

Synthèse de nouveaux isocyanates F-alkylés dérivés des 2'-ou 3'-[2-(F-alkyl)éthylthio] alkanoates d'éthyle

M.A. Jouani^a, F. Le Duff^a, S. Szönyi^{b,*}, A. Cambon^a

^aLaboratoire de Chimie Organique du Fluor, Parc Valrose, Université de Nice-Sophia Antipolis, B.P. 71, F-06108, Nice, Cedex 02, France

^bLaboratoire 3S, 7 rue de l'Industrie, MC-98000, Monte Carlo, Monaco

Received 17 February 1998; accepted 2 April 1998

Abstract

Ethyl 2'- or 3'-[2-(F-alkyl)ethylthio] alkanoates intermediates are prepared by condensation of ethyl bromoalkanoates with 2-(F-alkyl) ethanethiols. These esters are used as starting material in the synthesis of new F-alkylated isocyanates performed according to the Curtius method.

Résumé

Les intermédiaires 2'- or 3'-[2-(F-alkyl)éthylthio] alkanoates d'éthyle sont préparés par condensation des bromoalkanoates d'éthyle avec des 2-(F-alkyl) éthane thiols. Ces esters sont utilisés comme produit de départ dans la synthèse de nouveaux isocyanates F-alkylés réalisée selon la méthode de Curtius. © 1998 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Keywords: F-alkylated isocyanate; Double-chain intermediate; Ester; Acid; Acid chloride

1. Introduction

Dans un travail antérieur, nous avons rapporté la synthèse des isocyanates de 2-F-alkyl éthyle à partir des acides 3-F-alkyl propanoïques [1]. Leur réactivité a également été étudiée; nous avons ainsi pu obtenir des carbamates et des urées F-alkylés [2], des 5,6-dihydro 2-uraciles F-alkylés [3], des glycosides et des nucléosides F-alkylés [4], des tensioactifs non ioniques F-alkylés polyhydroxylés [5]. Parmi les matières premières perfluoroalkylées facilement disponibles au laboratoire et conduisant à des intermédiaires F-alkylés fonctionnalisés, on trouve les iodures de 2-(F-alkyl) éthyle, les 2-(F-alkyl) éthanols, les 2-(F-alkyl) éthylamines et les 2-(F-alkyl) éthane thiols. Ce travail s'inscrit dans le cadre de la fonctionnalisation des 2-(F-alkyl) éthane thiols. Nous décrivons ici la synthèse d'une nouvelle famille d'isocyanates **4a–k** comprenant 4 étapes, selon la méthode de Curtius (Scheme 1).

Les composés **4a–g** $R_F-C_2H_4S(CH_2)_nNCO$ comportent une seule longue chaîne alors que les composés **4h–k** $R_F-C_2H_4S(C_6H_{13})CHNCO$ ont l'originalité de présenter

une structure bicaténaire avec 2 longues chaînes et une fonction isocyanate portée par un carbone secondaire. Ces deux types de composés nous ont permis d'obtenir des intermédiaires urées précurseurs de tensioactifs bicaténaires qui seront décrits ultérieurement.

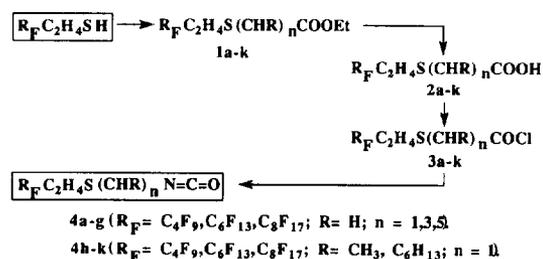
2. Partie expérimentale

Les spectres RMN du 1H et du ^{19}F ont été enregistrés au moyen d'un appareil Bruker AC 200 E (200 MHz) et les spectres IR au moyen d'un spectromètre Perkin Elmer Paragon 1000 FT. Les spectres de masse ont été obtenus avec un appareil Quadrupole Nermag R 10-10 C et les mesures de points de fusion non corrigés ont été effectuées à l'aide d'un appareil Bucchi–Tottoli.

2.1. Synthèse des 2'- et 3'-[2-(F-alkyl) éthylthio] alkanoates d'éthyle **1a–k**

Dans un ballon rodé placé sous atmosphère d'azote, équipé d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, d'une agitation magnétique et refroidi par un bain de glace, sont placés 120 ml d'éthanol absolu, puis 55 mmoles de sodium

*Corresponding author.



Scheme 1.

métallique sont lentement ajoutées par fraction. Lorsque la totalité du sodium est dissoute, 50 mmoles de 2-(F-alkyl)éthane thiol sont ajoutées goutte à goutte. On laisse alors réagir pendant 1 heure pour que le thiolate de sodium se forme complètement dans le milieu. 50 mmoles de bromoalcanoate d'éthyle sont ensuite ajoutées goutte à goutte par l'ampoule à brome. La température de la réaction est maintenue à 0°C pendant 2 heures puis le mélange est agité à température ambiante toujours sous atmosphère d'azote pendant 4 heures. Après avoir évaporé l'éthanol en excès, l'extraction des composés **1a-k** est effectuée à l'aide d'éther diéthylique. La phase étherée est lavée plusieurs fois à l'eau puis séchée sur du sulfate de sodium. Après évaporation de l'éther diéthylique, le résidu obtenu est purifié par distillation sous pression réduite.

Composé 1a: Yield: 90%; Eb.: 59°C/20 mm Hg. R.M.N. ^1H (200 MHz, CDCl_3/TMS), δ (ppm): 4.20 (2H, q, $-\text{OCH}_2-$), 2.80 (2H, q, SCH_2-), 2.60 (2H, t, $-\text{CH}_2\text{S}-$), 2.45 (2H, td, $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2-$), 1.30 (3H, t, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$). R.M.N. ^{19}F (200 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$), δ (ppm): -81.5 (3F, m, CF_3), -115.0 (2F, m, CF_2), -124.8 (2F, m, CF_2), -126.5 (2F, m, CF_2). IR ν (cm^{-1}): 2986 (C-H), 1736 (C=O), 1300-1000 (C-F). Spectrométrie de Masse (m/z , %): 366 (M^+ , 12), (293, 56), (133, 7), (88, 100), (69, 14), (119, 5), (169, 1). Analyse élémentaire ($\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{F}_9\text{O}_2\text{S}$, $M=366.25$), Calc./Tr.: C (32.79/32.85), H (3.02/3.04), F (46.68/46.74) ($\text{R}_F = \text{C}_4\text{F}_9$, $\text{R} = \text{H}$, $n=1$).

Composé 1b: Rendement: 94%; Eb.: 78°C/0.1 mm Hg. IR ν (cm^{-1}): 1739 (C=O), 1300-1000 (C-F) ($\text{R}_F = \text{C}_4\text{F}_9$, $\text{R} = \text{H}$, $n=3$).

Composé 1c: Rendement: 90%; Eb.: 80°C/20 mm Hg. IR ν (cm^{-1}): 1738 (C=O), 1300-1000 (C-F) ($\text{R}_F = \text{C}_6\text{F}_{13}$, $\text{R} = \text{H}$, $n=1$).

Composé 1d: Rendement: 93%; Eb.: 98°C/0.1 mm Hg. R.M.N. ^1H (200 MHz, CDCl_3/TMS), δ (ppm): 4.15 (2H, q, $-\text{OCH}_2-$), 2.75 (2H, q, SCH_2-), 2.62 (2H, t, $-\text{CH}_2\text{S}-$), 2.49 (2H, t, $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$), 2.40 (2H, td, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2-$), 1.90 (2H, q, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 1.25 (3H, t, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$). R.M.N. ^{19}F (200 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$), δ (ppm): -81.3 (3F, m, CF_3), -114.8 (2F, m, CF_2), -122.4 (2F, m, CF_2), -123.3 (2F, m, CF_2), -123.8 (2F, m, CF_2), -126.6 (2F, m, CF_2). IR ν (cm^{-1}): 2984 (C-H), 1735 (C=O), 1300-1000 (C-F). Spectrométrie de Masse (m/z , %): 449 ($\text{M}^+ - \text{OEt}$, 64), (421, 8), (407, 24), (393, 13), (147, 11), (69, 10), (119, 10), (169, 3) ($\text{R}_F = \text{C}_6\text{F}_{13}$, $\text{R} = \text{H}$, $n=3$).

Composé 1e: Rendement: 93%; Eb.: 108°C/0.1 mm Hg. IR ν (cm^{-1}): 1737 (C=O), 1300-1000 (C-F) ($\text{R}_F = \text{C}_6\text{F}_{13}$, $\text{R} = \text{H}$, $n=5$).

Composé 1f: Rendement: 92%; Eb.: 96°C/20 mm Hg. IR ν (cm^{-1}): 1739 (C=O), 1300-1000 (C-F) ($\text{R}_F = \text{C}_8\text{F}_{17}$, $\text{R} = \text{H}$, $n=1$).

Composé 1g: Rendement: 98%; Eb.: 129°C/0.1 mm Hg. IR ν (cm^{-1}): 1736 (C=O), 1300-1000 (C-F) ($\text{R}_F = \text{C}_8\text{F}_{17}$, $\text{R} = \text{H}$, $n=3$).

Composé 1h: Rendement: 91%; Eb.: 56°C/20 mm Hg. R.M.N. ^1H (200 MHz, CDCl_3/TMS), δ (ppm): 4.20 (2H, q, $-\text{OCH}_2-$), 3.45 (1H, q, $-\text{SCH}-$), 2.90 (2H, q, $-\text{CH}_2\text{S}-$), 2.40 (2H, td, $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2-$), 1.45 (3H, d, $-\text{SCHCH}_3$), 1.30 (3H, t, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$). R.M.N. ^{19}F (200 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$), δ (ppm): -81.5 (3F, m, CF_3), -114.9 (2F, m, CF_2), -124.1 (2F, m, CF_2), -126.8 (2F, m, CF_2). IR ν (cm^{-1}): 2986 (C-H), 1734 (C=O), 1300-1000 (C-F). Spectrométrie de Masse (m/z , %): 380 (M^+ , 10), (307, 22), (293, 48), (102, 100), (69, 12), (119, 6), (169, 1) ($\text{R}_F = \text{C}_4\text{F}_9$, $\text{R} = \text{CH}_3$, $n=1$).

Composé 1i: Rendement: 98%; Eb.: IR ν (cm^{-1}): 1737 (C=O), 1300-1000 (C-F) ($\text{R}_F = \text{C}_4\text{F}_9$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{13}$, $n=1$).

Composé 1j: Rendement: 96%; Eb.: 115°C/0.1 mm Hg. IR ν (cm^{-1}): 1738 (C=O), 1300-1000 (C-F) ($\text{R}_F = \text{C}_6\text{H}_{13}$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{13}$, $n=1$).

Composé 1k: Rendement: 91%; Eb.: 141°C/0.1 mm Hg. R.M.N. ^1H (200 MHz, CDCl_3/TMS), δ (ppm): 4.20 (2H, q, $-\text{OCH}_2-$), 3.35 (1H, q, $-\text{SCH}-$), 2.85 (2H, q, $-\text{CH}_2\text{S}-$), 2.40 (2H, td, $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2-$), 1.80 (2H, m, $\text{CHCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 1.30 (14H, m, $\text{CHCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ et $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$). R.M.N. ^{19}F (200 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$), δ (ppm): -81.3 (3F, m, CF_3), -115.0 (2F, m, CF_2), -122.4 (6F, m, 3CF_2), -123.2 (2F, m, CF_2), -123.9 (2F, m, CF_2), -126.8 (2F, m, CF_2). IR ν (cm^{-1}): 2932-2860 (C-H), 1738 (C=O), 1300-1000 (C-F). Spectrométrie de Masse (m/z , %): 650 (M^+ , 3), (577, 19), (566, 4), (493, 12), (172, 100), (69, 16), (119, 4), (169, 3) ($\text{R}_F = \text{C}_8\text{F}_{17}$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{13}$, $n=1$).

2.2. Synthèse des acides 2'- et 3'-[2-(F-alkyl)éthylthio]alcanoïque **2a-k**

Dans un ballon rodé équipé d'un réfrigérant, d'une agitation magnétique et surmonté d'une ampoule à brome, sont placées 40 mmoles d'hydroxyde de potassium en solution dans 80 ml de méthanol. 20 mmoles d'ester **1a-k** sont ajoutées goutte à goutte sans avoir été préalablement purifié. Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 12 heures. Après avoir évaporé le méthanol, on ajoute 100 ml d'une solution d'acide chlorhydrique à 20%. Le mélange est ensuite extrait avec de l'éther diéthylique. La phase étherée est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium puis évaporée sous pression réduite. Le résidu est alors purifié sur une colonne de gel de silice. L'éluant utilisé est un mélange d'hexane et d'éther diéthylique dont les proportions varient en fonction de la polarité de l'acide à purifier. Après

contrôle par chromatographie sur couche mince, les solvants sont évaporés sous pression réduite. Les acides **2a–k** qui sont ensuite recristallisés dans l'hexane sont obtenus sous forme de poudre.

Composé 2a: Rendement: 91%; Eb.: 110°C/0.15 mm Hg. R.M.N. ^1H (200 MHz, CDCl_3/TMS), δ (ppm): 9.60 (1H, s, $-\text{COOH}$), 3.40 (2H, t, $-\text{SCH}_2-$), 2.95 (2H, t, $-\text{CH}_2\text{S}-$), 2.45 (2H, td, $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2-$). R.M.N. ^{19}F (200 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$), δ (ppm): -81.6 (3F, m, CF_3), -115.1 (2F, m, CF_2), -124.8 (2F, m, CF_2), -126.6 (2F, m, CF_2). IR ν (cm^{-1}): 3630–3096 (O–H), 2937 (C–H), 1714 (C=O), 1300–1000 (C–F). Spectrométrie de Masse (m/z , %): 321 ($\text{M}^+ - \text{OH}$, 6), 320 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$, 3), (293, 2), (279, 90), (73, 68), (69, 55), (119, 26), (169, 4). Analyse élémentaire ($\text{C}_8\text{H}_7\text{F}_9\text{O}_2\text{S}$, $M=338.20$), Calc./Tr.: C (28.41/28.46), H (2.08/2.11), F (50.55/50.59) ($\text{R}_F=\text{C}_4\text{F}_9$, $\text{R}=\text{H}$, $n=1$).

Composé 2b: Rendement: 87%; Eb.: 108°C/0.2 mm Hg. IR ν (cm^{-1}): 1710 (C=O), 1300–1000 (C–F) ($\text{R}_F=\text{C}_4\text{F}_9$, $\text{R}=\text{H}$, $n=3$).

Composé 2c: Rendement: 77%; Eb.: 119°C/0.2 mm Hg. IR ν (cm^{-1}): 1697 (C=O), 1300–1000 (C–F) ($\text{R}_F=\text{C}_6\text{F}_{13}$, $\text{R}=\text{H}$, $n=1$).

Composé 2d: Rendement: 85%; F: 38°C. R.M.N. ^1H (200 MHz, CDCl_3/TMS), δ (ppm): 9.20 (1H, s, $-\text{COOH}$); 2.70–2.20 (8H, m, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-$); 2.00 (2H, q, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$). R.M.N. ^{19}F (200 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$), δ (ppm): -81.4 (3F, m, CF_3), -114.9 (2F, m, CF_2), -122.3 (2F, m, CF_2), -123.4 (2F, m, CF_2), -123.7 (2F, m, CF_2), -126.5 (2F, m, CF_2). IR ν (cm^{-1}): 3600–3100 (O–H), 2956–2861 (C–H), 1711 (C=O), 1300–1000 (C–F). Spectrométrie de Masse (m/z , %): 466 (M^+ , 57); (407, 64), (407, 24), (393, 38), (87, 90), (73, 69), (69, 35), (119, 18), (169, 2) ($\text{R}_F=\text{C}_6\text{F}_{13}$, $\text{R}=\text{H}$, $n=3$).

Composé 2e: Rendement: 71%; F: 57°C. R.M.N. ^1H (200 MHz, CDCl_3/TMS), δ (ppm): 9.80 (1H, sl, $-\text{COOH}$); 2.60 (2H, t, $-\text{CH}_2\text{COOH}-$), 2.42 (4H, m, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2-$ et $-\text{SCH}_2-$), 1.65 (4H, m, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 1.40 (2H, m, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$). R.M.N. ^{19}F (200 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$), δ (ppm): -81.4 (3F, m, CF_3), -114.8 (2F, m, CF_2), -122.4 (2F, m, CF_2), -123.4 (2F, m, CF_2), -123.8 (2F, m, CF_2), -126.7 (2F, m, CF_2). IR ν (cm^{-1}): 3545–3041 (O–H), 2939 (C–H), 1713 (C=O), 1300–1000 (C–F). Spectrométrie de Masse (m/z , %): 494 (M^+ , 42), (435, 48), (421, 28), (115, 76), (87, 34), (69, 43), (119, 14), (169, 2) ($\text{R}_F=\text{C}_6\text{F}_{13}$, $\text{R}=\text{H}$, $n=5$).

Composé 2f: Rendement: 70%; F: 69°C. IR ν (cm^{-1}): 1715 (C=O), 1300–1000 (C–F) ($\text{R}_F=\text{C}_8\text{F}_{17}$, $\text{R}=\text{H}$, $n=1$).

Composé 2g: Rendement: 67%; F: 75°C. IR ν (cm^{-1}): 1710 (C=O), 1300–1000 (C–F) ($\text{R}_F=\text{C}_8\text{F}_{17}$, $\text{R}=\text{H}$, $n=3$).

Composé 2h: Rendement: 90%; Eb.: 105°C/0.15 mm Hg. R.M.N. ^1H (200 MHz, CDCl_3/TMS), δ (ppm): 10.00 (1H, s, $-\text{COOH}$); 3.50 (1H, q, $-\text{SCH}-$), 2.95 (2H, q, $-\text{CH}_2\text{S}-$), 2.40 (2H, td, $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2-$), 1.50 (3H, d, $-\text{SCHCH}_3$). R.M.N. ^{19}F (200 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$), δ (ppm): -81.4 (3F, m, CF_3), -114.9 (2F, m, CF_2), -124.0 (2F, m, CF_2), -126.7 (2F, m, CF_2). IR ν (cm^{-1}): 3547–3020 (O–H), 2941 (C–H), 1715

(C=O), 1300–1000 (C–F). Spectrométrie de Masse (m/z , %): 352 (M^+ , 45), (307, 4), (278, 38), (69, 53), (119, 16), (169, 3) ($\text{R}_F=\text{C}_4\text{F}_9$, $\text{R}=\text{CH}_3$, $n=1$).

Composé 2i: Rendement: 93%; F: 30°C. IR ν (cm^{-1}): 1713 (C=O), 1300–1000 (C–F) ($\text{R}_F=\text{C}_4\text{F}_9$, $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_{13}$, $n=1$).

Composé 2j: Rendement: 74%; F: 32°C. IR ν (cm^{-1}): 1709 (C=O), 1300–1000 (C–F) ($\text{R}_F=\text{C}_6\text{F}_{13}$, $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_{13}$, $n=1$).

Composé 2k: Rendement: 75%; F: 54°C. IR ν (cm^{-1}): 1710 (C=O), 1300–1000 (C–F) ($\text{R}_F=\text{C}_8\text{F}_{17}$, $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_{13}$, $n=1$).

2.3. Synthèse des chlorures d'acide 2'- et 3'-[2-(F-alkyl)éthylthio] alcanonique **3a–k**

Dans un ballon rond, placé sous atmosphère d'azote et équipé d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, sont introduites 20 mmoles d'acide **2a–k** et 25 mmoles de pentachlorure de phosphore. Le mélange réactionnel sous forme de solide est agité à température ambiante pendant une demi-heure au cours de laquelle il se liquéfie. Après chauffage à 110°C pendant trois heures puis retour à température ambiante, le réfrigérant est remplacé par une colonne à distiller et l'oxychlorure de phosphore formé dans le milieu est récupéré par distillation sous pression atmosphérique. Après retour à température ambiante, les chlorures d'acides **3a–k** sont obtenus par distillation sous pression réduite.

Composé 3a: Rendement: 61%; Eb.: 85°C/0.1 mm Hg. IR ν (cm^{-1}): 1794 (C=O), 1300–1000 (C–F) ($\text{R}_F=\text{C}_4\text{F}_9$, $\text{R}=\text{H}$, $n=1$).

Composé 3b: Rendement: 95%; Eb.: 98°C/0.1 mm Hg. IR ν (cm^{-1}): 1797 (C=O), 1300–1000 (C–F) ($\text{R}_F=\text{C}_4\text{F}_9$, $\text{R}=\text{H}$, $n=3$).

Composé 3c: Rendement: 89%; Eb.: 105°C/0.1 mm Hg. R.M.N. ^1H (200 MHz, CDCl_3/TMS), δ (ppm): 3.75 (2H, t, $-\text{CH}_2\text{CO}-$), 2.90 (2H, t, CH_2S), 2.40 (2H, td, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2-$). R.M.N. ^{19}F (200 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$), δ (ppm): -81.3 (3F, m, CF_3), -114.9 (2F, m, CF_2), -124.4 (2F, m, CF_2), -122.2 (2F, m, CF_2), -123.3 (2F, m, CF_2), -126.6 (2F, m, CF_2). IR ν (cm^{-1}): 2954 (C–H), 1793 (C=O), 1300–1000 (C–F), 737 (C–Cl). Analyse élémentaire ($\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}_{13}\text{ClOS}$, $M=456.65$), Calc./Tr.: C (26.30/26.35); H (1.32/1.34); F (54.09/54.13) ($\text{R}_F=\text{C}_6\text{F}_{13}$, $\text{R}=\text{H}$, $n=1$).

Composé 3d: Rendement: 85%; Eb.: 103°C/0.1 mm Hg. R.M.N. ^1H (200 MHz, CDCl_3/TMS), δ (ppm): 3.10 (2H, t, $-\text{CH}_2\text{CO}-$), 2.75–2.60 (4H, m, CH_2SCH_2); 2.00 (2H, m, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 2.35 (2H, td, $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2-$), 2.00 (2H, q, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$). R.M.N. ^{19}F (200 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$), δ (ppm): -81.3 (3F, m, CF_3), -114.9 (2F, m, CF_2), -123.8 (2F, m, CF_2), -126.5 (2F, m, CF_2). IR ν (cm^{-1}): 2939 (C–H), 1796 (C=O), 1300–1000 (C–F), 748 (C–Cl) ($\text{R}_F=\text{C}_6\text{F}_{13}$, $\text{R}=\text{H}$, $n=3$).

Composé 3e: Rendement: 83%; Eb.: 118°C/0.1 mm Hg. IR ν (cm^{-1}): 1796 (C=O), 1300–1000 (C–F) ($\text{R}_F=\text{C}_6\text{F}_{13}$, $\text{R}=\text{H}$, $n=5$).

Composé **3f**: Rendement: 79%; Eb.: 107°C/0.1 mm Hg. IR ν (cm^{-1}): 1793 (C=O), 1300–1000 (C–F) ($R_F=C_8F_{17}$, R=H, n=1).

Composé **3g**: Rendement: 80%; Eb.: 126°C/0.1 mm Hg. IR ν (cm^{-1}): 1794 (C=O), 1300–1000 (C–F) ($R_F=C_8F_{17}$, R=H, n=3).

Composé **3h**: Rendement: 87%; Eb.: 83°C/0.1 mm Hg. R.M.N. ^1H (200 MHz, CDCl_3/TMS), δ (ppm): 3.70 (1H, q, –CHCO–), 3.00 (2H, m, CH_2SCH); 2.45 (2H, td, $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2$ –), 1.70 (3H, d, –SCH CH_3). R.M.N. ^{19}F (200 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$), δ (ppm): –81.7 (3F, m, CF_3), –115.0 (2F, m, CF_2), –124.4 (2F, m, CF_2), –126.5 (2F, m, CF_2). IR ν (cm^{-1}): 2939 (C–H), 1773 (C=O), 1300–1000 (C–F), 748 (C–Cl) ($R_F=C_4F_9$, R= CH_3 , n=1).

Composé **3i**: Rendement: 90%; Eb.: 91°C/0.1 mm Hg. IR ν (cm^{-1}): 1775 (C=O), 1300–1000 (C–F) ($R_F=C_4F_9$, R= C_6H_{13} , n=1).

Composé **3j**: Rendement: 83%; Eb.: 137°C/0.1 mm Hg. R.M.N. ^1H (200 MHz, CDCl_3/TMS), δ (ppm): 3.65 (1H, t, –SCHCO–), 2.95 (2H, q, CH_2S), 2.50 (2H, td, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2$ –), 2.10–1.70 (2H, m, $\text{CHCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 1.50 (8H, m, $\text{CHCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$); 1.00 (3H, t, $\text{CHCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$). R.M.N. ^{19}F (200 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$), δ (ppm): –81.3 (3F, m, CF_3), –114.8 (2F, m, CF_2), –122.4 (2F, m, CF_2), –123.4 (2F, m, CF_2), –123.8 (2F, m, CF_2), –126.7 (2F, m, CF_2). IR ν (cm^{-1}): 2933–2861 (C–H), 1778 (C=O), 1300–1000 (C–F), 707 (C–Cl) ($R_F=C_6F_{13}$, R= C_6H_{13} , n=1).

Composé **3k**: Rendement: 81%; Eb.: 131°C/0.1 mm Hg. IR ν (cm^{-1}): 1775 (C=O), 1300–1000 (C–F) ($R_F=C_8F_{17}$, R= C_6H_{13} , n=1).

2.4. Synthèse des isocyanates de 2'-et 3'-[2-(F-alkyl)éthylthio] alcane **4a–k**

Dans un ballon rond placé sous atmosphère d'azote, refroidi par un bain de glace, équipé d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome sont introduites 20 mmoles de chlorure d'acide **3a–k** fraîchement distillé. 22 mmoles d'azoture de triméthylsilane sont ensuite ajoutées goutte à goutte. Le mélange réactionnel est refroidi à 0°C. Après 30 minutes d'agitation, le bain de glace est retiré et le mélange est chauffé entre 80 et 120°C pendant 3 heures. Lorsque la réaction est terminée (contrôle en chromatographie en phase gazeuse), le réfrigérant est remplacé par une colonne de distillation équipée d'une garde remplie de chlorure de calcium sec. Le chlorure de triméthylsilane formé est récupéré par distillation sous pression atmosphérique. Après retour à température ambiante, les isocyanates **4a–k** sont obtenus par distillation sous pression réduite.

Composé **4a**: Rendement: 89%; Eb.: 53°C/0.1 mm Hg. R.M.N. ^1H (200 MHz, CDCl_3/TMS), δ (ppm): 4.40 (2H, s, –SCH $_2\text{NCO}$), 3.00 (2H, t, CH_2S –), 2.50 (2H, td, $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2$ –). R.M.N. ^{19}F (200 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$), δ (ppm): –81.8 (3F, m, CF_3), –115.4 (2F, m, CF_2), –124.9 (2F, m, CF_2), –126.6 (2F, m, CF_2). IR ν (cm^{-1}): 2943 (C–H), 2249 (N=C=O),

1300–1000 (C–F). Spectrométrie de Masse (m/z , %): 293 ($\text{M}^+ - \text{NCO}$, 4), (102, 12), (88, 3), (56, 100), (69, 15), (119, 4), (169, 1). Analyse élémentaire ($\text{C}_8\text{H}_6\text{F}_9\text{NOS}$, $M=335.19$), Calc./Tr.: C (28.67/28.71); H (1.80/1.83); F (51.01/51.05), N (4.18/4.13) ($R_F=C_4F_9$, R=H, n=1).

Composé **4b**: Rendement: 87%; Eb.: 82°C/0.1 mm Hg. IR ν (cm^{-1}): 2280 (C=O), 1300–1000 (C–F) ($R_F=C_4F_9$, R=H, n=3).

Composé **4c**: Rendement: 60%; Eb.: 68°C/0.1 mm Hg. IR ν (cm^{-1}): 2254 (C=O), 1300–1000 (C–F) ($R_F=C_6F_{13}$, R=H, n=1).

Composé **4d**: Rendement: 92%; Eb.: 76°C/0.15 mm Hg. R.M.N. ^1H (200 MHz, CDCl_3/TMS), δ (ppm): 3.50 (2H, m, –CH $_2\text{NCO}$), 2.75 (2H, t, CH_2S), 2.65 (2H, q, SCH $_2$ –), 2.40 (2H, td, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2$ –), 1.90 (2H, q, –SCH $_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCO}$). R.M.N. ^{19}F (200 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$), δ (ppm): –81.8 (3F, m, CF_3), –115.3 (2F, m, CF_2), –122.6 (2F, m, CF_2), –123.3 (2F, m, CF_2), –123.7 (2F, m, CF_2), –127.0 (2F, m, CF_2). IR ν (cm^{-1}): 2956 (C–H), 2279 (N=C=O), 1300–1000 (C–F). Spectrométrie de Masse (m/z , %): 463 (M^+ , 23), (407, 13), (393, 20), (379, 3), (85, 100), (56, 86), (69, 10), (119, 10), (169, 3) ($R_F=C_6F_{13}$, R=H, n=3).

Composé **4e**: Rendement: 80%; Eb.: 116°C/0.2 mm Hg. IR ν (cm^{-1}): 2282 (C=O), 1300–1000 (C–F) ($R_F=C_6F_{13}$, R=H, n=5).

Composé **4f**: Rendement: 82%; Eb.: 71°C/0.2 mm Hg. IR ν (cm^{-1}): 2250 (C=O), 1300–1000 (C–F) ($R_F=C_8F_{17}$, R=H, n=1).

Composé **4g**: Rendement: 79%; Eb.: 108°C/0.2 mm Hg. IR ν (cm^{-1}): 2286 (C=O), 1300–1000 (C–F) ($R_F=C_8F_{17}$, R=H, n=3).

Composé **4h**: Rendement: 79%; Eb.: 51°C/0.1 mm Hg. R.M.N. ^1H (200 MHz, CDCl_3/TMS), δ (ppm): 3.80 (1H, q, –SCHNCO), 3.00 (2H, q, –CH $_2\text{S}$ –), 2.50 (2H, td, $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2$ –), 1.65 (3H, d, –SCH CH_3). R.M.N. ^{19}F (200 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$), δ (ppm): –81.4 (3F, m, CF_3), –114.9 (2F, m, CF_2), –124.0 (2F, m, CF_2), –126.7 (2F, m, CF_2). IR ν (cm^{-1}): 2940 (C–H), 2256 (N=C=O), 1300–1000 (C–F). Spectrométrie de Masse (m/z , %): 349 (M^+ , 8), (307, 11), (294, 38), (71, 100), (56, 82), (69, 55), (119, 26), (169, 5) ($R_F=C_4F_9$, R= CH_3 , n=1).

Composé **4i**: Rendement: 89%; Eb.: 103°C/0.1 mm Hg. R.M.N. ^1H (200 MHz, CDCl_3/TMS), δ (ppm): 4.50 (1H, t, –SCHNCO), 3.00 (2H, m, CH_2S –), 2.45 (2H, td, $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2$ –), 1.90 (2H, t, $\text{CHCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 1.40 (2H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$); 1.30 (6H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$); 0.90 (3H, t, CH_3). R.M.N. ^{19}F (200 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$), δ (ppm): –81.4 (3F, m, CF_3), –115.1 (2F, m, CF_2), –124.2 (2F, m, CF_2), –126.7 (2F, m, CF_2). IR ν (cm^{-1}): 2932–2860 (C–H), 2257 (N=C=O), 1300–1000 (C–F). Spectrométrie de Masse (m/z , %): 419 (M^+ , 4), (377, 3), (566, 4), (349, 33), (293, 8), (140, 100), (55, 91), (69, 72), (119, 5); (169, 1) ($R_F=C_4F_9$, R= C_6H_{13} , n=1).

Composé **4j**: Rendement: 80%; Eb.: 97°C/0.2 mm Hg. IR ν (cm^{-1}): 2265 (C=O), 1300–1000 (C–F) ($R_F=C_6F_{13}$, R= C_6H_{13} , n=1).

Composé **4k**: Rendement: 84%; Eb.: 123°C/0.2 mm Hg.
IR ν (cm⁻¹): 2263 (C=O), 1300–1000 (C–F) (R_F=C₈F₁₇,
R=C₆H₁₃, n=1).

3. Resultats et discussion

3.1. Synthèse des 2'- ou 3'-[2-(F-alkyl)ethylthio]alcanoates d'éthyle **1a–k**

Dans un travail précédent, nous avons montré que les 2-(F-alkyl)ethylthiols réagissaient sous forme de thiolate de sodium avec des composés chlorés de formule ClCH₂Z comportant des groupements électroattracteurs Z tels que CO Φ , COOEt, COCH₃ et CN [6]. La synthèse des composés **1a–k** a donc consisté à préparer dans un premier temps un thiolate de sodium à partir des 2-(F-alkyl)ethanethiols en présence d'éthylate de sodium, puis dans un deuxième temps, à faire réagir ce thiolate de sodium avec un bromoalcanoate d'éthyle selon le Scheme 2.

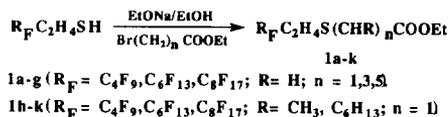
3.2. Synthèse des acides 2'- ou 3'-[2-(F-alkyl)ethylthio]alcanoïques **2a–k**

Nous avons transformé les esters **1a–k** en acides correspondants **2a–k** par simple saponification avec de l'hydroxyde de potassium en milieu alcoolique suivie d'une hydrolyse acide en milieu aqueux selon le Scheme 3.

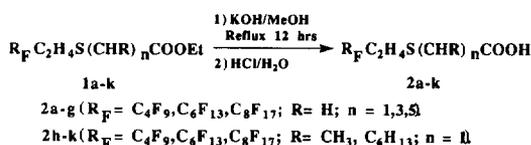
Les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant deux équivalents d'hydroxyde de potassium pour un équivalent d'ester **1a–k**. Les acides **2a–k** sont obtenus sous forme de cristaux blancs ou d'huiles très visqueuses.

3.3. Synthèse des chlorures d'acide 2'- ou 3'-[2-(F-alkyl)ethyl thio]alcanoïque **3a–k**

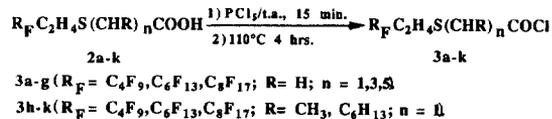
De nombreuses méthodes d'accès aux chlorures de perfluoroalcanoyle ont été décrites dans la littérature [7–12]. Ces méthodes consistent à faire réagir un agent chlorant et un acide F-alkylé ou son sel anhydre correspondant. Nous



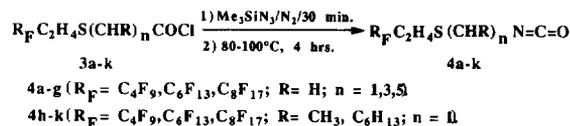
Scheme 2.



Scheme 3.



Scheme 4.



Scheme 5.

avons choisi la méthode directe de chloration au moyen du pentachlorure de phosphore (PCl₅) et nous l'avons appliquée aux acides **2a–k** selon le Scheme 4.

Pour éviter l'hydrolyse des chlorures d'acide **3a–k** nous avons réalisé cette réaction de chloration sans solvant; le pentachlorure de phosphore et les acides **2a–k** qui sont des produits solides réagissent entre eux en se liquéfiant au bout d'un quart d'heure à température ambiante. Cette méthode présente l'avantage d'être généralisée à toutes les chaînes perfluorées. Elle permet également d'isoler très facilement les chlorures d'acide **3a–k** qui sont récupérés par simple distillation.

3.4. Synthèse des isocyanates de 2'- ou 3'-[2-(F-alkyl)ethylthio] alkyl **4a–k**

L'action de l'azoture de triméthylsilane sur les chlorures d'acide **3a–k** nous a conduits aux azotures d'alcyle intermédiaires qu'il n'est pas nécessaire d'isoler. En effet, ces derniers se décomposent immédiatement sous l'action de la chaleur pour donner les isocyanates **4a–k** attendus selon le Scheme 5.

References

- [1] M.A. Jouani, F. Szönyi, A. Cambon, J. Fluorine Chem. 56 (1992) 85.
- [2] M.A. Jouani, F. Szönyi, A. Cambon, J. Fluorine Chem. 67 (1994) 265.
- [3] M.A. Jouani, H. Trabelsi, F. Szönyi, A. Cambon, Bull. Soc. Chim. Fr. 133 (1996) 839.
- [4] H. Trabelsi, M.A. Jouani, F. Szönyi, A. Cambon, J. Fluorine Chem. 56 (1992) 105.
- [5] M.A. Jouani, F. Szönyi, H. Trabelsi, A. Cambon, Bull. Soc. Chim. Fr. 131 (1994) 173.
- [6] S. Dieng, B. Bertaina, A. Cambon, J. Fluorine Chem. 28 (1985) 425.
- [7] J.H. Simons, E.O. Ramler, J. Am. Chem. Soc. 65 (1943) 389.
- [8] S.G. Cohen, H.T. Wolosinski, P.J. Scheuer, J. Am. Chem. Soc. 71 (1949) 3439.
- [9] E. Nativ, P. Rona, L.M. Shorr, Israel J. Chem. 8 (1970) 745.
- [10] G.V.D. Tiers, J. Org. Chem. 29 (1964) 2028.
- [11] M. Hauptschein, J.F. O'Brien, C.S. Stokes, R. Filler, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 87.
- [12] J.H. Simons, W.T. Black, R.F. Clark, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 5621.