



Obtention d'isothiocyanates polyfluoroalkylés par réaction d'isomérisation: leurs réactions sur les amines

H. Trabelsi, M.A. Jouani, A. Cambon

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

Received 24 October 1995; accepted 13 April 1996

Abstract

New polyfluoroalkylated isothiocyanates have been synthesized. They are obtained by isomerisation in satisfactory yields. Condensation of these compounds with diamines is reported.

Résumé

De nouveaux isothiocyanates polyfluoroalkylés sont obtenus par isomérisation avec des rendements satisfaisants. La réaction de condensation de ces composés avec les diamines est rapportée.

Keywords: 2-F-alkylethyl iodides; 2-F-alkylethyl isothiocyanates; 2-F-alkylethyl thiocyanates; Thiourea; Catalyseur

1. Introduction

Les hétérocumulènes de type isothiocyanates et isocyanates sont des précurseurs de nombreux composés tels que: les thiourées, urées, carbodiimides, hétérocycles etc.

Dans le cadre de nos recherches sur les composés tensioactifs susceptibles de former des agrégats vésiculaires stables [1–6] et sur leur utilisation dans les systèmes dispersés destinés au domaine biomédical et en biotechnologie, nous avons préparé de nouveaux isothiocyanates polyfluoroalkylés et étudié leur réactivité vis-à-vis de différentes amines. Très récemment, nous avons décrit la préparation des isothiocyanates de 2-F-alkyléthyle [7,8]. Ces derniers sont obtenus indirectement, soit selon une réaction de Staudinger par action du disulfure de carbone sur un iminophosphorane de 2-F-alkyléthyle préparé in situ [9] soit par réaction des 2-F-alkyléthylamines [10] avec le disulfure de carbone; les thiocarbamates formés intermédiairement sont décomposés ensuite par le chloroformiate de méthyle ou par l'hypochlorite de sodium. En effet les thiocyanates de 2-F-alkyléthyle ($R_F-C_2H_4SCN$) [11–13] ne s'isomérisent pas pour donner les isothiocyanates de 2-F-alkyléthyle correspondants, mais conduisent par chauffage en présence de $ZnCl_2$ aux disulfures de 2-F-alkyléthyle [14]. On peut penser a priori que l'action des bromures de (2-F-alkyléthylthio) méthyle [15,16] sur les thiocyanates métalliques devrait nous conduire aux thio-

cyanates de (2-F-alkyléthylthio) méthyle, mais ces derniers s'isomérisent conduisant ainsi aux isothiocyanates de (2-F-alkyléthylthio) méthyle.

2. Résultats et discussion

La littérature fait état de nombreux thiocyanates qui peuvent s'isomériser [17,18]. Dans le cas des dérivés aliphatiques, le rendement de cette isomérisation diminue fortement lorsque le nombre d'atomes de carbone de la chaîne hydrocarbonée augmente. En effet, le thiocyanate de méthyle s'isomériser rapidement et quantitativement lorsqu'il est chauffé à 180 °C dans un tube scellé. En revanche, l'isomérisation du thiocyanate de butyle s'effectue avec un rendement très faible qui est de l'ordre de 5%. L'ajout de sels métalliques tels que $ZnCl_2$, CdI_2 , NaI et l'emploi de solvants aprotiques influent de façon importante sur le déroulement de la réaction et par voie de conséquence sur le rendement. Par exemple, le thiocyanate de tertio-butyle s'isomériser difficilement dans les conditions classiques [17]. Mais, en présence de $ZnCl_2$ la transformation en isothiocyanate est quantitative après 96 heures de réaction. Il est connu par ailleurs que les thiocyanates ayant comme structure: $R-X-CH_2SCN$ (avec: $X = S$ ou O) peuvent facilement s'isomériser [19–23]. Le carbocation formé intermédiairement serait stabilisé grâce aux interactions mutuelles entre l'orbitale vacante de celui-ci et l'orbitale

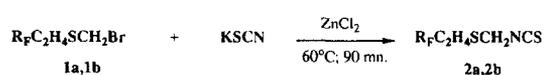


Schéma 1.

Tableau 1
Points d'ébullition et rendements des isothiocyanates 2a, 2b préparés

N°: isothiocyanate	Eb °C/(mmHg)	Rdt (%)
2a: C ₆ F ₁₃ C ₂ H ₄ SCH ₂ NCS	78/5 · 10 ⁻²	84
2b: C ₈ F ₁₇ C ₂ H ₄ SCH ₂ NCS	120/5 · 10 ⁻²	65

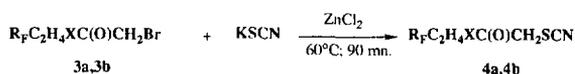
3a: X = S, 3b: X = O et R_F = C₆F₁₃

Schéma 2.

Tableau 2
Points d'ébullition et rendements des thiocyanates 4a, 4b préparés

N°: thiocyanate	Eb °C/(mmHg)	Rdt (%)
4a: C ₆ F ₁₃ C ₂ H ₄ O(CO)CH ₂ SCN	88/2,5 · 10 ⁻²	87
4b: C ₆ F ₁₃ C ₂ H ₄ S(CO)CH ₂ SCN	104/2,5 · 10 ⁻²	82

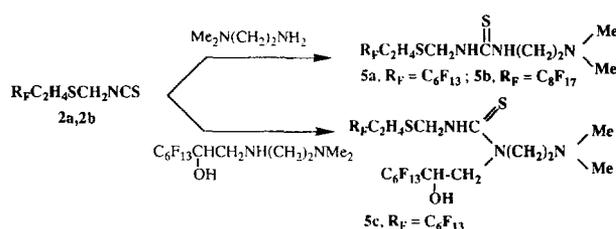


Schéma 3.

d du soufre ou les paires d'électrons de l'atome d'oxygène. Il nous a donc paru intéressant d'examiner les réactions des bromures de (2-F-alkylthio) méthyle avec les thiocyanates métalliques. Nous pensons ainsi parvenir à de nouveaux isothiocyanates polyfluoroalkylés dont nous nous proposons d'étudier la réactivité.

En effet, en opérant à température ambiante dans l'acétonitrile et en présence de ZnCl₂ utilisé comme catalyseur, l'action du thiocyanate de potassium sur les bromures de (2-F-alkylthio)méthyle a conduit à un mélange d'isomères (thiocyanate et isothiocyanate). L'isomérisation du thiocyanate est totale, lorsque le mélange réactionnel est chauffé

à 60 °C durant une heure et demi (cf. Schéma 1). On remarque que ces isothiocyanates sont obtenus avec de moins bons rendements par utilisation des thiocyanates de métaux lourds tels que Pb(SCN)₂ et l'emploi de solvants de faible polarité (benzène, toluène etc...). Les points d'ébullition et les rendements en isothiocyanates purs récupérés sont regroupés dans le Tableau 1.

Ce même type de réaction pouvait être envisagé en utilisant les bromothioacétates de 2-F-alkyléthyle [24] ou les bromoacétates de 2-F-alkyléthyle [24] afin d'accéder aux isothiocyanates correspondants. Les essais préliminaires d'action des thiocyanates métalliques sur ces halogénures dans les mêmes conditions opératoires que précédemment, nous ont conduits aux thiocyanates (cf. Schéma 2). Les points d'ébullition et les rendements en thiocyanates purs récupérés sont regroupés dans le Tableau 2.

On sait que l'action des isothiocyanates sur les amines conduit à des thiourées. Nous avons par conséquent examiné le comportement des isothiocyanates polyfluoroalkylés obtenus vis-à-vis des diamines. La réaction des isothiocyanates 2a,2b avec la N,N-diméthyléthylènediamine dans l'acétonitrile est effective et conduit avec de bons rendements aux composés attendus 5a et 5b (cf. Schéma 3).

La réactivité de nombreux dérivés polyfluoroalkylés: 2-F-alkyléthane-1,2 diols [25] et des 2-F-alkyl-2-bromoéthanol [26] qui ont la particularité de posséder respectivement un groupement hydroxyle et un atome de brome sur l'atome de carbone portant la chaîne perfluorée a été rapportée. Dans le présent travail nous avons examiné la réaction des aminoalcools vis-à-vis des isothiocyanates 2a, 2b. Ainsi en faisant réagir le N'-(2-hydroxy-2-F-hexyléthyl) N,N-diméthyléthylènediamine [27] en solution dans l'acétonitrile avec l'isothiocyanate de (2-F-hexyléthylthio)méthyle (cf. Schéma 3) nous avons obtenu sélectivement la thiourée 5c avec un excellent rendement (cf. Tableau 3).

Les points de fusion et les rendements en thiourées pures récupérées sont regroupés dans le Tableau 3 ci-dessous.

3. Conclusion

L'action des bromures de 2-F-alkyléthylthiométhyle sur les thiocyanates métalliques en présence de ZnCl₂ utilisé comme catalyseur nous a permis d'accéder directement et avec des rendements satisfaisants aux isothiocyanates poly-

Tableau 3
Points de fusion et rendements des thiourées 5a-c préparés

N°	Amines	Isothiocyanates	Thiourées	
			F °C	Rdt %
5a	Me ₂ N(CH ₂) ₂ NH ₂	C ₆ F ₁₃ C ₂ H ₄ SCH ₂ NCS	60	87
5b	Me ₂ N(CH ₂) ₂ NH ₂	C ₈ F ₁₇ C ₂ H ₄ SCH ₂ NCS	76	81
5c	C ₆ F ₁₃ CH(OH)CH ₂ NH(CH ₂) ₂ NMe ₂	C ₆ F ₁₃ C ₂ H ₄ SCH ₂ NCS	58-59	92

fluoroalkylés correspondants. La méthode est intéressante en ce qu'elle conduit notamment à des composés difficilement accessibles par d'autres voies [7,8]. Par ailleurs, ce résultat indique que la réaction d'isomérisation est possible dans la mesure où les halogénures polyfluoroalkylés employés comportent dans leur arrangement structural un groupe SCH₂ en α de l'atome d'halogène. Les isothiocyanates synthétisés sont très réactifs vis-à-vis des amines. Les thiourées formées sont des précurseurs d'amphiphiles qui sont susceptibles de former des agrégats vésiculaires [28].

4. Partie expérimentale

Préparation des bromures de (2-F-alkyléthylthio)méthyle: nous avons utilisé une modification de la méthode décrite dans la littérature [15,16]. Au lieu du trioxane nous avons employé le polyoxyméthylène réactif bon marché.

4.1. Bromure de (2-F-hexyléthylthio)méthyle 1a

Dans un ballon de 250 ml, équipé d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, on introduit 3,6 g (0,12 mole) de polyoxyméthylène (CH₂O)_n (préalablement séché pendant 4 heures à 90 °C sous 20 mmHg) et 0,275 g (2,7 mmoles) de triéthylamine. Après avoir refroidi le dispositif à 0 °C, on additionne goutte à goutte 38 g (0,01 mole) de 2-F-hexyléthanethiol (C₆F₁₃C₂H₄SH). Après 3 jours d'agitation à température ambiante et à l'abri de la lumière, on refroidit le mélange réactionnel à 0 °C puis on rajoute 30 ml d'éther. On ajoute ensuite, goutte à goutte par l'intermédiaire de l'ampoule à brome, 2,92 g (0,0108 mole) de tribromure de phosphore. L'addition terminée, on achève la réaction en chauffant à 40 °C pendant 4 h. Ensuite le mélange est lentement versé dans un erlen contenant 100 ml d'eau froide puis on extrait à l'éther. La phase éthérée est lavée avec une solution de soude diluée à 0,05% puis trois fois à l'eau, ensuite séchée sur du sulfate de sodium. Après distillation sous pression réduite, le bromure de (2-F-hexylthio)méthyle est obtenu avec un rendement de 75%, Eb/ (°C/mmHg) = 110/15

4.2. Préparation du bromure de (2-F-octyléthylthio)méthyle 1b

On opère, toujours dans les mêmes conditions de concentration que précédemment à partir du 2-F-octyléthanethiol. On obtient le bromure de (2-F-octyléthylthio)méthyle sous forme solide avec un rendement de 77%, Eb/ (°C/mmHg) = 78/310⁻²

4.3. Préparation de l'isothiocyanate de (2-F-hexyléthylthio)méthyle 2a

Dans un ballon de 100 ml, équipé d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, on place 20 g (0,042 mole) de bromure

de (2-F-alkyléthylthio) méthyle en solution dans 25 ml d'acétonitrile anhydre. On ajoute alors 4,10 g de thiocyanate de potassium et 200 mg de chlorure de zinc. Le mélange est ensuite chauffé à 60 °C sous agitation pendant 90 min. On filtre pour éliminer les sels qui sont lavés deux fois avec 10 ml d'acétonitrile. Après évaporation du solvant on obtient une huile qui est purifiée par distillation sous pression réduite. Rendement 84%; Eb = 78/510⁻² °C/mmHg.

C ₁₀ H ₆ F ₁₃ NS ₂	Tr.	C	H	F	N
451,2		26,75	1,38	54,87	3,12
	Calc.	26,62	1,34	54,73	3,10

S.M. (70 eV): *m/z* (M⁺ < (1%); 393 pic de base (100%)).

I.R. (film): ν (N=C=S): 2164–2056 cm⁻¹; ν (C–F): 1300–1100 cm⁻¹

R.M.N ¹⁹F (CDCl₃/CFCl₃): -81,3 (3F, CF₃); -114,9 (2F, CF₂);

-122,3 (2F, CF₂); -123,4 (4F, 2(CF₂)); -126,7 (2F, CF₂).

R.M.N ¹H (CDCl₃/TMS): 4,52 (2H, -S-CH₂-NCS); 3,04–2,96 (2H,

R_F-CH₂CH₂S.); 2,54–2,46 (2H, R_F-CH₂CH₂)

4.4. Préparation de l'isothiocyanate de (2-F-octyléthylthio)méthyle 2b

Avec le bromure de (2-F-octyléthylthio)méthyle et en opérant comme précédemment, on obtient l'isothiocyanate de (2-F-octyléthylthio)méthyle avec un rendement de 65%; F °C = 59; Eb = 120/510⁻² °C/mmHg.

C ₁₂ H ₆ F ₁₇ NS ₂	Tr.	C	H	F	N
551,3		26,39	1,16	58,76	2,55
	Calc.	26,15	1,10	58,59	2,54

S.M. (70 eV): *m/z* (M⁺ < (1%); 493 pic de base (100%)).

I.R. (film): ν (N=C=S): 2175–2074 cm⁻¹; ν (C–F): 1300–1100 cm⁻¹

R.M.N ¹⁹F (CDCl₃/CFCl₃): -81,3 (3F, CF₃); -114,8 (2F, CF₂);

-122,4 (6F, 3(CF₂)); -123,9 (4F, 2(CF₂)); -126,6 (2F, CF₂).

R.M.N ¹H (C DCl₃/TMS): 4,53 (2H, -S-CH₂-NCS); 3,05–2,97 (2H,

R_F-CH₂CH₂S.); 2,63–2,37 (2H, R_F-CH₂CH₂).

4.5. Réaction du bromothioacétate de 2-F-hexyléthyle avec le thiocyanate de potassium

A 3 g (0,006 mole) de bromothioacétate de 2-F-hexyléthyle 3a dissous dans 6 ml d'acétonitrile, on ajoute 0,7g de thiocyanate de potassium et 0,1 g de ZnCl₂ et on porte le mélange, sous agitation à 65 °C pendant une heure. On filtre pour éliminer le bromure de potassium et le catalyseur qui sont lavés deux fois avec 30 ml d'éther anhydre. Après évaporation de l'acétonitrile et de l'éther, il reste une huile qui est purifiée par distillation à l'aide d'un appareil Kügelrohr. On obtient ainsi 2,35g de thiocyanate du thioacétate de 2-F-hexyléthyle 4a.

Rendement 82%; Eb = 104/2,5 10⁻² °C/mmHg.

$C_{11}H_6F_{13}NS_2$	Tr.	C	H	F	N
463,3		27,65	1,28	51,77	2,95
	Calc.	27,57	1,26	51,53	2,91
I.R. (film): ν (SCN): 2160 cm^{-1} ; ν (C=S): 1666 cm^{-1} ; ν (C-F): 1300–1100 cm^{-1} .					
R.M.N. ^{19}F ($CDCl_3/CFCl_3$): -81,3 (3F, CF_3); -115,0 (2F, CF_2); -122,4 (2F, 2 CF_2); -123,8 (4F, 2(CF_2)); -126,6 (2F, CF_2).					
R.M.N. 1H ($CDCl_3/TMS$): 3,94 (2H, $COCH_2SCN$); 3,27–3,19 (2H, $R_F-CH_2CH_2SCO-$); 2,51 (2H, $-CH_2R_F$).					

4.6. Réaction du bromocétate de 2-F-hexyléthyle avec le thiocyanate de potassium

Le mode opératoire est identique à celui suivi pour la préparation du thiocyanate du thioacétate de 2-F-hexyléthyle. On utilise cette fois-ci 2,9 g (0,006 mole) de bromure d'acétate de 2-F-hexyléthyle **3b**, 0,7g de thiocyanate de potassium et 0,1g de $ZnCl_2$. On obtient le thiocyanate de l'acétate de 2-F-hexyléthyle **4b** avec un rendement de 87%; $E_b = 88.10^{-2}$ °C/mmHg.

$C_{11}H_6F_{13}NS_2$	Tr.	C	H	F	N
479,3		28,66	1,35	53,47	3,05
	Calc.	28,57	1,31	53,32	3,02
I.R. (film): ν (SCN): 2163 cm^{-1} ; ν (C=O): 1751 cm^{-1} ; ν (C-F): 1300–1100 cm^{-1} .					
R.M.N. ^{19}F ($CDCl_3/CFCl_3$): -81,3 (3F, CF_3); -114,2 (2F, CF_2); -122,4 (2F, 2 CF_2); -123,4–124,0 (4F, 2(CF_2)); -126,6 (2F, CF_2).					
R.M.N. 1H ($CDCl_3/TMS$): 4,57–4,51 (2H, $R_F-CH_2CH_2OCO-$); 3,79 (2H, $COCH_2SCN$); 2,64–2,46 (2H, $-CH_2R_F$).					

4.7. Réaction de l'isothiocyanate de (2-F-hexyléthylthio)méthyle avec la *N,N*-diméthyléthylènediamine

A 4,51 g (0,01 mole) d'isothiocyanate de (2-F-hexyléthylthio)méthyle **2a** en solution dans 8 ml de CH_3CN , on additionne goutte à goutte une solution de 0,97 g (0,011 mole) de *N,N*-diméthyléthylènediamine dans 3ml de CH_3CN . A la fin de l'addition, l'agitation est poursuivie pendant 1 h à température ambiante. Le solvant est chassé sous vide. Le liquide visqueux ainsi obtenu est trituré à froid avec de l'éther de pétrole. On obtient un solide blanc **5a**. Rendement 87%; $F = 60$ °C.

$C_{14}H_{18}F_{13}N_3S_2$	Tr.	C	H	F	N
539,4		31,28	1,40	45,91	7,82
	Calc.	31,17	3,36	45,79	7,79
I.R. (KBr): ν (N-H): 3207 cm^{-1} ; ν (C=S): 1663 cm^{-1} ; ν (C-F): 1300–1100 cm^{-1} .					
R.M.N. ^{19}F (Acétone $d_6/CFCl_3$): -81,3 (3F, CF_3); -114,8 (2F, CF_2); -122,4 (2F, CF_2); -123,4–123,9 (4F, 2(CF_2)); -126,7 (2F, CF_2).					
R.M.N. 1H (Acétone d_6/TMS): 7,70 (NH); 7,15 (NH); 4,95 (2H, SCH_2NH); 3,55 (2H, $HNCH_2CH_2NMe_2$); 2,85–2,50 (4H, R_FCH_2- , CH_2NMe_2); 2,50 (2H, $R_F-CH_2CH_2S$); 2,25 (6H, $-N(CH_3)_2$).					

4.8. Réaction de l'isothiocyanate de (2-F-hexyléthylthio)méthyle avec la *N,N*-diméthyléthylènediamine

Avec l'isothiocyanate de (2-F-octyléthylthio)méthyle **2b** et en opérant comme précédemment, on obtient la thiourée **5b** correspondante avec un rendement de 81%; $F = 76$ °C.

$C_{16}H_{18}F_{17}N_3S_2$	Tr.	C	H	F	N
639,4		30,16	2,87	50,67	6,61
	Calc.	30,05	2,84	50,51	6,57
I.R. (KBr): ν (N-H): 3210 cm^{-1} ; ν (C=S): 1663 cm^{-1} ; ν (C-F): 1300–1100 cm^{-1} .					
R.M.N. ^{19}F (Acétone $d_6/CFCl_3$): -81,3 (3F, CF_3); -114,8 (2F, CF_2); -122,4 (2F, CF_2); -123,2–123,9 (4F, 2(CF_2)); -126,6 (2F, CF_2).					
R.M.N. 1H (Acétone d_6/TMS): 7,70 (NH); 7,15 (NH); 4,95 (2H, SCH_2NH); 3,55 (2H, $HNCH_2CH_2NMe_2$); 2,85–2,50 (4H, R_FCH_2- , CH_2NMe_2); 2,50 (2H, $R_F-CH_2CH_2S$); 2,25 (6H, $-N(CH_3)_2$).					

4.9. Réaction de l'isothiocyanate de (2-F-hexyléthylthio)méthyle avec la *N'*-(2-hydroxy-2-F-hexyléthyl) *N,N*-diméthyléthylènediamine

Dans un erlen rodé de 50 ml muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome sont placées 1,31 g (2,92 mmoles) de *N'*-(2-hydroxy-2-F-hexyléthyl) *N,N*-diméthyléthylènediamine en solution dans 8 ml d'acétonitrile. Ensuite on ajoute, goutte à goutte pendant dix minutes et à température ambiante, 1,4 g (3,10 mmoles) d'isothiocyanate de (2-F-hexyléthylthio)méthyle **2a** en solution dans 3 ml d'acétonitrile. Après addition, l'agitation est maintenue pendant une demi-heure à température ambiante. Le solvant est ensuite évaporé et le résidu obtenu est trituré à froid avec l'éther de pétrole. Après filtration on obtient un solide **5c** avec un rendement de 92%, $F = 58-59$ °C.

$C_{13}H_{16}F_{13}N_3OS$	Tr.	C	H	F	N
509,3		30,75	3,19	48,61	8,29
	Calc.	30,66	3,17	48,49	8,25
I.R. ν (OH): 3375 cm^{-1} ; ν (NH): 3188 cm^{-1} ; ν (C=S): 1617 cm^{-1} ; ν (C-F): 1300–1100 cm^{-1} .					
R.M.N. ^{19}F (Acétone $d_6/CFCl_3$): -81,4 (6F, 2(CF_3)); -115,0 (m, 4F, 2(CF_2)); -122,5 (m, 4F, 2(CF_2)); -123,5 (m, 8F, 2(CF_2)); -126,7 (m, 4F, 2(CF_2)).					
R.M.N. 1H (Acétone d_6/TMS): 10,15 (1H, NH); 6,5 (1H, OH); 4,95–4,50 (2H, CH_2); 4,85 (2H, CH_2S); 3,9 (2H, CH_2); 3,60 (1H, CHOH); 3,1 (2H, CH_2); 2,8–2,6 (4H, $CH_2CH_2R_F$).					

References

- [1] H. Trabelsi, S. Szönyi, M. Gaysinski, H.J. Watzke et A. Cambon, *Langmuir*, 9 (1993) 1201.
- [2] S. Szönyi, H.J. Watzke et A. Cambon, *Progr. Colloid. Polym. Sci.*, 89 (1992) 149.
- [3] S. Szönyi, H.J. Watzke et A. Cambon, *New. J. Chem.*, 17 (1993) 425.
- [4] S.Y. Dieng, S. Szönyi, M.A. Jouani, H.J. Watzke et A. Cambon, *Coll. Surf. A: Physicochemical Engineering Aspects*, 98 (1995) 43.
- [5] H. Meinert, P. Reuter, W. Rohlke, A. Cambon, S. Szönyi et M. Gaysinski, *J. Fluorine. Chem.*, 66 (1994) 203.

- [6] M.A. Jouani, S. Szönyi, H. Trabelsi, S.Y. Dieng et A. Cambon, *Supramol. Sci.*, **2** (1995) 117.
- [7] E. Bollens, F. Szönyi et A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, **53**, (1991) 1.
- [8] H. Trabelsi, E. Bollens, M.A. Jouani, M. Gaysinski, F. Szönyi et A. Cambon, *J. Phosph. Sulph. Sil.*, **90** (1994) 185.
- [9] A. Cambon, F. Szönyi et H. Trabelsi (Atochem S.A.), *Fr. Patent* 8 614 719, 1986.
- [10] H. Trabelsi, F. Szönyi, N. Michelangeli et A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, **53** (1991) 1.
- [11] L. Foulletier et J.P. Lahu (Ugine Kuhlmann), *Br. Pat.* 1 218 760 (1968); *Chem. Abstr.* 72,12166 h, (1970).
- [12] C.S. Rondestvedt, Jr. et G.L. Thayer, Jr., *J. Org. Chem.*, **42** (1977) 2680.
- [13] F. Szönyi et A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, **42** (1989) 59.
- [14] H. Trabelsi, A. Cambon, résultat non publié.
- [15] F. Marty, E. Bollens, E. Rouvier et A. Cambon, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **4** (1989) 484.
- [16] F. Marty, E. Bollens, E. Rouvier et A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, **48** (1991) 239.
- [17] S. Patai in *The Chemistry of Cyanates and their Thio Derivatives*, Part 2, Chaps. 17, 18, 22, Wiley Interscience, Chichester (1977).
- [18] A. Illiceto, A. Fava, U. Mazzucato and O. Rossetto, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83** (1961) 2729.
- [19] E. Schmidt et W. Striewsky, *Chem. Ber.*, **73** (1940) 286.
- [20] T.B. Johnson et H.H. Guest, *J. Amer. Chem. Soc.*, **41** (1909) 340.
- [21] T. Hasselstrom, R.C. Clap, L.T. Mann et L. Long, *J. Org. Chem.*, **26** (1961) 3026.
- [22] H. Böhme, H. Fischer et R. Frank, *Ann. Chem.*, **563** (1949) 54.
- [23] N. Cusack, D.H. Robinson, P.W. Rugg, G. Shaw et R. Lofthouse, *J. Chem. Soc. Perkin I* (1974) 73.
- [24] A. Sismondi, P. Abenin, L. Joncheray et A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, **59** (1992) 127.
- [25] A. Ayari, S. Szönyi, E. Rouvier et A. Cambon, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **129** (1992) 315.
- [26] M. Nasreddine, S. Szönyi et A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, **66** (1994) 293.
- [27] S. Szönyi, *Thèse de 3ème cycle Université de Nice*, 1983.
- [28] Travail en cours de réalisation.