

Réactivité des isocyanates de 2-*F*-alkyléthyle

M.A. Jouani, F. Szönyi et A. Cambon

Laboratoire de Chimie Organique du Fluor, Université de Nice-Sophia Antipolis, Parc Valrose, B.P. 71, 06108 Nice-Cédex (France)

(Reçu le 29 avril 1993; accepté le 26 juillet 1993)

Abstract

In this work it is shown that the 2-*F*-alkylethyl isocyanates whose synthesis was reported previously are very reactive and very versatile compounds in the field of organic synthesis. With multifunctional compounds they react positively to give only one product; here we give a qualitative scale of their reactivity.

Résumé

Dans ce travail, nous montrons que les isocyanates de 2-*F*-alkyléthyle dont la préparation a fait l'objet d'un travail précédent sont des composés très réactifs, présentant une très grande souplesse d'utilisation en synthèse organique. Avec des composés polyfonctionnels, ils conduisent sélectivement à un seul produit; nous donnons ici une échelle qualitative de réactivité.

Introduction

Dans des travaux précédents nous avons mis au point la synthèse de différents composés *F*-alkylés simples issus directement ou indirectement des iodures de 2-*F*-alkyléthyle [1–7] afin d'élargir la gamme des intermédiaires de synthèse nécessaires à la multiplication des voies de synthèse en chimie organique du fluor.

Parmi les composés synthétisés nous avons rapporté récemment la préparation des isocyanates de 2-*F*-alkyléthyle [1].

En série hydrocarbonée, les isocyanates organiques présentent une réactivité très riche vis à vis des nucléophiles et ont trouvé d'innombrables applications dans des domaines aussi différents que les résines ou les matières plastiques, les adhésifs ou les revêtements, les insecticides, etc. [8–11].

Il a cependant été rapporté dans la littérature que les isocyanates de perfluoroalkyle réagissent anormalement avec les amines pour donner des composés dont la structure n'a pu être déterminée [12–14], ou dans des conditions particulières (basse température, conditions stoechiométriques) des urées peu stables. En effet ces dernières, non seulement s'hydrolysent très facilement, mais aussi se décomposent très rapidement à température ambiante pour donner des urées perfluoroacylées [14, 15] selon le Schéma 1:

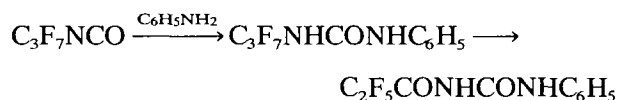


Schéma 1.

Avec les amines secondaires, la réaction ne peut être contrôlée et on obtient des amidines perfluoroacylées provenant du remplacement d'un atome de fluor en α par un groupement amino et élimination de fluorure d'hydrogène selon le Schéma 2:



Schéma 2.

Avec les alcools, on observe sensiblement les mêmes résultats [16].

On constate donc une différence de réactivité des isocyanates selon qu'ils appartiennent à la série hydrocarbonée ou à la série fluorée. Ceci nous a conduit à étudier dans ce travail la réactivité des isocyanates de 2-*F*-alkyléthyle vis à vis de nucléophiles courants afin dans un premier temps, de voir quel type de réactivité induisait pour les isocyanates un groupement C_2H_4 situé entre la chaîne perfluoroalkyle et le groupement fonctionnel isocyanate, afin de pouvoir, dans un second temps, mettre en oeuvre de tels composés dans des travaux ultérieurs.

Résultats et discussion

Parmi les fonctions présentant un caractère nucléophile et susceptibles de conduire à une large gamme d'intermédiaires réactionnels, nous avons choisi les amines, les alcools et les thiols. Celles-ci nous ont conduits dans un premier temps, par réaction avec les isocyanates de 2-F-alkyléthyle de longueur de chaîne modulable ($R_F = C_4F_9$, C_6F_{13} et C_8F_{17}), à des urées, des carbamates et des thiocarbamates F-alkylés respectivement. Nous avons dans un second temps utilisé des réactifs polyfonctionnels.

Réaction des isocyanates de 2-F-alkyléthyle avec les amines

Avec l'ammoniaque

Nous avons utilisé la méthode décrite par Moore et Crossley [17] qui consiste à faire réagir de l'ammoniaque à 28%–30% sur un isocyanate organique dans un rapport stoechiométrique de 3 mol d'ammoniaque pour 1 mol d'isocyanate. Cette réaction nous a conduit aux N-(2-F-alkyléthyle) urées selon le Schéma 3:

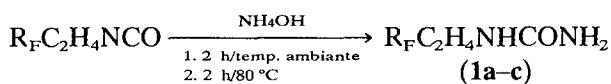


Schéma 3.

Nous avons rassemblé dans le Tableau 1 les rendements et les caractéristiques physiques des N-(2-F-alkyléthyle) urées obtenues.

Avec les amines primaires et secondaires

La réaction a lieu dans un rapport équimolaire selon le Schéma 4:

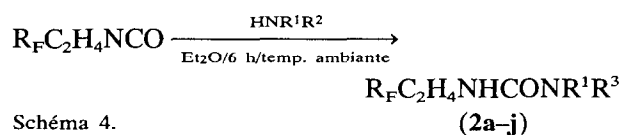


Schéma 4.

Les rendements obtenus ainsi que les caractéristiques physiques des urées F-alkylées mono et disubstituées sont regroupés dans le Tableau 2.

Réaction des isocyanates de 2-F-alkyléthyle avec les alcools et les thiols

Les alcools et les thiols conduisent aux carbamates et aux thiocarbamates respectivement dans les mêmes

TABLEAU 1. Rendements et points d'ébullition des N-(2-F-alkyléthyle)urées

Composés 1a-c	R _F	Rdt. (%)	Eb (°C)
1a	C ₄ F ₉	91	83–84
1b	C ₆ F ₁₃	93	91–92
1c	C ₈ F ₁₇	91	101–102

TABLEAU 2. Rendements, points de fusion et d'ébullition des urées N-F-alkylées, N'-mono et disubstituées

Composés 2a-j	R _F	R ¹	R ²	Rdt. (%)	F (°C)	Eb (°C/mmHg)
2a	C ₄ F ₉	H	n-propyl	87	93	–
2b	C ₆ F ₁₃	H	n-propyl	85	103	–
2c	C ₄ F ₉	H	allyl	77	–	110/10 ⁻²
2d	C ₈ F ₁₇	H	allyl	80	116	–
2e	C ₆ F ₁₃	H	aryl	81	89	–
2f	C ₈ F ₁₇	H	aryl	83	121	–
2g	C ₄ F ₉	allyl	allyl	74	–	98/10 ⁻²
2h	C ₈ F ₁₇	allyl	allyl	80	35	–
2i	C ₆ F ₁₃	CH ₃	benzyl	95	119–120	–
2j	C ₈ F ₁₇	CH ₃	benzyl	93	141–142	–

TABLEAU 3. Rendements, points de fusion et d'ébullition des carbamates et des thiocarbamates F-alkylés

Composés 3a-h	R _F	R	Rdt. (%)	F (°C)	Eb (°C/mmHg)
3a	C ₈ F ₁₇	CH ₃	83	52	–
3b	C ₆ F ₁₃	CH ₂ CH ₃	87	50	–
3c	C ₈ F ₁₇	allyl	79	47	–
3d	C ₈ F ₁₇	CH ₂ φ	77	97	–
3e	C ₄ F ₉	i-propyl	82	–	105/10 ⁻²
3f	C ₄ F ₁₃	hexyl	76	–	72/10 ⁻²
3g	C ₆ F ₁₃	C ₂ H ₄ C ₄ F ₉	74	185	–
3h	C ₄ F ₉	C ₂ H ₄ C ₄ F ₉	77	–	132/10 ⁻²

conditions que précédemment (rapport équimolaire et température ambiante), mais avec des temps de réaction globalement plus longs, selon le Schéma 5:

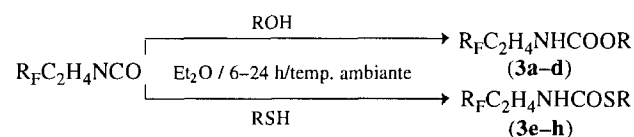


Schéma 5.

Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 3.

Réaction des isocyanates de 2-F-alkyléthyle avec des composés polyfonctionnels

L'étude de la réactivité des isocyanates de 2-F-alkyléthyle vis à vis des fonctions amine, alcool et thiol nous montre que les conditions réactionnelles sont à peu près semblables.

Ceci nous a conduit à étudier succinctement si, lorsqu'on fait réagir un composé di- ou tri-fonctionnel

comme le mercaptoéthanol, l'éthanol, la méthyléthanolamine, la réaction était sélective ou conduisait à un mélange de produits issu d'une concurrence éventuelle entre les fonctions chimiques.

Dans presque tous les cas étudiés, la réaction est sélective et conduit à un seul produit. En effet, dans le cas du mercaptoéthanol, c'est la fonction alcool qui réagit préférentiellement pour conduire aux mercapto-carbamates *F*-alkylés selon le Schéma 6:

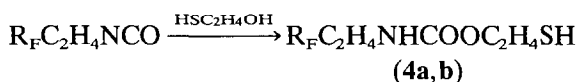


Schéma 6.

Dans les mêmes conditions, les aminoalcools conduisent à des urées selon le Schéma 7:

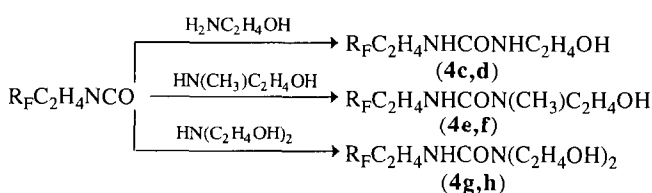


Schéma 7.

Lorsqu'on utilise la mercaptoéthanolamine, on pourrait s'attendre à obtenir une β -mercaptourée *F*-alkylée par comparaison avec la réaction effectuée avec l'éthanolamine, mais on obtient un mélange de produits impossible à séparer par chromatographie sur couche mince. Ceci peut conduire à penser que les fonctions amino et mercapto ont une réactivité très proche vis à vis des isocyanates 2-*F*-alkyléthyle. Cependant il faut prendre en compte que la réaction des isocyanates sur les thiols est généralement catalysée par les amines [18, 19], ce qui favoriserait la formation de β -aminothiocarbamate *F*-alkylé alors que la β -mercaptourée *F*-alkylée se forme de façon concomitante, conformément à notre attente. Nous sommes actuellement en train d'étudier l'optimisation de cette réaction en vue de favoriser l'obtention de β -mercaptourées *F*-alkylées ou de β -aminothiocarbamates *F*-alkylés.

Nous avons rassemblé dans le Tableau 4 les rendements obtenus et les caractéristiques physiques des thiocarbamates et des urées hydroxylés.

Partie expérimentale

Synthèse des *N*-(2-*F*-alkyléthyle)urées (composés 1a-c)

Dans un ballon rodé, équipé d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'une agitation magnétique, on introduit 0,01 mol d'isocyanate de 2-*F*-alkyléthyle fraîchement distillé. On additionne à température ambiante et sous agitation 6,6 g d'ammoniaque à 28%.

TABLEAU 4. Rendements, points de fusion et d'ébullition des carbamates et des urées fonctionnels *F*-alkylés

Composés 4a-h	R _F	Réactif	Rdt. (%)	F (°C)	Eb (°C/mmHg)
4a	C ₄ F ₉	mercaptoéthanol	73	-	96-98/10 ⁻²
4b	C ₆ F ₁₃	mercaptoéthanol	79	61-62	-
4c	C ₄ F ₉	ethanolamine	80	-	110/10 ⁻²
4d	C ₆ F ₁₃	ethanolamine	83	59	-
4e	C ₄ F ₉	méthyléthanolamine	87	-	102-104/10 ⁻²
4f	C ₆ F ₁₃	méthyléthanolamine	91	-	125/10 ⁻²
4g	C ₄ F ₉	diéthanolamine	76	-	117/10 ⁻²
4h	C ₆ F ₁₃	diéthanolamine	72	-	128/10 ⁻²

On abandonne le mélange réactionnel pendant 2 h sous agitation et on chauffe à 80 °C pendant 2 h (on observe un dégagement de l'excès d'ammoniaque). Il se forme un solide blanc qui est séché et recristallisé dans un mélange éthanol/éther éthylique dans un rapport 70:30 et que l'on identifie comme une *N*-(2-*F*-alkyléthyle) urée. Nous donnons à titre d'exemple les résultats analytiques obtenus pour le produit 1b.

Produit 1b: RMN ¹H (DMSO/TMS) δ : 5,3 (m, 1H, NH); 4,9 (s, 2H, NH₂); 3,8 (m, 2H, CH₂NH); 2,2 (m, 2H, C₆F₁₃CH₂) ppm. RMN ¹⁹F (DMSO/CFCl₃) δ : -114,5 (m, 2F, CF_{2 α}); -122,5 (m, 2F, CF_{2 β}); -123,9 (m, 4F, (CF₂)_{2 γ}); -126,8 (m, 2F, CF_{2 ω}); -81,5 (s, 3F, CF₃) ppm. IR ν (cm⁻¹): 3410 (NH₂); 3219 (NH); 1655, 1537 (C=O); 1350-1100 (CF). Spectrométrie de Masse (*m/z*, formule): 408, M⁺; 362, C₆F₁₃C₂H₄NH⁺; 169, C₃F₇⁺; 137, CF₂C₂H₄NHCONH₂⁺; 131, C₃F₅⁺; 119, C₂F₅⁺; 87, C₂H₄NHCONH₂⁺; 69, CF₃⁺; 60, HN=C(OH)NH₂⁺; 44, H₂NC=O⁺.

Synthèse des urées *N*-*F*-alkylées, *N'*-mono et disubstituées (composés 2a-j)

Dans un ballon rodé, équipé d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'une agitation magnétique, on introduit 0,01 mol d'amine primaire ou secondaire en solution dans 15 ml d'éther éthylique anhydre. On additionne goutte à goutte, à température ambiante et sous agitation 0,01 mol d'isocyanate de 2-*F*-alkyléthyle (l'addition doit être très lente car la réaction est rapide et exothermique). La réaction est suivie en chromatographie en phase vapeur ou sur couche mince. Lorsque celle-ci est terminée, le solvant est éliminé, et le résidu obtenu est abondamment lavé à l'éther de pétrole lorsqu'il est solide, ou purifié par distillation dans un appareil de Kugel-Rohr quand il est sous la forme d'une huile ou d'une pâte. Nous donnons à titre d'exemple les résultats analytiques obtenus pour les produits 2c et 2h.

Produit **2c**: RMN ^1H (CDCl_3/TMS) δ : 6–5,3 (m, 3H, $\text{NHCONHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 5,3–4,9 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 3,7 (t, 2H, $\text{NHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 3,6–3,1 (m, 2H, CH_2NHCO); 2,7–1,8 (m, 2H, $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2$) ppm. RMN ^{19}F ($\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$) δ : -114,6 (m, 2F, $\text{CF}_{2\alpha}$); -125,2 (m, 2F, $\text{CF}_{2\beta}$); -126,7 (m, 2F, $\text{CF}_{2\omega}$); -81,7 (s, 3F, CF_3) ppm. IR ν (cm^{-1}): 3369 (NH); 1654 (C=O); 1300–1117 (CF); 1530 (C=C). Spectrométrie de Masse (m/z , formule): 346, M^+ ; 177, $\text{CF}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NHCONHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2^{\cdot+}$; 113, $\text{C}_2\text{H}_4\text{NHCONHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2^{\cdot+}$; 119, $\text{C}_2\text{F}_5^{\cdot+}$; 84, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NHC}=\text{O}^{\cdot+}$; 69, $\text{CF}_3^{\cdot+}$; 57, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2^{\cdot+}$; 56, $\text{H}_2\text{N}=\text{CHCH}=\text{CH}_2^{\cdot+}$.

Produit **2h**: RMN ^1H (CDCl_3/TMS) δ : 7,4–7,2 (m, 5H, C_6H_5); 4,8 (m, 1H, NHCO); 4,5 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 3,5 (m, 2H, CH_2NHCO); 2,9 (s, 3H, NCH_3); 2,4–2,3 (m, 2H, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2$) ppm. RMN ^{19}F ($\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$) δ : -114,5 (m, 2F, $\text{CF}_{2\alpha}$); -122,5 (m, 2F, $\text{CF}_{2\beta}$); -123,6 (m, 4F, $(\text{CF}_2)_{2\gamma}$); -126,9 (m, 2F, $\text{CF}_{2\omega}$); -81,5 (s, 3F, CF_3) ppm. IR ν (cm^{-1}): 3209 (NH); 1625 (C=O); 1534 (C=C); 1300–1100 (CF); 744–699 (CH aromatique). Spectrométrie de Masse (m/z , formule): 510, M^+ ; 433, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{NHCONMe}=\text{CH}_2^{\cdot+}$; 419, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{NHCONH}=\text{CH}_2^{\cdot+}$; 169, $\text{C}_3\text{F}_7^{\cdot+}$; 148, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NMeC}=\text{O}^{\cdot+}$; 131, $\text{C}_3\text{F}_5^{\cdot+}$; 121, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NHCH}_3^{\cdot+}$; 120, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NHCH}_2^{\cdot+}$; 119, $\text{C}_2\text{F}_5^{\cdot+}$; 91, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^{\cdot+}$; 77, $\text{C}_6\text{H}_5^{\cdot+}$.

Synthèse des carbamates et thiocarbamates F-alkylés (composés **3a–h**)

Les modes opératoires sont identiques à ceux utilisés pour préparer les composés **2a–j**, seuls les temps de réactions diffèrent, ils sont compris entre 6 et 24 h. Nous donnons à titre d'exemple les résultats analytiques obtenus pour les produits **3d** et **3e**.

Produit **3d**: RMN ^1H (CDCl_3/TMS) δ : 7,3 (m, 5H, C_6H_5); 5,3 (m, 1H, NHCO); 5,2 (s, 2H, $\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 3,6 (m, 2H, CH_2NHCO); 2,5 (m, 2H, $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2$) ppm. RMN ^{19}F ($\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$) δ : -114,4 (m, 2F, $\text{CF}_{2\alpha}$); -122,3 (m, 2F, $\text{CF}_{2\beta}$); -123,6 (m, 8F, $(\text{CF}_2)_{4\gamma}$); -126,6 (m, 2F, $\text{CF}_{2\omega}$); -81,3 (s, 3F, CF_3) ppm. IR ν (cm^{-1}): 3321 (NH); 1713 (C=O); 1300–1100 (CF); 740, 650 (CH aromatique). Spectrométrie de Masse (m/z , formule): 597, M^+ ; 119, $\text{C}_2\text{F}_5^{\cdot+}$; 108, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}^{\cdot+}$; 91, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^{\cdot+}$; 77, $\text{C}_6\text{H}_5^{\cdot+}$.

Produit **3e**: RMN ^1H (CDCl_3/TMS) δ : 5,6 (m, 1H, NHCOS); 3,6 (m, 2H, CH_2NHCOS); 2,8 (d, 2H, SCH_2CH); 2,4 (m, 2H, $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2$); 1,8 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,2–0,9 (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm. RMN ^{19}F ($\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$) δ : -114,8 (m, 2F, $\text{CF}_{2\alpha}$); -125,1 (m, 2F, $\text{CF}_{2\beta}$); -126,5 (m, 2F, $\text{CF}_{2\omega}$); -81,5 (s, 3F, CF_3) ppm. IR ν (cm^{-1}): 3315 (NH); 1653 (C=O); 1300–1150 (CF). Spectrométrie de Masse (m/z , formule): 379, M^+ ; 323, $\text{C}_4\text{F}_9\text{C}_2\text{H}_4\text{NHCOSH}^{\cdot+}$; 146, $\text{H}_2\text{C}=\text{NHCOSCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\cdot+}$; 131, $\text{C}_3\text{F}_5^{\cdot+}$; 119, $\text{C}_2\text{F}_5^{\cdot+}$;

90, $\text{H}_2\text{C}=\text{NHCOSH}^{\cdot+}$; 69, $\text{CF}_3^{\cdot+}$; 56, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2^{\cdot+}$ et $\text{CH}_2\text{NCO}^{\cdot+}$.

Synthèse de carbamates et d'urées fonctionnels F-alkylés (composés **4a–h**)

Les modes opératoires sont identiques à ceux utilisés pour préparer les composés **2a–j**, seul le solvant diffère, nous utilisons ici du tétrahydrofurane. Nous donnons à titre d'exemple les résultats analytiques obtenus pour les produits **4a**, **4d**, **4e** et **4h**.

Produit **4a**: RMN ^1H (CDCl_3/TMS) δ : 5,1 (m, 1H, NHCO); 4,2 (t, 2H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2$); 3,5 (m, 2H, CH_2NHCO); 2,7 (m, 2H, CH_2SH); 2,4 (m, 2H, $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2$); 1,4 (t, 1H, CH_2SH) ppm. RMN ^{19}F ($\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$) δ : -114,8 (m, 2F, $\text{CF}_{2\alpha}$); -125,1 (m, 2F, $\text{CF}_{2\beta}$); -126,6 (m, 2F, $\text{CF}_{2\omega}$); -81,6 (s, 3F, CF_3) ppm. IR ν (cm^{-1}): 3339 (NH); 2600 (S–H); 1739, 1705 (C=O); 1300–1100 (CF). Spectrométrie de Masse (m/z , formule): 367, M^+ ; 434, $\text{C}_4\text{F}_9\text{C}_2\text{H}_4\text{NHCOCCH}_2\text{CH}_2^{\cdot+}$; 308, $\text{C}_4\text{F}_9\text{C}_2\text{H}_4\text{NHCOCOH}_2^{\cdot+}$; 290, $\text{C}_4\text{F}_9\text{C}_2\text{H}_4\text{NHCO}^{\cdot+}$; 264, $\text{C}_4\text{F}_9\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3^{\cdot+}$; 131, $\text{C}_3\text{F}_5^{\cdot+}$; 119, $\text{C}_2\text{F}_5^{\cdot+}$; 74, $\text{H}_2\text{C}=\text{NHCOCOH}^{\cdot+}$; 69, $\text{CF}_3^{\cdot+}$; 61, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}^{\cdot+}$; 60, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}^{\cdot+}$; 47, $\text{CH}_2=\text{SH}^{\cdot+}$.

Produit **4d**: RMN ^1H (acétone- d_6/TMS) δ : 6,2–5,7 (m, 2H, NHCONH); 4,1 (s, 1H, OH); 3,2–3,8 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{NHCONHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); 2,6–2,2 (m, 2H, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2$) ppm. RMN ^{19}F (acétone- d_6/CFCl_3) δ : -114,7 (m, 2F, $\text{CF}_{2\alpha}$); -122,5 (m, 2F, $\text{CF}_{2\beta}$); -123,3 (m, 4F, $(\text{CF}_2)_{2\gamma}$); -126,6 (m, 2F, $\text{CF}_{2\omega}$); -81,6 (s, 3F, CF_3) ppm. IR ν (cm^{-1}): 3600–3200 (OH); 3342 (NH); 1643, 1576 (C=O); 1356–1134 (CF). Spectrométrie de Masse (m/z , formule): 450, M^+ ; 433, $\text{M}-\text{OH}^{\cdot+}$; 420, $\text{M}-\text{CH}_2\text{OH}^{\cdot+}$; 131, $\text{C}_3\text{F}_5^{\cdot+}$; 119, $\text{C}_2\text{F}_5^{\cdot+}$; 117, $\text{H}_2\text{C}=\text{NHCONHC}_2\text{H}_4\text{OH}^{\cdot+}$; 70, $\text{C}_2\text{H}_4\text{NCO}^{\cdot+}$; 69, $\text{CF}_3^{\cdot+}$; 56, $\text{CH}_2\text{NCO}^{\cdot+}$; 45, $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}^{\cdot+}$; 44, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^{\cdot+}$; 43, $\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}^{\cdot+}$.

Produit **4e**: RMN ^1H (CDCl_3/TMS) δ : 5,5 (m, 1H, NHCO); 4,0 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); 3,6 (s, 1H, OH); 3,5–3,3 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{NHCON}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$); 2,9 (s, 3H, NCH_3); 2,4 (m, 2H, $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2$) ppm. RMN ^{19}F ($\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3/\text{CFCl}_3$) δ : -115,0 (m, 2F, $\text{CF}_{2\alpha}$); -125,1 (m, 2F, $\text{CF}_{2\beta}$); -126,6 (m, 2F, $\text{CF}_{2\omega}$); -81,6 (s, 3F, CF_3) ppm. IR ν (cm^{-1}): 3600–3200 (OH); 3348 (NH); 1648, 1541 (C=O); 1300–1100 (CF). Spectrométrie de Masse (m/z , formule): 365, $\text{M}+1^{\cdot+}$; 347, $\text{M}-\text{OH}^{\cdot+}$; 333, $\text{C}_4\text{F}_9\text{C}_2\text{H}_4\text{NHCO}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2^{\cdot+}$; 74, $\text{CH}_2=\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}^{\cdot+}$; 45, $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}^{\cdot+}$; 44, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^{\cdot+}$.

Produit **4h**: RMN ^1H (acétone- d_6/TMS) δ : 6,4 (m, 1H, NHCO); 4,3 (s, 2H, 2OH); 3,7–3,5 (t, 4H, $2\text{CH}_2\text{OH}$); 3,5–3,2 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{NHCON}(\text{CH}_2)\text{CH}_2$); 2,8–2,3 (m, 2H, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2$) ppm. RMN ^{19}F (acétone- d_6/CFCl_3) δ : -114,5 (m, 2F, $\text{CF}_{2\alpha}$); -122,4 (m, 2F, $\text{CF}_{2\beta}$); -123,3 (m, 4F, $(\text{CF}_2)_{2\gamma}$); -126,6 (m, 2F, $\text{CF}_{2\omega}$); -81,3 (s, 3F, CF_3) ppm. IR ν (cm^{-1}): 3600–3200 (OH et NH); 2949 (CH); 1620, 1580 (C=O); 1103, 1059, 1037 (C–O);

1300–1100 (CF). Spectrométrie de Masse (m/z , formule): 494, M^+ ; 464, $C_6F_{13}C_2H_4NHCON(C_2H_4OH)=CH_2^+$; 132, $O\equiv CN(C_2H_4OH)C_2H_4OH^+$; 114, $O\equiv CN(C_2H_4O)C_2H_4^+$; 86, $N(C_2H_4O)C_2H_4^+$.

Conclusion

L'étude de la réactivité des isocyanates de 2-F-alkyléthyle nous montre que ces composés sont très réactifs et conduisent respectivement avec les amines, les alcools et les thiols aux urées, aux carbamates et aux thiocarbamates avec de bons rendements. Cette étude nous a de plus permis de démontrer que le groupement éthylène situé entre la chaîne perfluoroalkyle et le groupement fonctionnel isocyanate suffisait à conférer aux isocyanates F-alkylés une réactivité se rapprochant de celle des isocyanates dans la série hydrocarbonée. Cependant les réactions doivent s'effectuer à des températures plus basses que celles utilisées avec ces derniers (5–15 °C au lieu de 25 °C et plus). La mise en oeuvre des isocyanates de 2-F-alkyléthyle avec des molécules polyfonctionnelles montre que les réactions sont très sélectives et conduisent à un seul produit, excepté lorsque les fonctions mercapto et amino sont mises à réagir simultanément, ce qui nous a permis d'établir une séquence qualitative de réactivité vis à vis des différents nucléophiles étudiés: $NH, NH_2 > OH$ et $OH > SH$ avec, dans les conditions utilisées dans ce travail, $NH_2 \sim SH$.

Bibliographie

- 1 M.A. Jouani, F. Szönyi et A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, 56 (1992) 85.
- 2 F. Szönyi et A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, 42 (1989) 59.
- 3 A. Cambon, F. Szönyi et H. Trabelsi (Atochem S.E.), *Fr. Pat. 2 605 628*(1986); [*Chem. Abs.*, 110 (1989) 74848u].
- 4 E. Bollens, F. Szönyi et A. Cambon (Brevet Atochem), *Fr. Pat. 8 906 639*(1989); [*Chem. Abs.*, 114 (1991) 20659z].
- 5 E. Bollens, F. Szönyi et A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, 53 (1991) 1.
- 6 F. Szönyi, F. Guennouni et A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, 55 (1991) 85.
- 7 F. Szönyi et A. Cambon, *Tetrahedron Lett.*, 33 (1992) 2339.
- 8 R. Richter and H. Ulrich, in S. Patai (ed.), *The Chemistry of Cyanates and their Thio Derivatives*, Wiley-Interscience, Chichester, 1977, Part I, p. 665.
- 9 J.L. Harper et A.H. Thomas, (Brevet W.R. Grace & Co.), *Fr. Pat. 1 440 591*(1965); [*Chem. Abs.*, 66 (1967) 28446m].
- 10 N.J. Hayes et W.C. Ross (Brevet W.R. Grace Co.), *Fr. Pat. 2 897 094*(1959); [*Chem. Abs.*, 54 (1960) 897d].
- 11 J.H. Saunders et R.J. Slocombe, *Chem. Rev.*, 43 (1948) 203.
- 12 A.L. Henne et J.J. Stewart, *J. Org. Chem.*, 77 (1955) 1901.
- 13 A. Ahlbrecht et D. Husted (Brevet 3M Corp.), *Fr. Pat. 2 617 817*(1952); [*Chem. Abs.*, 53 (1954) 149426].
- 14 A. Ahlbrecht, D. Husted, T. Reid et O. Smith, Contribution No. 34, Central Research Department, 3M Corp., St Paul, MN, 1952.
- 15 R.L. Dannley, D. Yamashiro et R.G. Taborsky, *J. Org. Chem.*, 24 (1959) 1706.
- 16 R. Dannley et M. Lukin, *J. Org. Chem.*, 21 (1956) 1036.
- 17 M. Moore et F. Crossley, *Org. Synth.*, 3 (1967) 617.
- 18 E. Dyer, H.A. Taylor, S.J. Mason and J. Samson, *J. Org. Chem.*, 71 (1949) 4106.
- 19 E. Dyer and J.F. Glenn, *J. Org. Chem.*, 79 (1957) 366.