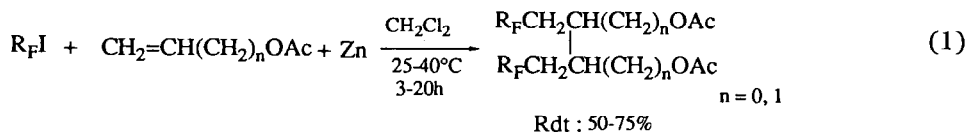
[10]

Si ces composés de type I, II et III permettent l'accès de nombreux polymères présentant les propriétés que nous avons évoquées, ils ne peuvent toutefois convenir à la synthèse de polymères à chaînes perfluoroalkylées pendantes relativement longues ( $\text{C}_6\text{F}_{13}$ ,  $\text{C}_8\text{F}_{17}$ ), contrairement aux composés de type IV. Ces derniers polymères, comme de récents travaux le montrent [11], possèdent des propriétés de surface remarquables pour des taux de fluor relativement modestes. Le composé de type IV [10] est à notre connaissance un des rares exemples de diamines à chaîne perfluoroalkylée décrit dans la littérature. Sa synthèse nécessite quatre étapes avec un rendement final proche de 20%.

Dans ce contexte il devenait intéressant de préparer, avec de bons rendements, des diamines à chaînes perfluoroalkylées à partir de composés fluorés industriels tels que les  $\text{R}_p\text{I}$  par une méthode aussi simple que possible.

Par ailleurs, au cours de travaux antérieurs, nous avons pu accéder aisément à des diacétates de diols polyfluorés, par addition de  $\text{R}_p\text{I}$  aux

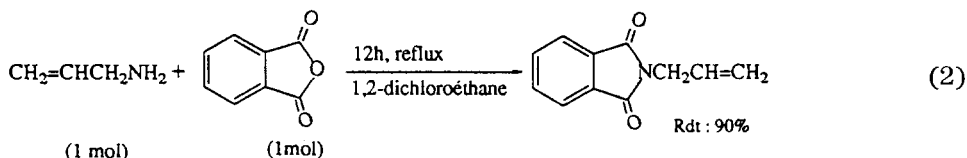
doubles liaisons carbone-carbone des acétates de vinyle et d'allyle, suivie *in situ* de dimérisation, en présence de zinc [12] selon (1):



Ce même type de réaction pouvait être envisagé en utilisant une amine insaturée telle que l'allylamine afin d'accéder aux diamines  $R_F CH_2 CH[CH(R_F CH_2)CH_2 NH_2]CH_2 NH_2$ .

## Résultats

Des essais préliminaires d'addition de  $R_F I$  à cette amine utilisée sans groupe protecteur, en présence de poudre de zinc, dans les conditions des travaux précités [12], nous ont conduits à des résultats peu satisfaisants, nous avons alors protégé la fonction amine par un groupe phtalyl selon (2):



### Addition de $R_F I$ au N-allylphtalimide

L'allylamine protégée a été mise en réaction dans divers mélanges de solvants a, b et c (cf. Tableau 2), en présence de  $R_F I$  et de poudre de zinc. Quatre types de produits décrits dans la réaction (3) ont été identifiés

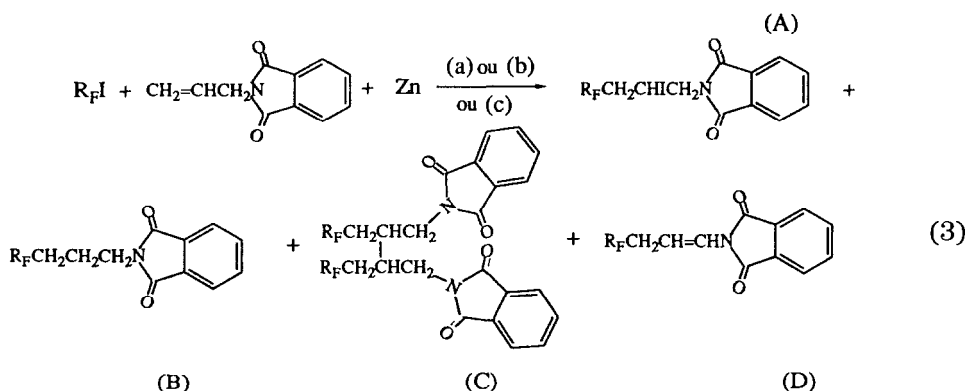
TABLEAU 2

Addition de  $R_F I$  au N-allyl phtalimide en présence de zinc

Solvants	Temps de réaction (h)	Température (°C)	Produits fluorés formés <sup>a</sup> (% mol)			
			A	B	C	D
(a) $CH_2Cl_2$	3-5	25-40	80-90	0-10	0-10	<5
(b) $CH_2Cl_2/MeOH^b$	24	40	<5	15-20	50-60	15-20
(c) $CH_2Cl_2/CH_3CH_2CO_2H^b$	20	40	<5	25-30	40-50	20

<sup>a</sup>Déterminés par RMN  $^{19}F$  spectroscopie.

<sup>b</sup>4:1 (mol/mol).



Les pourcentages des produits obtenus au cours de la réaction (3) sont rassemblés dans le Tableau 2.

Expériences (a): en présence de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sans agent protique, le dérivé polyfluoriodé A résultant d'une addition radicalaire de  $\text{R}_F\text{I}$  à la double liaison carbone-carbone\* est obtenu aisément. Il peut être facilement purifié par précipitation dans le mélange éther éthylique/éther de pétrole ou recristallisation dans le méthanol.

Expériences (b), (c): dans les mélanges  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /solvant protique (4:1, mol/mol) (solvant protique,  $\text{R}_F\text{I}$  et *N*-allyl phtalimide en quantité équimolaire) les diphtalimides C sont obtenus dans des proportions sensiblement identiques avec toutefois une meilleure sélectivité lors de l'emploi de méthanol (b). Le composé C peut être obtenu également en deux étapes après avoir soumis le dérivé iodé A à une élévation de température dans le dichlorométhane en présence du couple zinc-cuivre. Dans ce cas on retrouve les pourcentages des diphtalimides précédemment évoqués dans les expériences (b) et (c) (40–60%).

Tout comme dans les réactions de synthèse des diacétates fluorés [12] il apparaît que les réactions (b) et (c) font appel à deux types de mécanisme:

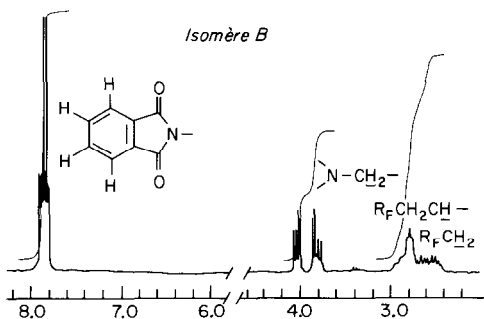
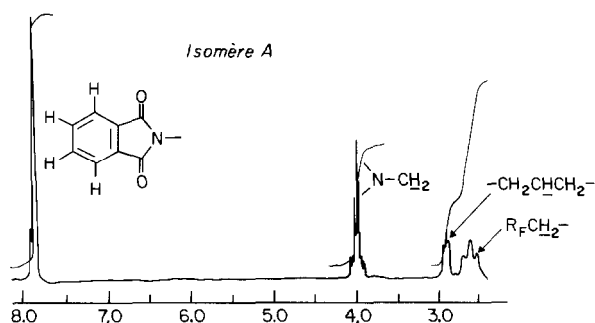
1. Une addition radicalaire de  $\text{R}_F\text{I}$  à la double liaison C=C type Kharasch, initiée par le métal.
2. Une dimérisation du dérivé iodé C de type Wurtz, induite par le même métal. Dans ce cas précis, l'utilisation d'un agent protique paraît activer la surface du métal pour permettre la réaction de dimérisation.

### Aspect stéréochimique

Les diamines protégées C sont synthétisées sous la forme d'un mélange de deux diastéréoisomères: *méso* et *thréo*. Dans le cas où la chaîne  $\text{R}_F = \text{C}_4\text{F}_9$ ,

\*Divers métaux sont susceptibles d'initier les réactions d'addition radicalaire de  $\text{R}_F\text{I}$  à des systèmes insaturés [13]. Pour notre part, nous avons montré le caractère effectif de cette initiation par le zinc ou le couple zinc-cuivre dans le processus d'addition de  $\text{R}_F\text{I}$  à certaines oléfines [14].

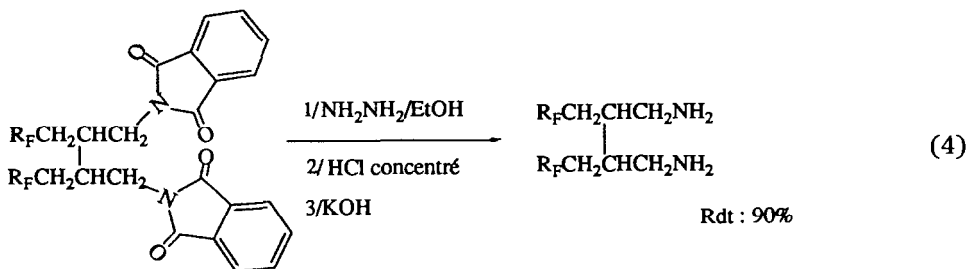
ces diastéréoisomères ont été séparés par cristallisation et par différence de solubilité dans le mélange éther éthylique/éther de pétrole, leurs spectres RMN  $^1\text{H}$  (acétone- $d_6$ ) respectifs ont été rapportés ci-après.



Spectre no. 1. RMN  $^1\text{H}$  des diastéréoisomères du 2,3-bis(fluorobutyl méthyl)butane-1,4-di-*N*-phtalimide.

### Déprotection des phtalimides

Elle est effectuée de façon classique, au moyen d'hydrate d'hydrazine en milieu alcoolique selon (4):



Notons toutefois que dans ce cas précis, une telle réaction nécessite des proportions molaires particulières pour le mélange éthanol/hydrate d'hydrazine (rapport molaire  $\leq 10$ ).

## Partie expérimentale

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés au moyen d'un appareil Bruker AC 250 travaillant à 235,36 MHz pour  $^{19}\text{F}$  et 250,13 MHz pour  $^1\text{H}$ . Les déplacements chimiques dans le cas du  $^{19}\text{F}$  sont comptés négativement à partir de  $\text{CCl}_3\text{F}$  à champ croissant, les déplacements chimiques dans le cas du  $^1\text{H}$  sont comptés positivement à partir de  $\text{SiMe}_4$  à champ décroissant. Les signaux sont caractérisés par leur déplacement en ppm, leurs constantes de couplage  $J$  en Hz ainsi que par leur multiplicité. Les spectres IR ont été enregistrés au moyen d'un appareil Perkin-Elmer 1420, les spectres de masse au moyen d'un appareil JEOL LMS D100.

Les points de fusion et d'ébullition ont été mesurés au moyen d'un appareil de Tottoli, ils ne sont pas corrigés.

Les analyses ont été effectuées par le Service Central de Microanalyse du Centre National de la Recherche Scientifique.

Les produits fluorés de départ ont été fournis par la Société Atochem.

Le pourcentage de chaque espèce est calculé grâce à l'intégration des différents signaux caractéristiques en RMN  $^{19}\text{F}$  250 MHz:  $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHI}-$ ,  $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}-$ ,  $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$  par la formule  $(\sum fi/Ni)/(\sum fi/Ni) \times 100$ , où  $fi$  représente la hauteur d'intégration du signal fonctionnel et  $Ni$  le nombre d'atomes lui correspondant.

### Expériences (a) (Tableau 2): Protocole

#### Synthèse des 3-perfluoroalkyl-2-iodopropane-1-N-phthalimides

Dans un Erlen rodé de 100 ml surmonté d'un réfrigérant, 17,3 g de  $\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$  (0,05 mol), ou 22,3 g de  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$  (0,05 mol), ou 27,3 g de  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{I}$  (0,05 mol) sont ajoutés lentement à une dispersion de 3,27 g de zinc (0,05 mol) et 9,35 g de *N*-allylphthalimide (0,05 mol) dans 15 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  soumis à agitation. Le temps et les températures de réaction sont respectivement de 4 h et 25 °C pour le  $\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$  et le  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$ , 4 h et 40 °C pour le  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{I}$ . Le milieu réactionnel est ensuite filtré, lavé une fois avec une solution d' $\text{HCl}$  0,1 N, puis deux fois à l'eau, la phase organique est récupérée, séchée par  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhydre, le solvant est distillé sous pression réduite. Rdt.  $R_F$ :  $\text{C}_4\text{F}_9=90\%$ ;  $\text{C}_6\text{F}_{13}=85\%$ ;  $\text{C}_8\text{F}_{17}=80\%$ . Les produits sont purifiés par cristallisation dans le méthanol.

3-Perfluorobutyl-2-iodopropane-1-*N*-phthalimide: F, 71 °C. IR ( $\nu \text{ cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}-\text{F})=1350-1100$ ;  $\nu(\text{C}=\text{O})=1725$ . RMN  $^{19}\text{F}$  (Bruker AC 250) (acétone- $d_6$ )  $\delta$ :  $\text{CF}_3=-80,84$  (m, 3F);  $\text{CF}_2\text{CH}_2=-112,76$  (m, 2F);  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2=-123,93$  (m, 2F);  $\text{CF}_3\text{CF}_2=-125,50$  (m, 2F) ppm. RMN  $^1\text{H}$  (Bruker AC 250) ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ :  $\text{C}_6\text{H}_4=7,82$  (m, 4H);  $\text{CHI}=4,71$  (m, 1H);  $\text{CH}_2\text{N}(\text{CO}-)_2=4,05$  (m, 2H);  $R_F\text{CH}_2=2,90$  (m, 2H) ppm. SM ( $m/z$ ) FAB positif (matrice NOBA): 534 ( $\text{M}+\text{H}^{+}$ ); 406 ( $\text{M}-\text{I}^{+}$ ); 160 ( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{NCH}_2^{+}$ ). Analyse:  $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{F}_9\text{INO}_2$  calculé: C=33,79; H=1,70; F=32,07; N=2,63%. Trouvé: C=34,37; H=1,83; F=32,03; N=2,79%.

3-Perfluorohexyl-2-iodopropane-1-*N*-phthalimide: F, 77 °C. IR ( $\nu \text{ cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}-\text{F})=1350-1100$ ;  $\nu(\text{C}=\text{O})=1725$ . RMN  $^{19}\text{F}$  (Bruker AC 250) (acétone-

$d_6$ )  $\delta$ :  $CF_3 = -80,57$  (m, 3F);  $CF_2CH_2 = -112,49$  (m, 2F);  $CF_2CF_2CH_2 = -121,26$  (m, 2F);  $CF_2(CF_2)_2CH_2 = 122,33$  (m, 2F);  $CF_2(CF_2)_3CH_2 = -122,98$ ;  $CF_3CF_2 = -125,68$  (m, 2F) ppm. RMN  $^1H$  (Bruker AC250) ( $CDCl_3$ )  $\delta$ :  $C_6H_4 = 7,82$  (m, 4H);  $CHI = 4,70$  (m, 1H);  $CH_2N(CO-)_2 = 4,05$  (m, 2H);  $R_FCH_2 = 2,91$  (m, 2H) ppm. SM ( $m/z$ ) FAB positif (matrice NOBA): 634 ( $M+H^{+}$ ); 506 ( $M-I^{+}$ ); 160 ( $C_6H_4(CO)_2NCH_2^{+}$ ). Analyse:  $C_{17}H_9F_{13}INO_2$  calculé: C = 32,25; H = 1,43; F = 39,01; N = 2,21%. Trouvé: C = 32,16; H = 1,48; N = 2,31; F = 38,77%.

3-Perfluoro-octyl-2-iodopropane-1-*N*-phtalimide: F, 90 °C. IR ( $\nu$   $cm^{-1}$ ):  $\nu(C-F) = 1350-1100$ ;  $\nu(C=O) = 1725$ . RMN  $^{19}F$  (Bruker AC 250) (acétone- $d_6$ )  $\delta$ :  $CF_3 = -80,51$  (m, 3F);  $CF_2CH_2 = -112,45$  (m, 2F);  $CF_2CF_2CH_2 = -121,02$  (m, 2F);  $CF_2CF_2(CF_2)_2CH_2 = -121,28$  (m, 4F);  $CF_2(CF_2)_4CH_2 = -122,11$ ;  $CF_3CF_2CF_2 = -122,88$ ;  $CF_3CF_2 = -125,59$  (m, 2F) ppm. RMN  $^1H$  (Bruker AC 250) ( $CDCl_3$ )  $\delta$ :  $C_6H_4 = 7,83$  (m, 4H);  $CHI = 4,71$  (m, 1H);  $CH_2N(CO-)_2 = 4,06$  (m, 2H);  $R_FCH_2 = 2,90$  (m, 2H) ppm. SM ( $m/z$ ) FAB positif (matrice NOBA); 734 ( $M+H^{+}$ ); 606 ( $M-I^{+}$ ); 160 ( $C_6H_4(CO)_2NCH_2^{+}$ ). Analyse:  $C_{19}H_9F_{17}INO_2$  calculé: C = 31,13; H = 1,24; F = 44,05; N = 1,91%. Trouvé: C = 31,61; H = 1,15; N = 2,04; F = 45,62%.

### Expériences (b) et (c) (Tableau 2): Protocole

#### Synthèse des 2,3-bis(perfluoroalkyl méthyl)butane-1,4-di-*N*-phtalimide

Aux quantités des  $R_FI$  précisées dans le protocole des expériences (a) (0,05 mol), sont mélangés 1,6 g de méthanol (0,05 mol) [exp. (b)], ou 3,7 g d'acide propionique (0,05 mol) [exp. (c)]. Ces solutions sont ajoutées lentement aux quantités de zinc et de *N*-allylphtalimide et de solvant précisées dans le protocole (a). Le milieu réactionnel est porté à 40 °C, 20–24 h après la fin de l'addition quel que soit le  $R_FI$  utilisé. Le milieu réactionnel est ensuite filtré, lavé une fois avec une solution d'HCl 0,1 N, puis deux fois à l'eau, la phase organique est récupérée, séchée par  $Na_2SO_4$  anhydre, le solvant est distillé sous pression réduite. Rdt.  $R_F$ :  $C_4F_9 = 60\%$ ,  $C_6F_{13} = 55\%$ ,  $C_8F_{17} = 50\%$ . Les diphtalimides sont séparés du milieu réactionnel par précipitation dans le mélange éther éthylique/éther de pétrole.

Les différents produits de la réaction décrits dans le Tableau 2 ont été séparés et caractérisés dans le cas où  $R_F = C_4F_9$ .

2,3-Bis(perfluorobutyl méthyl)butane-1,4-di-*N*-phtalimide: Isomère A: F, 140 °C. IR ( $\nu$   $cm^{-1}$ ):  $\nu(C-F) = 1350-1100$ ;  $\nu(C=O) = 1765, 1705$ . RMN  $^{19}F$  (Bruker AC 250) (acétone- $d_6$ )  $\delta$ :  $CF_3 = -80,88$  (m, 6F);  $CF_2CH_2 = -112,38$  (m, 4F);  $CF_2CF_2CH_2 = -123,68$  (m, 4F);  $CF_3CF_2 = -125,50$  (m, 4F) ppm. RMN  $^1H$  (Bruker AC 250) (acétone- $d_6$ )  $\delta$ :  $C_6H_4 = 7,87$  (m, 8H);  $CH_2N(CO-)_2 = 3,98$  (m, 4H);  $CH_2CHCH_2 = 2,88$  (m, 2H);  $R_FCH_2 = 2,61$  (m, 4H) ppm. SM ( $m/z$ ) FAB positif (matrice NOBA): 813 ( $M+H^{+}$ ); 666 ( $M-C_6H_4(CO)_2N^{+}$ ). Analyse:  $C_{30}H_{18}F_{18}N_2O_4$  calculé: C = 44,35; H = 2,23; F = 42,09; N = 3,45%. Trouvé: C = 44,51; H = 2,32; N = 3,66; F = 43,27%. Isomère B: F, 169 °C. IR ( $\nu$   $cm^{-1}$ ):  $\nu(C-F) = 1350-1100$ ;  $\nu(C=O) = 1765, 1705$ . RMN  $^{19}F$  (Bruker AC 250) (acétone- $d_6$ )  $\delta$ :  $CF_3 = -80,80$  (m, 6F);

$\text{CF}_2\text{CH}_2$  système AB = -111,14 et -112,18 ( $J_{\text{AB}} = 318$  Hz (4F));  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2 = -123,82$  (m, 4F);  $\text{CF}_3\text{CF}_2 = -125,42$  (m, 4F) ppm. RMN  $^1\text{H}$  (Bruker AC 250) (acétone- $d_6$ )  $\delta$ :  $\text{C}_6\text{H}_4 = 7,86$  (m, 8H);  $\text{CH}_2\text{N}(\text{CO}-)_2 = 3,92$  (m, 4H);  $\text{CH}_2\text{CHCH}_2 = 2,79$  (m, 2H);  $\text{R}_\text{F}\text{CH}_2 = 2,76$  (m, 4H) ppm. SM ( $m/z$ ) FAB positif (matrice NOBA): 813 ( $\text{M} + \text{H}^+$ ); 666 ( $\text{M} - \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N}^+$ ). Analyse:  $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{F}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$  calculé: C = 44,35; H = 2,23; F = 42,09; N = 3,45%. Trouvé: C = 45,11; H = 2,06; F = 41,15; N = 3,54%.

Produits secondaires de la réaction séparés par chromatographie dans un mélange équimolaire  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{F113}$ .

3-Perfluorobutyl propane-1-*N*-phtalimide: F, 55 °C. IR ( $\nu \text{ cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}-\text{F}) = 1350-1100$ ;  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1725$ . RMN  $^{19}\text{F}$  (Bruker AC 250) (acétone- $d_6$ )  $\delta$ :  $\text{CF}_3 = -80,88$  (m, 3F);  $\text{CF}_2\text{CH}_2$  (m, 4F) = -113,94 (m, 2F);  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2 = -123,88$  (m, 2F);  $\text{CF}_3\text{CF}_2 = -125,66$  (m, 2F) ppm. RMN  $^1\text{H}$  (Bruker AC 250) (acétone- $d_6$ )  $\delta$ :  $\text{C}_6\text{H}_4 = 7,85$  (m, 4H);  $\text{CH}_2\text{N}(\text{CO}-)_2 = 3,82$  (t,  $J = 6,9$  Hz, 2H);  $\text{R}_\text{F}\text{CH}_2 = 2,40$  (m, 2H);  $\text{CH}_2\text{CH}_2 = 2,05$  (m, 2H) ppm. SM ( $m/z$ ) FAB positif (matrice NOBA); 408 ( $\text{M} + \text{H}^+$ ); 160 ( $\text{M} - \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{NCH}_2^+$ ). Analyse:  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{F}_9\text{NO}_2$  calculé: C = 44,24; H = 2,47; F = 41,99; N = 3,44%. Trouvé: C = 44,21; H = 2,80; F = 39,59; N = 3,53%.

3-Perfluorobutyl prop-1-ène-1-*N*-phtalimide: F, 106 °C. IR ( $\nu \text{ cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}-\text{H}) = 2960$ ;  $\nu(\text{C}-\text{F}) = 1350-1100$ ;  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1175, 1760, 1725$ . RMN  $^{19}\text{F}$  (Bruker AC 250) (acétone- $d_6$ )  $\delta$ :  $\text{CF}_3 = -80,81$  (m, 3F);  $\text{CF}_2\text{CH}_2$  (m, 4F) = -112,64 (m, 2F);  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2 = -123,33$  (m, 2F);  $\text{CF}_3\text{CF}_2 = -125,64$  (m, 2F) ppm. RMN  $^1\text{H}$  (Bruker AC 250) (acétone- $d_6$ )  $\delta$ :  $\text{C}_6\text{H}_4 = 7,90$  (m, 4H);  $\text{CHN}(\text{CO}-)_2 = 6,96$  (d,  $J = 12$  Hz, 1H);  $\text{CH}=\text{CH} = 6,62$  (m, 1H);  $\text{R}_\text{F}\text{CH}_2 = 3,25$  (td,  $J_{\text{HF}} = 18,8$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 4,5$  Hz, 2H) ppm. SM ( $m/z$ ) FAB positif (matrice NOBA); 406 ( $\text{M} + \text{H}^+$ ).

2,3-Bis(perfluorohexyl méthyl)butane-1,4-di-*N*-phtalimide: F, 140 °C (36:64, A/B). IR ( $\nu \text{ cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}-\text{F}) = 1350-1100$ ;  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1705, 1765$ . RMN  $^{19}\text{F}$  (Bruker AC 250) (acétone- $d_6$ )  $\delta$ : Isomère A:  $\text{CF}_3 = -80,60$  (m, 6F);  $\text{CF}_2\text{CH}_2 = -112,08$  (m, 4F);  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2 = -121,23$  (m, 4F);  $\text{CF}_2(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2 = 122,36$  (m, 4F);  $\text{CF}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2 = -122,73$  (m, 4F);  $\text{CF}_3\text{CF}_2 = -125,74$  (m, 4F) ppm. RMN  $^1\text{H}$  (Bruker AC 250) (acétone- $d_6$ )  $\delta$ :  $\text{C}_6\text{H}_4 = 7,84$  (m, 8H);  $\text{CH}_2\text{N}(\text{CO}-)_2 = 3,99$  (m, 4H);  $\text{CH}_2\text{CHCH}_2 = 2,89$  (m, 2H);  $\text{R}_\text{F}\text{CH}_2 = 2,61$  (m, 4H) ppm. Isomère B:  $\text{CF}_3 = -80,60$  (m, 6F);  $\text{CF}_2\text{CH}_2$  système AB = -110,76 et -112,94 ( $J_{\text{AB}} = 261$  Hz (4F));  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2 = -123,82$  (m, 4F);  $\text{CF}_2(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2 = -121,23$  (m, 4F);  $\text{CF}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2 = -122,36$  (m, 4F);  $\text{CF}_3\text{CF}_2 = -125,42$  (m, 4F);  $\text{C}_6\text{H}_4 = 7,84$  (m, 8H);  $\text{CH}_2\text{N}(\text{CO}-)_2 = 3,91$  (m, 4H);  $\text{CH}_2\text{CHCH}_2 = 2,78$  (m, 2H);  $\text{R}_\text{F}\text{CH}_2 = 2,76$  (m, 4H) ppm. SM ( $m/z$ ) FAB positif (matrice NOBA): 1012 ( $\text{M}^+$ ); 934 ( $\text{M} - \text{C}_6\text{H}_6^+$ ). Analyse (A+B):  $\text{C}_{34}\text{H}_{18}\text{F}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$  calculé: C = 40,33; H = 1,79; F = 48,79; N = 2,77%. Trouvé: C = 40,17; H = 1,81; F = 48,75; N = 2,87%.

2,3-Bis(perfluoro-octyl méthyl)butane-1,4-di-*N*-phtalimide: F, 135 °C (67:33, A/B). IR ( $\nu \text{ cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}-\text{F}) = 1350-1100$ ;  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1705, 1765$ . RMN  $^{19}\text{F}$  (Bruker AC 250) (acétone- $d_6$ )  $\delta$ : Isomère A:  $\text{CF}_3 = -80,54$  (m, 6F);  $\text{CF}_2\text{CH}_2 = -112,04$  (m, 4F);  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2 = -120,98$  (m, 2F);  $\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2 = 121,35$  (m, 8F);  $\text{CF}_2(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2 = -122,19$ ;  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2 =$



-122,69;  $\text{CF}_3\text{CF}_2 = -125,65$  (m, 2F) ppm. RMN  $^1\text{H}$  (Bruker AC 250) (acétone- $d_6$ )  $\delta$ :  $\text{C}_6\text{H}_4 = 7,84$  (m, 8H);  $\text{CH}_2\text{N}(\text{CO}-)_2 = 3,99$  (m, 4H);  $\text{CH}_2\text{CHCH}_2 = 2,89$  (m, 2H);  $\text{R}_F\text{CH}_2 = 2,61$  ppm. Isomère B:  $\text{CF}_3 = -80,54$  (m, 6F);  $\text{CF}_2\text{CH}_2$  système AB = -110,81 et -112,87 ( $J_{\text{AB}} = 273$  Hz (4F));  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2 = -120,98$  (m, 4F);  $\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2 = -121,35$  (m, 8F);  $\text{CF}_2(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2 = -122,19$ ;  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2 = -122,69$ ;  $\text{CF}_3\text{CF}_2 = -125,65$  (m, 4F);  $\text{C}_6\text{H}_4 = 7,84$  (m, 8H);  $\text{CH}_2\text{N}(\text{CO}-)_2 = 3,91$  (m, 4H);  $\text{CH}_2\text{CHCH}_2 = 2,78$  (m, 2H);  $\text{R}_F\text{CH}_2 = 2,76$  (m, 4H) ppm. SM ( $m/z$ ) FAB positif (matrice NOBA): 1212 ( $\text{M}^+$ ); 1108 ( $\text{M} + \text{H} - \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$ ). Analyse (A+B):  $\text{C}_{38}\text{H}_{18}\text{F}_{34}\text{N}_2\text{O}_4$  calculé: C = 37,64; H = 1,50; F = 53,27; N = 2,31%. Trouvé: C = 37,43; H = 1,52; F = 53,47; N = 2,53%.

*Synthèse des 2,3-bis(perfluoroalkyl méthyl)butane-1,4-diamine*

2,3-Bis(fluoroalkyl méthyl)-1,4-di-*N*-phtalimide butane ( $\text{R}_F = \text{C}_4\text{F}_9$ ,  $\text{C}_6\text{F}_{13}$  ou  $\text{C}_8\text{F}_{17}$ ) (0,01 mol) (8,12 g, 10,12 g ou 12,12 g) est additionné à 9,2 g d'éthanol absolu (0,2 mol), 1,2 g d'hydrate d'hydrazine 98% (0,024 mol) et 8 g (4 ml) de F113 dans le cas du 2,3-bis(fluoro-octyl méthyl)butane-1,4-di-*N*-phtalimide, le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 12 h, puis 1 h après l'addition de 2 ml d'acide chlorhydrique (12 N). Le phtalylhydrazide est filtré, le solvant est distillé sous pression réduite, le produit récupéré est repris avec 100 ml d'éther éthylique. La phase organique est traitée deux fois avec 100 ml d'une solution concentrée d'hydroxyde de potassium (10 N), séchée par  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhydre, le solvant est distillé sous pression réduite. Rendements des 2,3-bis(fluoroalkyl méthyl)butane-1,4-diamine:  $\text{R}_F = \text{C}_4\text{F}_9 = 93\%$ ,  $\text{C}_6\text{F}_{13} = 87\%$ ,  $\text{C}_8\text{F}_{17} = 83\%$ .

2,3-Bis(perfluorobutyl méthyl)butane-1,4-diamine: IR ( $\nu \text{ cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{N}-\text{H}) = 3300$ ;  $\nu(\text{C}-\text{H}) = 2950$ ;  $\nu(\text{C}-\text{F}) = 1350-1100$ . RMN  $^{19}\text{F}$  (Bruker AC 250) (acétone- $d_6$ )  $\delta$ :  $\text{CF}_3 = -80,94$  (m, 6F);  $\text{CF}_2\text{CH}_2 = -112,50$  (m, 4F);  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2 = -123,90$  (m, 4F);  $\text{CF}_3\text{CF}_2 = -125,46$  (m, 4F) ppm. RMN  $^1\text{H}$  (Bruker AC 250) (acétone- $d_6$ )  $\delta$ :  $\text{CH}_2\text{NH}_2 = 3,35$  (m, 4H);  $\text{R}_F\text{CH}_2\text{CH} = 2,70-2,20$  (m, 6H);  $\text{NH}_2 = 2,15$  (m, 4H) ppm. SM ( $m/z$ ) FAB positif (matrice NOBA); 553 ( $\text{M} + \text{H}^+$ ); 536 ( $\text{M} - \text{NH}_2^+$ ).

2,3-Bis(perfluorohexyl méthyl)butane-1,4-diamine: IR ( $\nu \text{ cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{N}-\text{H}) = 3300$ ;  $\nu(\text{C}-\text{H}) = 2950$ ;  $\nu(\text{C}-\text{F}) = 1350-1100$ . RMN  $^{19}\text{F}$  (Bruker AC 250) (acétone- $d_6$ )  $\delta$ :  $\text{CF}_3 = -82,05$  (m, 6F);  $\text{CF}_2\text{CH}_2 = -113,60$  (m, 4F);  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2 = -122,64$  (m, 4F);  $\text{CF}_2(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2 = -123,80$  (m, 4F);  $\text{CF}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2 = -124,33$  (m, 4F);  $\text{CF}_3\text{CF}_2 = -127,15$  (m, 4F) ppm. RMN  $^1\text{H}$  (Bruker AC 250) (acétone- $d_6$ )  $\delta$ :  $\text{CH}_2\text{NH}_2 = 3,35$  (m, 4H);  $\text{R}_F\text{CH}_2\text{CH} = 2,70-2,20$  (m, 6H);  $\text{NH}_2 = 2,10$  (s, 4H) ppm. SM ( $m/z$ ) FAB positif (matrice NOBA): 798 ( $\text{M} + \text{H}_2\text{CO}_3 - \text{NH}_2^+$ ); 781 ( $\text{M} + \text{H}_2\text{CO}_3 - \text{NH}_2 - \text{NH}_3^+$ ).

2,3-Bis(perfluoro-octyl méthyl)-1,4-diamine butane: IR ( $\nu \text{ cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{N}-\text{H}) = 3300$ ;  $\nu(\text{C}-\text{H}) = 2950$ ;  $\nu(\text{C}-\text{F}) = 1350-1100$ . RMN  $^{19}\text{F}$  (Bruker AC 250) (acétone- $d_6$ )  $\delta$ :  $\text{CF}_3 = -80,92$  (m, 6F);  $\text{CF}_2\text{CH}_2 = -113,47$  (m, 4F);  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2 = -122,39$  (m, 16F);  $\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2 = -122,76$  (m, 8F);  $\text{CF}_2(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2 = -123,59$  (m, 4F);  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2 = -124,28$  (m, 4F);  $\text{CF}_3\text{CF}_2 = -127,63$  (m, 4F) ppm. RMN  $^1\text{H}$  (Bruker AC 250) (acétone- $d_6$ )  $\delta$ :

$\text{CH}_2\text{NH}_2 = 3,35$  (m, 4H);  $R_{\text{F}}\text{CH}_2\text{CH} = 2,70-2,20$  (m, 6H);  $\text{NH}_2 = 2,10$  (s, 4H) ppm. SM ( $m/z$ ) FAB positif (matrice NOBA): 935 ( $\text{M} + \text{H}_2\text{CO}_3 - \text{NH}_3^+$ ); 895 ( $\text{M} + \text{H}_2\text{CO}_3 - \text{CF}_3\text{CF}_2^+$ ); 460 ( $\text{M}/2 - \text{NH}_2^+$ ).

## Remerciements

A travers Messieurs J. P. Schirmann, A. Lantz et P. Durual, nous remercions la Société Atochem pour l'aide apportée à la réalisation de ce travail.

## Références

- 1 D. A. Scola, *US Pat.* 4 801 682 (1989) [*Chem. Abs.*, 110 (1989) 232 318c].
- 2 H. Kawai, K. Nagano et R. Akahori, *Jpn. Kokai Tokkyo JP* 63 130 633 (1988) [*Chem. Abs.*, 110 (1989) 9379c].
- 3 W. W. Britowe, *US Pat.* 4 734 486 (1987) [*Chem. Abs.*, 109 (1988) 38 473p].
- 4 (a) E. T. McBee, P. A. Wiseman et B. Bacham, *Ind. Eng. Chem.*, 39 (1947) 415; (b) A. L. Allewelt, *US Pat.* 2 570 180 (1951) [*Chem. Abs.*, 46 (1952) 5081].
- 5 (a) G. M. Brooke, J. Burdon et J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc.*, (1961) 802; (b) G. G. Yakobson, V. D. Shteingarts, G. G. Furin et N. N. Vorozhtsov, *Zh. Obshch. Khim.*, 34 (1964) B514.
- 6 S. Kwolek, *US Pat.* 3 328 352 (1967) [*Chem. Abs.*, 68 (1968) 60 466].
- 7 (a) S. Tamai, M. Ohta, S. Kawashita, H. Oikawa, K. Ohkoshi et A. Yamagushi, *Eur. Pat. Appl. EP* 234 882 (1986) [*Chem. Abs.*, 108 (1988) 95 747j]; (b) A. K. St Clair et T. L. St Clair, *US Pat. Appl.* 643 589 (1985) [*Chem. Abs.*, 106 (1987) 197 320r].
- 8 Hitachi Chemical Co., *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP* 58 180 532 (1984) [*Chem. Abs.*, 100 (1984) 139 807v].
- 9 R. H. Vora, *US Pat.* 4 962 181 (1990) [*Chem. Abs.*, 114 (1991) 63 467].
- 10 Y. Ohsaka, T. Kobayashi et M. Kubo, *Eur. Pat. Appl. EP* 285 160 (1988) [*Chem. Abs.*, 110 (1989) 115 489y].
- 11 C. Guery, T. Hugues, N. Kotea, M. Viguiet et A. Commeyras, *J. Fluorine Chem.*, 45 (1989) 206.
- 12 P. Laurent, H. Blancou et A. Commeyras, *J. Fluorine Chem.*, 54 (1991) 41, 291.
- 13 Q. Y. Chen et Z. Y. Yang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 7, 498.
- 14 P. Laurent, H. Blancou et A. Commeyras, *J. Fluorine Chem.*, à paraître.