

Synthèses et réactivité avec des nucléophiles de sels de perfluoroalkylméthylèneoxy(trisdiméthylamino) phosphonium

Mohamed Allouch et Claude Selve*

Université de Nancy I, Domaine Scientifique Victor Grignard, Laboratoire d'Etudes des Systèmes Organiques et Colloïdaux, LESOC, Associé CNRS (UA 406), BP 239, F-54506 Vandoeuvre-lès-Nancy-Cedex (France)

(Reçu le 8 juin 1992; accepté le 7 février 1993)

Abstract

The reaction of perfluoroalkylmethanols (R_F-CH_2-OH) with tris(dimethylamino)phosphine in the presence of excess carbon tetrachloride produces the corresponding perfluoroalkylmethyleneoxy(trisdimethylamino) phosphonium chlorides in good yield. Exchange of anion chloride is effected, in aqueous solution, by nucleophilic or non-nucleophilic anions (N_3^- , SCN^- , NCO^- , PF_6^-) via selective extraction or precipitation. Such salts are substrates for nucleophilic substitution yielding substituted perfluoroalkylmethylene compounds (R_F-CH_2-Y).

Résumé

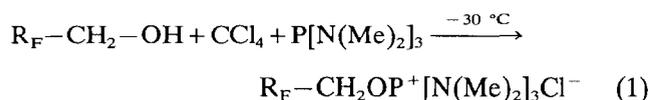
La réaction de perfluoroalkylméthanol (R_F-CH_2-OH) avec la trisdiméthylaminophosphine en présence d'un excès de tétrachlorure de carbone conduit à la formation de chlorures de perfluoroalkylméthylèneoxy(trisdiméthylamino) phosphonium avec des bons rendements. L'échange de l'anion chlorure est réalisé, en solution aqueuse, par des anions nucléophiles ou non (N_3^- , SCN^- , NCO^- , PF_6^-) par extraction sélective ou par précipitation. Ces sels sont des substrats pour une réaction de substitution nucléophile conduisant à des dérivés perfluoroalkylméthylène diversement substitués (R_F-CH_2-Y).

Dans le cadre de nos démarches visant à la 'synthèse de propriétés', nous nous sommes particulièrement intéressés à la préparation de tensioactifs perfluorés non ioniques [1a] présentant des propriétés supplémentaires comme une grande inertie chimique [1b], des propriétés complexantes [1c]. Ces démarches nécessitent l'utilisation de synthons perfluoroalkylés convenablement fonctionnalisés. Cambon *et al.* ont d'ailleurs publié récemment une série d'articles où ce souci d'accéder à des molécules perfluorées précurseurs d'agents tensioactifs apparaît [2]. Nous présentons ici les démarches que nous avons effectuées pour préparer des structures du type R_F-CH_2-Y . Dans ces composés R_F est une chaîne alkyle perfluorée, qui peut jouer le rôle de queue lipophile dans le surfactif et Y est une fonction permettant de réaliser la jonction avec une tête hydrophile de nature et structure variée. Les alcools primaires du type R_F-CH_2-OH sont des produits relativement accessibles (réduction des acides perfluorocarboxylique par exemple), cependant la substitution du groupement

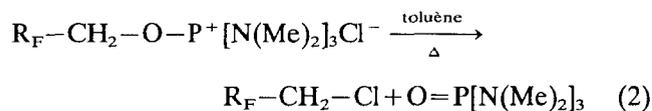
hydroxyle, sous les formes activées classiques (sulfonates, triflates, etc.) ou les dérivés halogénés correspondants, est difficile [3]. Des résultats relativement satisfaisants sont obtenus par l'emploi des triflates de (1,1-dihydroperfluoroalkyl)phenyliodonium comme le rapporte Umemoto et Gotoh [4]. Ceci nous a incités à examiner la réactivité du groupe nucléofuge 'oxy(trisdiméthylamino)phosphonium' qui est également un groupe ionique et pour lequel la réactivité comme nucléofuge (activation des alcools primaires) a été largement rapportée [5, 6]. Les substitutions effectuées avec ce groupe partant sont du type S_N2 [5] et se révèlent efficaces même avec les substrats néopentyls [7].

La préparation des sels de 1,1-dihydroperfluoroalkyl-oxy(trisdiméthylamino) phosphonium est effectuée par réaction du couple tris(diméthylamino)phosphine (TDAP)/tétrachlorure de carbone sur le 1,1-dihydroperfluoroalkanol. Le solvant de réaction est soit le tétrahydrofurane, soit le chlorure de méthylène et la réaction est effectuée à basse température ($-30^\circ C$) [cf. éqn. (1)].

*Auteur auquel la correspondance doit être adressée.



Les sels comportant un anion chlorure sont isolables avec d'excellents rendements (> 95%) par évaporation sous pression réduite du milieu réactionnel, ils sont stables (certains sont cristallisés) à la température ambiante pendant plusieurs jours. Leur décomposition en hexaméthylphosphotriamide [OP(N(Me)₂)₃] et chlorure de 1,1-dihydroperfluoroalkyle est réalisée par pyrolyse de leur suspension au sein de toluène [éqn. (2)]. Signalons par contre que en solutions aqueuses, ces sels sont dissociés: la conductivité des solutions est comparable à celle observée avec une solution aqueuse de NaCl. De plus ces solutions sont stables pendant plusieurs mois: le spectre RMN ³¹P rest inchangé, comportant toujours le signal du phosphonium à δ~37 ppm [8] et aucune apparition du signal du HMPT n'est détecté.



Nous avons effectué des réactions d'échanges d'ions, à partir des chlorures, pour préparer les sels comportant soit un anion nucléophile (N₃⁻, OCN⁻, SCN⁻), soit un anion non nucléophile (PF₆⁻). Ces réactions d'échanges sont réalisées par double décomposition en solution aqueuse des chlorures en présence des sels alcalins chargés d'un anion plus hydrophobe que Cl⁻. Une simple extraction sélective au chlorure de méthylène permet d'isoler le sel chargé de l'anion nucléophile désiré. Avec les solutions d'hexafluorophosphate de potassium, il y a précipitation pratiquement quantitative de l'hexafluorophosphate de perfluoroalkyl-oxy(trisdiméthylamino) phosphonium correspondant. L'ensemble des sels préparés ainsi que les rendements obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1.

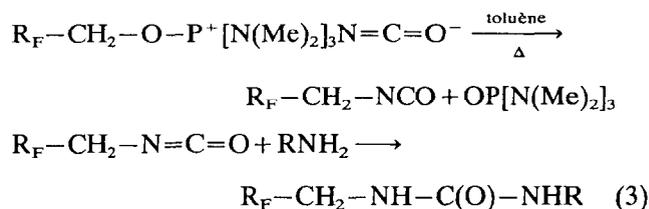
La décomposition des sels à anion réactif, par pyrolyse en suspension dans le toluène ou le dioxane (dans lequel ils sont faiblement solubles), a été effectuée. Nous avons également étudié cette décomposition dans un solvant où les sels sont totalement solubles: le tétrachloroéthane; cela permet de suivre la réaction de décomposition par RMN de ³¹P [disparition du signal du phosphonium (vers 37 ppm) et apparition simultanée du signal du HMPT (vers 24 ppm)]. Le protocole est strictement identique à celui utilisé pour les composés à anion chlorure [éqn. (2)]. Pour les 1,1-dihydroperfluoroalkyl-isocyanates, nous n'avons pas essayé de les isoler, nous avons rajouté au milieu réactionnel, après disparition totale du signal RMN³¹P du phosphonium (~37 ppm), une amine primaire pour former une urée dissymétrique [éqn. (3)].

TABLEAU 1. Préparation des sels de 1,1-dihydroperfluoroalkyl-oxy(trisdiméthylamino) phosphonium de structure R_F-CH₂-O-P⁺[N(Me)₂]₃ X⁻

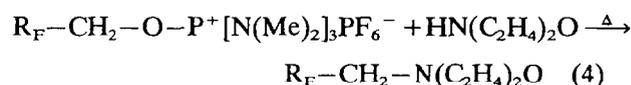
R ^F -CH ₂	X	Rdt (%) ^a	Pf (°C)	RMN ^b ³¹ P{ ¹ H}
C ₆ F ₁₃ -CH ₂	PF ₆ ⁻	80	215	37,5
C ₇ F ₁₅ -CH ₂	PF ₆ ⁻	90	205	37,4
H-C ₄ F ₈ -CH ₂	PF ₆ ⁻	95	96	37,5
H-C ₆ F ₁₂ -CH ₂	PF ₆ ⁻	85	132	37,5
H-C ₈ F ₁₆ -CH ₂	PF ₆ ⁻	87	170	37,4
C ₆ F ₁₃ -CH ₂	N ₃ ⁻	75	78	37,2
H-C ₄ F ₈ -CH ₂	N ₃ ⁻	73	Huile	37,8
H-C ₈ F ₁₆ -CH ₂	N ₃ ⁻	70	Huile	37,3
C ₇ F ₁₅ -CH ₂	NCO ⁻	63	Huile	37,2
H-C ₄ F ₈ -CH ₂	NCO ⁻	60	Huile	37,3
H-C ₆ F ₁₂ -CH ₂	NCO ⁻	70	Huile	37,6
C ₆ F ₁₃ -CH ₂	SCN ⁻	63	130	37,6
H-C ₆ F ₁₂ -CH ₂	SCN ⁻	60	85	37

^aRendement calculé par rapport à la quantité d'alcool perfluoré mis en réaction.

^bδ en ppm par rapport à H₃PO₄ en référence externe.



Les réactions de décomposition des sels chargés de l'anion non nucléophile (hexafluorophosphate) ont été réalisées en présence de différents sels à anion réactif permettant d'effectuer *in situ* un échange d'anion et donc, en principe, la substitution nucléophile. Ces conditions de réactions ne permettent cependant que des rendements en produit isolé très faibles. Par exemple la réaction effectuée avec l'ion azoture [azoture de sodium (conditions stoechiométriques où fort excès par rapport à l'hexafluorophosphate de perfluoroalkyloxy-(trisdiméthylamino) phosphonium)] ne conduit aux perfluoroalkylazides qu'avec des rendements inférieurs à 20%. L'emploi de la morpholine jouant à la fois le rôle de solvant de l'hexafluorophosphate de 1,1-dihydroperfluoroalkyloxy(trisdiméthylamino) phosphonium et celui de nucléophile neutre permet de préparer les N-(1,1-dihydroperfluoroalkyl)morpholines avec des rendements en produits isolés de l'ordre de 35% [éqn. 4].



L'ensemble des résultats obtenus dans les réactions de substitution est présenté dans le Tableau 2.

TABLEAU 2. Produits de substitutions obtenus de structure R_FCH_2-Y

R_F-CH_2	Y	Rdt (%)	n_D^{22}	$R_f(\text{AcOEt})$
$C_6F_{13}-CH_2$	N_3^a	43	1,331	0,76
$H-C_4F_8-CH_2$	N_3^a	45	1,351	0,85
$H-C_6F_{12}-CH_2$	N_3^a	41	1,352	0,80
$H-C_8F_{16}-CH_2$	N_3^a	39	1,343	0,72
$H-C_4F_8-CH_2$	$NH-C(O)-NH-C_{10}H_{21}^b$	31	1,380	0,78
$H-C_8F_{16}-CH_2$	$NH-C(O)-NH-CH_2-PhCl^b$	24	1,392	0,83
$C_6F_{13}-CH_2$	SCN^a	25	^c	0,59
$H-C_6F_{12}-CH_2$	SCN^a	28	^c	0,63
$C_6F_{13}-CH_2$	$N[CH_2-CH_2]_2O^d$	30	1,341	0,70
$C_7F_{15}-CH_2$	$N[CH_2-CH_2]_2O^d$	28	1,392	0,74
$H-C_6F_{12}-CH_2$	$N[CH_2-CH_2]_2O^d$	37	1,402	0,68
$H-C_8F_{16}-CH_2$	$N[CH_2-CH_2]_2O^d$	27	1,383	0,72

^aRéaction de pyrolyse, en suspension dans le toluène ou en solution dans le tétrachloroéthane, du sel chargé d'un anion nucléophile.

^bPyrolyse du sel d'isocyanate suivie par RMN ^{31}P puis action dans le milieu réactionnel sur l'isocyanate d'alkyle formé, d'une amine (respectivement: décylamine et parachlorobenzylamine).

^cProduit sous forme de cire présentant en IR les signaux caractéristiques de la fonction thiocyanate ($\nu \sim 2100 \text{ cm}^{-1}$).

^dRéaction de substitution par la morpholine, sur les hexafluorophosphates de perfluoroalkoxy(trisdiméthylamino) phosphonium en solution dans la morpholine.

Il apparaît, dans l'ensemble des résultats obtenus, que, si l'activation sous forme de sel d'alkyloxy-(trisdiméthylamino) phosphonium est réalisée avec des rendements satisfaisants, par contre les réactions de substitutions restent difficiles. Elles nécessitent des conditions opératoires relativement 'dures' entraînant une détérioration des substances. Cela conduit à un milieu réactionnel relativement complexe et la purification difficile du composé attendu participe à une baisse des rendements. Cependant, le groupe partant 'HMPT' nous semble intéressant pour préparer certaines structures d'accès difficile (azotures par exemple). La réaction avec des nucléophiles neutres (type morpholine) se révèle plus délicate mais permet un accès aux amines secondaires et tertiaires 1H,1H-perfluoroalkylées, structures qu'il est difficile d'atteindre par d'autres voies.

Partie expérimentale

Les solvants utilisés sont distillés pour le tétrahydrofurane (THF) sur benzophénone/Na et pour le dichlorométhane sur P_2O_5 . Les alcools fluorés utilisés sont des produits Fluorochem. Les spectres de RMN ^{31}P sont enregistrés soit sur Bruker WP 80, soit sur Bruker AM 250, la référence externe est H_3PO_4 en solution à 1% dans D_2O . Les spectres RMN 1H sont enregistrés soit sur Bruker AM 250 soit sur Bruker AM 400, la référence interne est le TMS. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm. Les spectres infra-rouge (IR) sont enregistrés sur spectromètre Perkin-Elmer 580D soit en film, soit en pastilles de KBr pour les solides. Les réactions à basse température

sont effectuées avec Colora Ultra-Kryostat (KT 50S) en utilisant l'alcool comme solvant de refroidissement. Les indices de réfraction sont mesurés sur réfractomètre de Abbe. Les points de fusion sont déterminés sur un appareil Electrothermal (450 °C max) et ne sont pas corrigés.

Mode opératoire général pour la préparation des sels de 1H, 1H-perfluoroalkoxy(trisdiméthylamino) phosphonium

Méthode 1a

Dans un réacteur de 250 ml muni d'un système d'agitation on met, en solution dans du THF anhydre (120 ml), 1 équiv. de l'alcool fluoré choisi comme substrat et 2,5 équiv. de CCl_4 . L'ensemble est placé sous atmosphère inerte à -30 °C avec une bonne agitation. On ajoute alors goutte à goutte par une ampoule à brome un équivalent de TDAP en solution dans 10 ml de THF anhydre. Le temps d'addition est d'environ 1 h en maintenant l'agitation. Après environ 30 min supplémentaires à -30 °C le chlorure de 1H,1H-perfluoroalkoxy(trisdiméthylamino) phosphonium est formé.

Méthode 1b: Sels à anion chlorure

Le traitement du milieu pour isoler les sels chargés de l'anion chlorure consiste simplement à évaporer le THF sous pression réduite et le résidu pâteux obtenu est lavé à l'éther ($3 \times 30 \text{ ml}$). Le sel solide obtenu peut être dissous dans un minimum d'acétone et précipité par addition d'éther. On obtient un chlorure de perfluoroalkoxy(trisdiméthylamino) phosphonium solide pour la plupart des alcools utilisés. Tous les chlorures

isolés présentent en RMN ^{31}P le signal caractéristique des sels d'alkylox(trisdiméthylamino) phosphonium [7, 8] à $\delta \sim 37$ ppm; ils présentent en RMN ^1H les signaux des protons de la chaîne alkyle et le doublet caractéristique des groupes diméthylamino couplés au phosphore ($^3J_{\text{H-P}} = 10$ Hz). Nous n'avons pas effectué d'analyse particulières de ces sels hormis les spectroscopies RMN indiquées.

Méthode 1c: Sels chargés par les autres anions

Eau distillée (30 ml) est additionnée au milieu réactionnel obtenu selon le protocole décrit ci-dessus (paragraphe 1a). Le mélange est évaporé sous pression réduite pour éliminer une partie du solvant de réaction (THF). La solution aqueuse obtenue est alors traitée, en fonction de l'anion désiré, par addition d'une solution d'un sel alcalin chargé de cet anion.

Les microanalyses d'un certain nombre des sels préparés ont été effectuées; les résultats de celles qui ont été mesurées sont donnés Tableau 3. Pour les autres sels les spectroscopies RMN ^1H , ^{31}P et IR ont été utilisées seules pour les caractériser.

(a) Hexafluorophosphate de perfluoroalkyloxy(trisdiméthylamino) phosphonium

Protocole

On traite la solution aqueuse, obtenue selon 1a et 1c, par 2,5 équiv. d'hexafluorophosphate de potassium (12 g) dissous dans le minimum d'eau. Le sel d'hexafluorophosphate de perfluoroalkyloxy(trisdiméthylamino) phosphonium précipite. Il est récupéré par filtration sur verre fritté et lavé à l'éther. On le solubilise dans le minimum d'acétone et il est recristallisé en additionnant de l'éther.

Hexafluorophosphate de 1H,1H-perfluoroheptyloxy-trisdiméthylamino) phosphonium

1H,1H-Perfluoroheptanol (8,75 g, $2,5 \times 10^{-2}$ mol), 10 g de CCl_4 sont mis en réaction selon 1a avec 4,1 g de TDAP ($2,5 \times 10^{-2}$ mol); après le traitement décrit dans le protocole, on isole 13,1 g du sel (80%); Pf = 215 °C. RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ : 2,9 (d, $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, $^3J_{\text{H-P}} = 10$ Hz); 4,75 (d.t, CF_2-CH_2 , $^2J_{\text{H-F}} = 12$ Hz, $^3J_{\text{H-P}} = 7$ Hz). RMN ^{31}P (CDCl_3 , H_3PO_4 externe) δ : 37,5 ppm. IR (bandes principales) ν (cm^{-1}): 1015; 840; 770.

Hexafluorophosphate de 1H,1H-perfluoro-octyloxy(trisdiméthylamino) phosphonium

1H,1H-Perfluoro-octanol (10 g, $2,5 \times 10^{-2}$ mol), 10 g de CCl_4 sont mis en réaction selon 1a avec 4,1 g de TDAP ($2,5 \times 10^{-2}$ mol); après le traitement décrit dans le protocole, on isole 15,9 g du sel (90%); Pf = 205 °C. RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ : 2,85 (d., $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, $^3J_{\text{H-P}} = 10$ Hz); 4,8 (d.t, CF_2-CH_2 , $^2J_{\text{H-F}} = 12$ Hz, $^3J_{\text{H-P}} = 7$ Hz). RMN ^{31}P (CDCl_3 , H_3PO_4 externe) δ : 37,4 ppm. IR (bandes principales) ν (cm^{-1}): 1015; 840; 770.

Hexafluorophosphate de 1H,1H,5H-perfluoropentyloxy(trisdiméthylamino) phosphonium

1H,1H,5H-Perfluoropentanol (10 g, $2,5 \times 10^{-2}$ mol), 10 g de CCl_4 sont mis en réaction selon 1a avec 4,1 g de TDAP ($2,5 \times 10^{-2}$ mol); après le traitement décrit dans le protocole, on isole 10,24 g du sel (95%); Pf = 96 °C. RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ : 2,85 (d., $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, $^3J_{\text{H-P}} = 10$ Hz); 4,75 (d.t, CF_2-CH_2 , $^2J_{\text{H-F}} = 12$ Hz, $^3J_{\text{H-P}} = 7$ Hz); 6,1 (t.t, $\text{H}-\text{CF}_2$, $^1J_{\text{H-Fgem}} = 52$ Hz, $^2J_{\text{H-F}} = 5$ Hz). RMN ^{31}P (CDCl_3 , H_3PO_4 externe) δ : 37,5 ppm. IR (bandes principales) ν (cm^{-1}): 1010; 840; 815; 770.

TABLEAU 3. Caractéristiques analytiques^a des sels de 1,1-dihydroperfluoroalkyloxy(trisdiméthylamino) phosphonium de structure $\text{R}_F-\text{CH}_2\text{O}-\text{P}^+[\text{N}(\text{Me})_2]_3 \text{X}^-$

Partie perfluorée R_F-CH_2	Anion		Microanalyse trouvée/(calculée) (%)				
	X^-	mmol	C	H	F	N	P
$\text{C}_6\text{F}_{13}-\text{CH}_2$	PF_6^-	600,24	26,32 (26,00)	3,17 (3,36)	49,78 (50,66)	7,27 (7,00)	10,12 (10,32)
$\text{H}-\text{C}_6\text{F}_{12}-\text{CH}_2$	PF_6^-	639,25	24,15 (24,43)	3,50 (3,31)	52,28 (53,50)	7,26 (6,57)	10,14 (9,69)
$\text{C}_6\text{F}_{13}-\text{CH}_2$	N_3^-	554,29	27,89 (28,17)	3,50 (3,64)	44,06 (44,56)	15,29 (15,16)	5,35 (5,59)
$\text{H}-\text{C}_8\text{F}_{16}-\text{CH}_2$	N_3^-	636,32	27,74 (28,31)	3,52 (3,33)	46,31 (47,77)	12,86 (13,21)	4,13 (4,87)
$\text{C}_6\text{F}_{13}-\text{CH}_2$	SCN^-	570,35	29,41 (29,48)	3,60 (3,53)	43,56 (43,30)	9,56 (9,82)	5,38 (5,43)
$\text{C}_7\text{F}_{15}-\text{CH}_2$	NCO_-	604,31	30,19 (29,81)	3,25 (3,34)	46,85 (47,17)	9,41 (9,27)	4,98 (5,13)

^aLes microanalyses des sels non répertoriés dans ce tableau n'ont pas été effectuées. On trouvera des compléments analytiques des sels préparés dans le Tableau 1 ainsi que dans le protocole particulier à chaque type de sel.

Hexafluorophosphate de 1H,1H,7H-perfluoroheptyloxy(trisdiméthylamino) phosphonium

1H,1H,7H-Perfluoroheptanol (8,3 g, $2,5 \times 10^{-2}$ mol) 10 g de CCl_4 sont mis en réaction selon 1a avec 4,1 g de TDAP ($2,5 \times 10^{-2}$ mol); après le traitement décrit dans le protocole, on isole 13,36 g du sel (85%); Pf = 132 °C. RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ : 2,85 (d., $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, $^3J_{\text{H-P}} = 10$ Hz); 4,80 (d.t., CF_2-CH_2 , $^2J_{\text{H-F}} = 12$ Hz, $^3J_{\text{H-P}} = 7$ Hz); 6,15 (t.t., $\text{H}-\text{CF}_2$, $^1J_{\text{H-Fgem}} = 52,5$ Hz, $^2J_{\text{H-F}} = 5$ Hz). RMN ^{31}P (CDCl_3 , H_3PO_4 externe) δ : 37,5 ppm. IR (bandes principales) ν (cm^{-1}): 1015; 840; 815; 770.

Hexafluorophosphate de 1H,1H,9H-perfluorononyloxy(trisdiméthylamino) phosphonium

1H,1H,9H-Perfluorononanol (10,8 g, $2,5 \times 10^{-2}$ mol), 10 g de CCl_4 sont mis en réaction selon 1a avec 4,1 g de TDAP ($2,5 \times 10^{-2}$ mol); après le traitement décrit dans le protocole, on isole 16 g du sel (87%); Pf = 132 °C. RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ : 2,85 (d., $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, $^3J_{\text{H-P}} = 10$ Hz); 4,90 (d.t., CF_2-CH_2 , $^2J_{\text{H-F}} = 12$ Hz, $^3J_{\text{H-P}} = 7$ Hz); 6,15 (t.t., $\text{H}-\text{CF}_2$, $^1J_{\text{H-Fgem}} = 53$ Hz, $^3J_{\text{H-F}} = 5$ Hz). RMN ^{31}P (CDCl_3 , H_3PO_4 externe) δ : 37,4 ppm. IR (bandes principales) ν (cm^{-1}): 1015; 840; 810; 770.

*(b) Azoture de perfluoroalkyloxy(trisdiméthylamino) phosphonium**Protocole*

On traite la solution aqueuse, obtenue selon 1a et 1c, par 6 équiv. d'azoture de sodium dissous dans l'eau (50 ml). L'ensemble est agité vigoureusement pendant quelques minutes puis repris pour être extrait au chlorure de méthylène ($4-5 \times 100$ ml). La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium, filtrée, et le solvant est évaporé sous pression réduite.

Azoture de 1H,1H-perfluoroheptyloxy(trisdiméthylamino) phosphonium

1H,1H-Perfluoroheptanol (10,51 g, 3×10^{-2} mol), 12 g de CCl_4 sont mis en réaction selon 1a avec 4,9 g de TDAP (3×10^{-2} mol); après le traitement décrit dans le protocole, on isole 12,4 g du sel (75%); Pf = 78 °C. RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ : 3,05 (d., $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, $^3J_{\text{H-P}} = 10$ Hz); 4,9 (d.t., CF_2-CH_2 , $^2J_{\text{H-F}} = 12$ Hz, $^3J_{\text{H-P}} = 7$ Hz). RMN ^{31}P (CDCl_3 , H_3PO_4 externe) δ : 37,2 ppm. IR (bandes principales) ν (cm^{-1}): 1020; 1210; 1470; 2020.

Azoture de 1H,1H,5H-perfluoropentyloxy(trisdiméthylamino) phosphonium

1H,1H,5H-Perfluoropentanol (11,55 g, 5×10^{-2} mol), 19 g de CCl_4 sont mis en réaction selon 1a avec 8,15 g de TDAP (5×10^{-2} mol); après le traitement décrit dans le protocole, on isole 15,8 g du sel (73%); huile.

RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ : 2,95 (d., $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, $^3J_{\text{H-P}} = 10$ Hz); 4,85 (d.t., CF_2-CH_2 , $^2J_{\text{H-F}} = 12$ Hz, $^3J_{\text{H-P}} = 7$ Hz); 6,20 (t.t., $\text{H}-\text{CF}_2$, $^1J_{\text{H-Fgem}} = 51,5$ Hz, $^3J_{\text{H-F}} = 6,95$ Hz). RMN ^{31}P (CDCl_3 , H_3PO_4 externe) δ : 37,8 ppm. IR (bandes principales) ν (cm^{-1}): 800; 1020; 1210; 1470; 2020.

Azoture de 1H,1H,9H-perfluorononyloxy(trisdiméthylamino) phosphonium

1H,1H,9H-Perfluorononanol (10,8 g, $2,5 \times 10^{-2}$ mol), 10 g de CCl_4 sont mis en réaction selon 1a avec 4,07 g de TDAP ($2,5 \times 10^{-2}$ mol); après le traitement décrit dans le protocole, on isole 11 g du sel (70%); huile. RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ : 2,98 (d., $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, $^3J_{\text{H-P}} = 10$ Hz); 4,9 (d.t., CF_2-CH_2 , $^2J_{\text{H-F}} = 12$ Hz, $^3J_{\text{H-P}} = 7$ Hz); 6,15 (t.t., $\text{H}-\text{CF}_2$, $^1J_{\text{H-Fgem}} = 52$ Hz, $^3J_{\text{H-F}} = 7$ Hz). RMN ^{31}P (CDCl_3 , H_3PO_4 externe) δ : 37,3 ppm. IR (bandes principales) ν (cm^{-1}): 800; 1020; 1210; 1470; 2020.

*(c) Isocyanate de perfluoroalkyloxy(trisdiméthylamino) phosphonium**Protocole*

On traite la solution aqueuse, obtenue selon 1a et 1c, par 10 équiv. d'isocyanate de potassium dissous dans l'eau (50 ml). L'ensemble est agité vigoureusement pendant quelques minutes puis repris pour être extrait au chlorure de méthylène ($6-8 \times 100$ ml). La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium, filtrée, et le solvant est évaporé sous pression réduite.

Isocyanate de 1H,1H-perfluoro-octyloxy(trisdiméthylamino) phosphonium

1H,1H-Perfluoro-octanol (10 g, $2,5 \times 10^{-2}$ mol), 10 g de CCl_4 sont mis en réaction selon 1a avec 4,1 g de TDAP ($2,5 \times 10^{-2}$ mol), après le traitement décrit dans le protocole, on isole 9,5 g du sel (63%); huile. RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ : 2,95 (d., $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, $^3J_{\text{H-P}} = 10$ Hz); 4,95 (d.t., CF_2-CH_2 , $^2J_{\text{H-F}} = 12$ Hz, $^3J_{\text{H-P}} = 7$ Hz). RMN ^{31}P (CDCl_3 , H_3PO_4 externe) δ : 37,2 ppm. IR (bandes principales) ν (cm^{-1}): 1120; 1200; 1320; 1460; 2160.

Isocyanate de 1H,1H,5H-perfluoropentyloxy(trisdiméthylamino) phosphonium

1H,1H,5H-Perfluoropentanol (11,6 g, 5×10^{-2} mol), 19 g de CCl_4 sont mis en réaction selon 1a avec 8,16 g de TDAP (5×10^{-2} mol); après le traitement décrit dans le protocole, on isole 13 g du sel (60%); huile. RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ : 2,9 (d., $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, $^3J_{\text{H-P}} = 10$ Hz); 5 (d.t., CF_2-CH_2 , $^2J_{\text{H-F}} = 12$ Hz, $^3J_{\text{H-P}} = 7$ Hz); 6,20 (t.t., $\text{H}-\text{CF}_2$, $^1J_{\text{H-Fgem}} = 53$ Hz, $^3J_{\text{H-F}} = 7$ Hz). RMN ^{31}P (CDCl_3 , H_3PO_4 externe) δ : 37,3 ppm. IR (bandes principales) ν (cm^{-1}): 810; 1080; 1200; 1320; 1460; 2160.

Isocyanate de 1H,1H,7H-perfluoroheptyloxy(trisdiméthylamino) phosphonium

1H,1H,7H-Perfluoroheptanol (13,3 g, 4×10^{-2} mol), 16 g de CCl_4 sont mis en réaction selon 1a avec 6,53 g de TDAP (4×10^{-2} mol); après le traitement décrit dans le protocole, on isole 15 g du sel (70%); huile. RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ : 2,85 (d., $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, $^3J_{\text{H-P}} = 10$ Hz); 4,90 (d.t., $\text{CF}_2\text{-CH}_2$, $^2J_{\text{H-F}} = 12$ Hz, $^3J_{\text{H-P}} = 7$ Hz); 6,10 (t.t., H-CF_2 , $^1J_{\text{H-Fgem}} = 52$ Hz, $^3J_{\text{H-F}} = 7$ Hz). RMN ^{31}P (CDCl_3 , H_3PO_4 externe) δ : 37,6 ppm. IR (bandes principales) ν (cm^{-1}): 810; 1070; 1200; 1320; 1460; 2160.

*(d) Thiocyanate de perfluoroalkyloxy(trisdiméthylamino) phosphonium**Protocole*

On traite la solution aqueuse, obtenue selon 1a et 1c, par 10 équiv. de thiocyanate d'ammonium dissous dans l'eau (50 ml). L'ensemble est agité vigoureusement pendant quelques minutes puis repris pour être extrait au chlorure de méthylène ($6\text{-}8 \times 100$ ml). La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium, filtrée, et le solvant est évaporé sous pression réduite.

Thiocyanate de 1H,1H-perfluoroheptyloxy(trisdiméthylamino) phosphonium

1H,1H-Perfluoroheptanol (10,5 g, $3,5 \times 10^{-2}$ mol), 14 g de CCl_4 sont mis en réaction selon 1a avec 5,7 g de TDAP ($3,5 \times 10^{-2}$ mol); après le traitement décrit dans le protocole, on isole 10,7 g du sel (63%); $\text{Pf} = 130$ °C. RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ : 2,85 (d., $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, $^3J_{\text{H-P}} = 10$ Hz); 4,85 (d.t., $\text{CF}_2\text{-CH}_2$, $^2J_{\text{H-F}} = 12$ Hz, $^3J_{\text{H-P}} = 7$ Hz). RMN ^{31}P (CDCl_3 , H_3PO_4 externe) δ : 37,6 ppm. IR (bandes principales) ν (cm^{-1}): 1020; 1200; 1260; 1330; 1470; 2060.

Thiocyanate de 1H,1H,7H-perfluoroheptyloxy(trisdiméthylamino) phosphonium

1H,1H,7H-Perfluoroheptanol (11,6 g, $3,5 \times 10^{-2}$ mol), 14 g de CCl_4 sont mis en réaction selon 1a avec 5,7 g de TDAP ($3,5 \times 10^{-2}$ mol); après le traitement décrit dans le protocole, on isole 11,6 g du sel (60%); $\text{Pf} = 85$ °C. RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ : 2,9 (d., $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, $^3J_{\text{H-P}} = 10$ Hz); 4,95 (d.t., $\text{CF}_2\text{-CH}_2$, $^2J_{\text{H-F}} = 12$ Hz, $^3J_{\text{H-P}} = 7$ Hz); 6,15 (t.t., H-CF_2 , $^1J_{\text{H-Fgem}} = 53$ Hz, $^3J_{\text{H-F}} = 7$ Hz). RMN ^{31}P (CDCl_3 , H_3PO_4 externe) δ : 37 ppm. IR (bandes principales) ν (cm^{-1}): 810; 1020; 1200; 1320; 1460; 2060.

*Mode opératoire général pour la pyrolyse des sels de perfluoroalkyloxy(trisdiméthylamino) phosphonium chargés d'un anion nucléophile**Protocole général*

Le sel que l'on veut décomposer est mis en suspension dans le toluène ou le dioxanne; on chauffe à reflux

pendant 24–48 h. On observe une dissolution progressive du sel correspondant à sa transformation en dérivé substitué soluble. Le toluène (ou le dioxanne) est évaporé sous pression réduite et le produit est purifié sur colonne de silice ($\text{AcOEt}/\text{hexane} = 5:5$). Si la réaction est réalisée au sein de tétrachloroéthane, tous les sels sont solubilisés dans ce solvant. Cela permet de suivre le déroulement de la substitution par RMN de ^{31}P (disparition progressive du signal à ~ 37 ppm et apparition simultanée du signal du HMPT à δ 24,5 ppm).

Les microanalyses d'un certain nombre des produits de substitutions ont été effectuées; les résultats de celles qui ont été mesurées sont donnés Tableau 4. Pour les autres dérivés préparés les spectroscopies RMN ^1H et IR ont servi à leur caractérisations.

*(a) Perfluoroalkylazides**1H,1H-Perfluoroheptaneazide*

D'azoture de 1H,1H-perfluoroheptyloxy(trisdiméthylamino) phosphonium (5,2 g) sont traités; on isole 1,51 g de produit (43%); $R_f = 0,76$ (AcOEt); $n_D = 1,331$. IR (film) ν (cm^{-1}): 2100 (N_3). RMN ^1H (TMS) δ : 4,5 (m, $\text{CF}_2\text{-CH}_2$).

1H,1H,5H-Perfluoropentaneazide

L'azoture de 1H,1H,5H-perfluoropentyloxy(trisdiméthylamino) phosphonium (3,5 g) sont traités; on isole 0,92 g de produit (45%); $R_f = 0,85$ (AcOEt); $n_D = 1,351$. IR (film) ν (cm^{-1}): 2100 (N_3). RMN ^1H (TMS) δ : 4,4 (m, $\text{CF}_2\text{-CH}_2$); 6 (t.t., H-CF_2).

1H,1H,7H-Perfluoroheptaneazide

L'azoture de 1H,1H,7H-perfluoroheptyloxy(trisdiméthylamino) phosphonium (2,3 g) sont traités; on isole 0,62 g de produit (41%); $R_f = 0,80$ (AcOEt); $n_D = 1,352$. IR (film) ν (cm^{-1}): 2100 (N_3). RMN ^1H (TMS) δ : 4,3 (m, $\text{CF}_2\text{-CH}_2$); 6,1 (t.t., H-CF_2).

1H,1H,9H-Perfluorononaneazide

L'azoture de 1H,1H,9H-perfluorononyloxy(trisdiméthylamino) phosphonium (4,7 g) sont traités; on isole 1,3 g de produit (39%); $R_f = 0,72$ (AcOEt); $n_D = 1,343$. IR (film) ν (cm^{-1}) 2100 (N_3). RMN ^1H (TMS) δ : 4,4 (m, $\text{CF}_2\text{-CH}_2$); 6(t.t., H-CF_2).

*(b) Perfluoroalkylisocyanates et urées**1H,1H,5H-Perfluoropentyl, décyl-urée*

L'isocyanate de 1H,1H,5H-perfluoropentyloxy(trisdiméthylamino) phosphonium (5 g) sont pyrolysés comme indiqué dans le protocole général; mais à la fin de la pyrolyse, on additionne au milieu réactionnel de la décylamine (2,7 g, 1,5 équiv.). On laisse sous agitation pendant 4 h à température ambiante. On évapore le solvant sous pression réduite, le résidu est mis en solution dans 150 ml d'acétate d'éthyle et on

TABLEAU 4. Caractéristiques analytiques^a des produits de substitutions obtenus de structure R_F-CH₂Y

Partie perfluorée R _F -CH ₂	Y	mmol	Microanalyse trouvée/(calculée) (%)			
			C	H	F	N
C ₆ F ₁₃ -CH ₂	N ₃	375,08	22,65 (22,41)	0,49 (0,54)	65,14 (65,86)	11,67 (11,20)
H-C ₆ F ₁₂ -CH ₂	N ₃	357,10	23,21 (23,53)	0,77 (0,85)	62,93 (63,86)	11,58 (11,77)
H-C ₈ F ₁₆ -CH ₂	N ₃	457,12	23,47 (23,65)	0,54 (0,66)	65,81 (66,50)	8,91 (9,19)
H-C ₄ F ₈ -CH ₂	NHC(O)-NH-C ₁₀ H ₂₁	414,38	46,41 (46,38)	6,49 (6,32)	36,46 (36,68)	6,71 (6,76)
C ₆ F ₁₃ -CH ₂	SCN ^b	391,15	24,59 (24,57)	0,49 (0,52)	62,88 (63,14)	3,78 (3,58)
C ₆ F ₁₃ -CH ₂	N[CH ₂ -CH ₂] ₂ O	419,05	31,43 (31,50)	2,30 (2,40)	58,09 (58,94)	3,70 (3,34)
H-C ₈ F ₁₆ -CH ₂	N[CH ₂ -CH ₂] ₂ O	501,06	31,04 (31,15)	2,06 (2,21)	59,95 (60,65)	- -

^aLes microanalyses des produits non répertoriés dans ce tableau n'ont pas été effectuées. On trouvera des compléments analytiques des différentes substances préparées dans le Tableau 2 ainsi que dans le protocole particulier à chaque type de dérivé de substitution.

^bS: 8,23% (8,20%).

lave avec 100 ml de solution d'acide chlorhydrique 1 N. Après séchage sur sulfate de magnésium et évaporation du solvant sous vide on purifie sur colonne de silice (éluant AcOEt). On isole 1,47 g de produit (31%); $R_f = 0,78$ (AcOEt); $n_D = 1,380$. IR (film) ν (cm⁻¹): 1720 (C=O). RMN ¹H (TMS) δ : 0,9 (t, CH₃); 1,3 [m, (CH₂)₇]; 1,6 (m, CH₂); 2,2 (m, CH₂-N); 5,4 (m, CF₂-CH₂); 6,05 (t.t, H-CF₂); 7,5, 7,6 [m, 2NH].

1H,1H,9H-Perfluorononyl, p-chloro-benzyl-urée

L'isocyanate de 1H,1H,9H-perfluorononyloxy(trisdiméthylamino) phosphonium (10,5 g) sont pyrolysés comme indiqué dans le protocole général; mais à la fin de la pyrolyse, on additionne au milieu réactionnel de la p-chloro-benzylamine (3,5 g, 1,5 équiv.). On laisse sous agitation pendant 4 h à température ambiante. On évapore le solvant sous pression réduite, le résidu est mis en solution dans 150 ml d'acétate d'éthyle et on lave avec 100 ml de solution d'acide chlorhydrique 1 N. Après séchage sur sulfate de magnésium et évaporation du solvant sous vide on purifie sur colonne de silice (éluant AcOEt). On isole 2,31 g de produit (24%); $R_f = 0,83$ (AcOEt); $n_D = 1,392$. IR (film) ν (cm⁻¹): 1720 (C=O). RMN ¹H (TMS) δ : 3,7 (s, CH₂); 4,8 (m, CF₂-CH₂); 6 (t.t, H-CF₂); 7,2 (m, C₆H₄); 7,4, 7,8 [m, 2NH].

(c) Perfluoroalkylthiocyanates

1H,1H-Perfluoroheptylthiocyanate

Le thiocyanate de 1H,1H-perfluoroheptyloxy(trisdiméthylamino) phosphonium (3,2 g) sont traités; on isole 0,54 g de produit très pâteux (25%); $R_f = 0,59$ (AcOEt).

IR (film) ν (cm⁻¹): 2095 (SCN). RMN ¹H (TMS) δ : 4,95 (m, CF₂-CH₂).

1H,1H,7H-Perfluoroheptylthiocyanate

Le thiocyanate de 1H,1H,7H-perfluoroheptyloxy(trisdiméthylamino) phosphonium (6,2 g) sont traités; on isole 1,19 g de produit (28%); $R_f = 0,63$ (AcOEt). IR (film) ν (cm⁻¹) 2100 (SCN). RMN ¹H (TMS) δ : 4,85 (m, CF₂-CH₂); 6,05 (t.t, H-CF₂).

Mode opératoire général pour la pyrolyse des sels de 1H,1H-perfluoroalkyloxy(trisdiméthylamino) phosphonium chargés de l'anion hexafluorophosphate; préparation de perfluoroalkylmorpholines

Protocole général

L'hexafluorophosphate de perfluoroalkyloxy(trisdiméthylamino) phosphonium que l'on veut décomposer est mis en solution dans la morpholine. La solution bien agitée est portée à reflux pendant environ 28 h (la substitution est suivie par disparition du signal en RMN ³¹P à ~37 ppm). Le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu obtenu est solubilisé dans l'AcOEt (ou dans l'éther). Puis on fait des lavages acides et basiques et enfin on purifie par chromatographie sur colonne de silice (AcOEt).

1H,1H-Perfluoroheptylmorpholine

L'hexafluorophosphate de 1H,1H-perfluoroheptyloxy(trisdiméthylamino) phosphonium (6,5 g) sont traités comme indiqué dans le protocole; on isole 1,26 g de produit (30%); $R_f = 0,70$ (AcOEt); $n_D = 1,341$. RMN ¹H (TMS) δ : 2,5, 3,6 [m, 2CH₂-CH₂]; 4,48 (m, CF₂-CH₂).

1H,1H-Perfluoro-octylmorpholine

L'hexafluorophosphate de 1H,1H-perfluoro-octyloxy-(trisdiméthylamino) phosphonium (10,6 g) sont traités comme indiqué dans le protocole; on isole 1,97 g de produit (28%); $R_f=0,74$ (AcOEt); $n_D=1,392$. RMN ^1H (TMS) δ : 2,5, 3,6 [m, 2CH₂-CH₂]; 4,47 (m, CF₂-CH₂).

1H,1H,7H-Perfluoroheptylmorpholine

L'hexafluorophosphate de 1H,1H,7H-perfluoroheptyloxy-(trisdiméthylamino) phosphonium (7 g) sont traités comme indiqué dans le protocole; on isole 1,68 g de produit (37%); $R_f=0,68$ (AcOEt); $n_D=1,402$. RMN ^1H (TMS) δ : 2,65, 3,65 [m, 2CH₂-CH₂]; 4,3 (m, CF₂-CH₂); 6,1 (t.t, H-CF₂).

1H,1H,9H-Perfluorononylmorpholine

L'hexafluorophosphate de 1H,1H,9H-perfluorononyloxy-(trisdiméthylamino) phosphonium (7,4 g) sont traités comme indiqué dans le protocole; on isole 1,35 g de produit (27%); $R_f=0,72$ (AcOEt); $n_D=1,383$. RMN ^1H (TMS) δ : 2,65, 3,7 [m, 2CH₂-CH₂]; 4,35 (m, CF₂-CH₂); 6 (t.t, H-CF₂).

Remerciements

Nous remercions le Prof. J.-J. Delpuech pour des discussions fructueuses ainsi que les référées de ce

travail pour leurs remarques pertinentes qui ont permis d'améliorer la présentation. Ce travail a été généreusement financé par CNRS (GDR 932 'Nouveaux matériaux tensioactifs') et par un contrat de recherche 'Région Lorraine - Projet GEGBM 594.

Références

- (a) C. Selve, B. Castro, P. Leempoel, G. Mathis, T. Gartiser et J.-J. Delpuech, *Tetrahedron*, 39 (1983) 1313; (b) C. Selve et S.A. Achilefu, *Inf. Chim.*, 326 (1991) 156; (c) C. Selve, J.-C. Ravey, M.-J. Stebe, C.E. Moudjahid, E.M. Moumni et J.-J. Delpuech, *Tetrahedron*, 47 (1991) 411.
- (a) M.M. Chaabouni, A. Baklouti, S. Szonyi et A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, 46 (1990) 307; (b) V.Y. Popkova, L.S. German, S. Szonyi et A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, 49 (1989) 159, et références citées.
- T. Fuchigami, K. Yamamoto et A. Konno, *Tetrahedron*, 47 (1991) 625, et références citées.
- T. Umemoto et Y. Gotoh, *J. Fluorine Chem.*, 28 (1985) 235; *ibid.*, 31 (1986) 231.
- B. Castro, M. Nacro et C. Selve, *Tetrahedron*, 35 (1979) 481, 627, et références citées.
- B. Castro, en W.G. Dauben (ed.), *Organic Reactions*, John Wiley and Sons, New York, 1983, Vol. 29, pp. 1-162.
- B. Castro, M. Ly et C. Selve, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 4455; R. Boige grain, B. Castro et C. Selve, *ibid.*, (1975) 2529.
- B. Castro et C. Selve, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 4368.