

Nouveaux procédés de préparation des isocyanates F-alkylés linéaires ou ramifiés à partir des iodures de 2-F-alkyléthyle

P. Lucas, M.A. Jouani*, H. Trabelsi, A. Cambon

Laboratoire de Chimie Organique du Fluor, Université de Nice Sophia-Antipolis, Parc Valrose, 06304, Nice cedex, France

Received 9 April 1998; accepted 22 June 1998

Abstract

Isocyanates are extremely versatile compounds in organic synthesis, but their synthesis is not easy. One of the most convenient methods uses acids as intermediates. In the F-alkyl series, it is sometimes difficult to obtain them by a general way. We have managed an efficient synthetic route to F-alkyl acids through malonates from 2-F-alkylethyl iodides.

Résumé

Les isocyanates sont des composés extrêmement importants en synthèse organique, mais leur préparation n'est pas toujours aisée. L'une des méthodes les plus courantes utilise comme intermédiaire les acides. En série F-alkylée, ces derniers sont difficilement accessibles par une méthode générale. Nous avons mis au point une nouvelle méthode de synthèse des acides F-alkylés linéaires ou ramifiés, par la voie malonique, à partir des iodures de 2-F-alkyléthyle. De ce fait, nous avons pu accéder facilement aux isocyanates correspondants. © 1998 Published by Elsevier Science S.A.

Keywords: F-alkylated iodides; F-alkylated isocyanates; F-alkylated esters; Diesters; Acids; Diacids; Acid chlorides

1. Introduction

Dans des travaux précédents [1–3], nous avons développé la synthèse des isocyanates et des isothiocyanates F-alkylés primaires à partir des iodures de 2-F-alkyléthyle (Schéma 1).

Ces composés se sont avérés d'excellents intermédiaires réactionnels, notamment dans la synthèse d'amphiphiles F-alkylés ioniques et non ioniques [4–6]. Outre leur très grande potentialité synthétique, ces composés présentent la particularité d'introduire une jonction de type urée (HNCONH) thiourée (HNCSNH) ou carbamate (HNCO₂), par la condensation de la fonction isocyanate ou isothiocyanate sur des amines ou des alcools. Ce dernier point est d'une importance considérable. En effet, il en résulterait un accroissement des interactions moléculaires avec le milieu d'application, notamment par liaison hydrogène. Nous pouvons citer par exemple: l'augmentation très sensible du temps de décantation d'une mousse aqueuse lorsque l'on utilise un tensioactif ionique possédant une fonction hydroxyle secondaire [7], ou la plus grande adhérence des amphiphiles possédant une ou plusieurs fonctions hydroxyles à un substrat [8].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la préparation de nouvelles séries d'isocyanates primaires (I₁) et ramifiés (I₂), à partir des iodures de 2-F-alkyléthyle (Schéma 2).

Pour accéder à ces deux intermédiaires, une nouvelle stratégie de synthèse indirecte comportant quatre étapes a été envisagée (Schéma 3).

2. Résultats et discussion

Etant donné l'absence de méthode générale de préparation des acides, plusieurs voies ont été utilisées. Pour notre part, dans des travaux antérieurs [1] nous avons obtenu, par voie magnésienne, les acides 3-F-alkylpropanoïques à partir des iodures de 2-F-alkyléthyle, avec des rendements satisfaisants (Schéma 4).

Toutefois, cette méthode se limite exclusivement à la préparation des acides F-alkylés linéaires. La nouvelle méthode que nous présentons dans ce travail permet d'atteindre à la fois les acides F-alkylés linéaires et ramifiés, à partir des iodures de 2-F-alkyléthyle, en utilisant les malonates de diméthyle ou de diéthyle. Notre stratégie consiste à

*Corresponding author. Fax: +33-4-93529919.

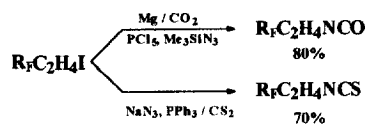


Schéma 1.

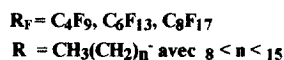


Schéma 2.

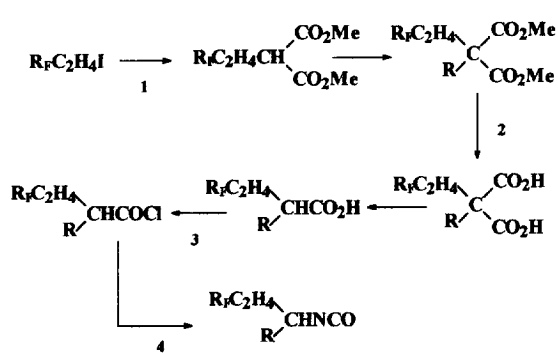


Schéma 3.

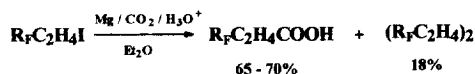


Schéma 4.

préparer dans un premier temps les diesters géminés mono ou dialkylés par des réactions d'alkylation des malonates de diméthyle en milieu basique (Schéma 5).

Les esters mono ou dialkylés sont ensuite saponifiés en milieu potassique, puis subissent une décarboxylation thermique pour conduire aux F-acides correspondants.

2.1. Préparation des diesters mono et dialkylés

Les alcoolates de sodium sont largement employés pour les réactions d'alkylation des dérivés maloniques [9–12]. Cependant, ils présentent certains inconvénients lorsqu'on

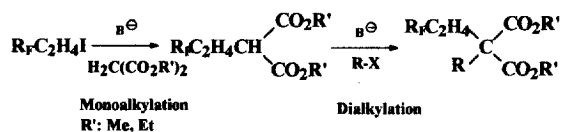


Schéma 5.

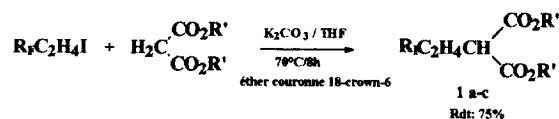


Schéma 7.

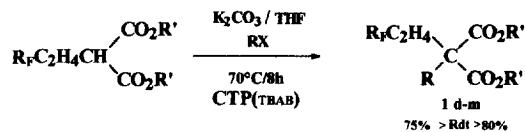


Schéma 8.

les utilise avec les iodures de 2-F-alkyléthyle. Par exemple, l'utilisation de l'éthylate de sodium conduit non seulement au dérivé monoalkylé attendu avec un faible rendement, mais aussi aux composés issus de la dialkylation et de l'élimination (Schéma 6).

Pour expliquer la formation de ces deux produits secondaires, nous avons étudié la littérature concernant les réactions de substitutions nucléophiles avec les iodures de 2-F-alkyléthyle [13]. Selon celle-ci, la tendance de ces derniers à éliminer une molécule d'acide iodhydrique en présence de bases dures, telles que la soude ou le méthylate de sodium, et à conduire aux F-alkyléthylènes correspondants a été largement évoquée, et semble être une caractéristique de ces produits [14,15]. En revanche, l'utilisation de bases molles conduit préférentiellement aux produits de substitution [16]. Aussi, avons nous choisi d'utiliser le carbonate de potassium en large excès (K_2CO_3), en présence d'éther couronne. Le carbanion intermédiaire formé réagit avec une molécule d'iodure F-alkylé et conduit au dimalonate monosubstitué avec des rendements de 75%, selon le Schéma 7.

L'existence d'un deuxième hydrogène labile dans la structure des malonates permet par ailleurs d'effectuer une deuxième réaction d'alkylation par divers halogénures d'alkyles, en catalyse par transfert de phase. Les malonates disubstitués ont ainsi été obtenus avec des rendements compris entre 75% et 80%, selon l'halogénure d'alkyle utilisé (Schéma 8).

Les rendements, ainsi que les caractéristiques physiques des malonates F-alkylés mono et disubstitués sont consignés dans le Tableau 1.

Tableau 1

Rendements et caractéristiques physiques des malonates F-alkylés mono et disubstitués

No.	R _F	R'	R	Eb (°C/mm Hg)	Rdt (%)
1a	C ₄ F ₉	C ₂ H ₅	H	72/0.3	75
1b	C ₆ F ₁₃	CH ₃	H	75/0.4	75
1c	C ₈ F ₁₇	CH ₃	H	155/0.4	75
1d	C ₄ F ₉	C ₂ H ₅	CH ₃ (CH ₂) ₁₀	140/0.01	80
1e	C ₆ F ₁₃	CH ₃	CH ₃ (CH ₂) ₈	130/0.01	81
1f	C ₆ F ₁₃	CH ₃	CH ₃ (CH ₂) ₉	136/0.01	77
1g	C ₆ F ₁₃	CH ₃	CH ₃ (CH ₂) ₁₀	141/0.01	76
1h	C ₆ F ₁₃	CH ₃	CH ₃ (CH ₂) ₁₁	143/0.01	80
1i	C ₆ F ₁₃	CH ₃	CH ₃ (CH ₂) ₁₂	150/0.01	78
1j	C ₆ F ₁₃	CH ₃	CH ₃ (CH ₂) ₁₃	162/0.01	81
1k	C ₆ F ₁₃	CH ₃	CH ₃ (CH ₂) ₁₄	166/0.01	83
1l	C ₆ F ₁₃	CH ₃	CH ₃ (CH ₂) ₁₅	47°C (s)	80
1m	C ₈ F ₁₇	CH ₃	CH ₃ (CH ₂) ₁₁	160/0.01	75

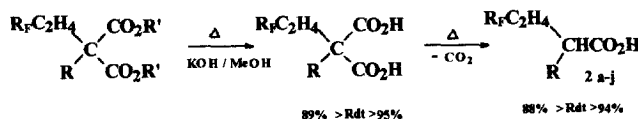


Schéma 9.

2.2. Saponification des diesters mono et dialkylés et décarboxylation thermique

Afin d'éviter les risques de décomposition en milieu acide, nous avons préféré une hydrolyse alcaline (Schéma 9).

L'hydrolyse des esters par la potasse alcoolique conduit par chauffage aux diacides avec des rendements compris entre 89 et 95%. Ceux-ci subissent directement une décarboxylation par chauffage à 195°C, pour former les acides (4-F-alkyl) butanoïques, ou les acides 2-alkyl (4-F-alkyl) butanoïques. Les rendements ainsi que les caractéristiques physiques des acides F-alkylés sont consignés dans le Tableau 2.

Tableau 2

Rendements et caractéristiques physiques des acides F-alkylés

No.	R _F	R	Eb (°C/mm Hg)	F (°C)	Rdt (%)
2a	C ₄ F ₉	H	/	32	90
2b	C ₆ F ₁₃	H	/	53	94
2c	C ₈ F ₁₇	H	/	93	91
2d	C ₄ F ₉	CH ₃ (CH ₂) ₁₀	120/0.02	/	90
2e	C ₆ F ₁₃	CH ₃ (CH ₂) ₈	140/0.08	/	92
2f	C ₆ F ₁₃	CH ₃ (CH ₂) ₉	/	40	89
2g	C ₆ F ₁₃	CH ₃ (CH ₂) ₁₀	/	32	90
2h	C ₆ F ₁₃	CH ₃ (CH ₂) ₁₁	/	49	94
2i	C ₆ F ₁₃	CH ₃ (CH ₂) ₁₅	/	57	88
2j	C ₈ F ₁₇	CH ₃ (CH ₂) ₁₁	/	62	91

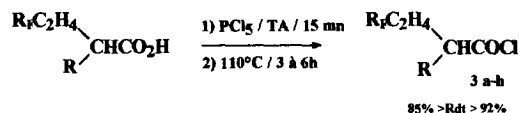


Schéma 10.

Tableau 3

Rendements et caractéristiques physiques des chlorures d'acides

No.	R _F	R	Eb (°C/mm Hg)	Rdt (%)
3a	C ₄ F ₉	H	35/0.5	90
3b	C ₆ F ₁₃	H	60/0.4	92
3c	C ₈ F ₁₇	H	68/0.7	90
3d	C ₄ F ₉	CH ₃ (CH ₂) ₁₀	130/0.01	90
3e	C ₆ F ₁₃	CH ₃ (CH ₂) ₈	128/0.01	92
3f	C ₆ F ₁₃	CH ₃ (CH ₂) ₉	140/0.01	85
3g	C ₆ F ₁₃	CH ₃ (CH ₂) ₁₅	165/0.01	89
3h	C ₈ F ₁₇	CH ₃ (CH ₂) ₁₁	148/0.01	88

2.3. Passage aux chlorures d'acides

L'étape de la chloration des acides ne présente pas de problème particulier, et s'effectue en utilisant le pentachlorure de phosphore (PCl₅) comme agent chlorant (Schéma 10).

Les rendements, ainsi que les caractéristiques physiques des chlorures d'acides (4-F-alkyl) butanoïques et des chlorures d'acides de 2-alkyl (4-F-alkyl) butanoïques sont consignés dans le Tableau 3.

2.4. Obtention des isocyanates

Les chlorures d'acides fraîchement distillés nous ont conduit en présence de l'azoture de triméthylsilylazide aux azotures d'alcyle correspondants. Ceux-ci se décomposent par chauffage pour donner les isocyanates attendus (Schéma 11).

Les rendements, ainsi que les caractéristiques physiques des isocyanates de 3-F-alkylpropyle et des isocyanates de 1-alkyl (3-F-alkylpropyle) sont consignés dans le Tableau 4.

Tableau 4

Rendements et caractéristiques physiques des isocyanates

No.	R _F	R	Eb (°C/mm Hg)	Rdt (%)
4a	C ₄ F ₉	H	40/0.5	85
4b	C ₆ F ₁₃	H	53/0.5	83
4c	C ₈ F ₁₇	H	65/0.5	87
4d	C ₄ F ₉	CH ₃ (CH ₂) ₁₀	126/0.01	85
4e	C ₆ F ₁₃	CH ₃ (CH ₂) ₈	125/0.01	85
4f	C ₆ F ₁₃	CH ₃ (CH ₂) ₉	150/0.01	87
4g	C ₆ F ₁₃	CH ₃ (CH ₂) ₁₁	155/0.01	83
4h	C ₆ F ₁₃	CH ₃ (CH ₂) ₁₅	160/0.01	84
4i	C ₈ F ₁₇	CH ₃ (CH ₂) ₁₁	144/0.01	86

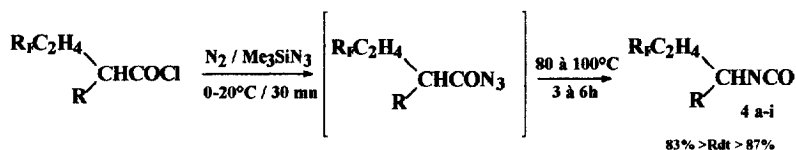


Schéma 11.

3. Conclusion

Dans ce travail, nous avons mis au point une nouvelle méthode de préparation des acides (4-F-alkyl) butanoïques, et des acides 2-alkyl (4-F-alkyl) butanoïques, par voie malonique. Ces derniers nous ont permis d'accéder facilement et avec de bons rendements à une nouvelle série d'isocyanates F-alkylés, précurseurs d'amphiphiles ioniques et non ioniques mono et bicaténaires mixtes. Nous étudions actuellement dans notre laboratoire la préparation de nouveaux diisocyanates géminés par la voie malonique.

4. Partie expérimentale

Les spectres RMN ^1H et ^{19}F ont été enregistrés sur une appareil Bruker WH200 à 200 MHz. Les spectres IR sur un spectromètre Perkin Elmer FT-IR Paragon 1000. Les spectres de masse ont été enregistrés sur un appareil Finigan Mat INCOS 500 E couplé à la chromatographie en phase gazeuse. Les points de fusion ont été déterminés sur un appareil de type Büchi, et sont non corrigés. La pureté des produits a été contrôlée sur C.P.V. Girdel (série 3000), colonne remplie OV1 (XE60, 60/80, 3 m, température injecteur=température détecteur=250°C).

4.1. Préparation des (2-F-alkyléthyl) malonates de diméthyle ou de diéthyle (composés 1a-c)

Dans un réacteur de 250 ml, placé sous atmosphère d'azote et équipé d'une agitation magnétique, on introduit successivement 0.1 mole de malonate de diméthyle ou de diéthyle, 0.05 mole d'iodure de 2-F-alkyléthyle, 0.2 mole de K_2CO_3 anhydre, 0.004 mole de 1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadécane (18-crown-6) et 30 ml de THF. Le mélange est agité à 75°C pendant 6 heures. Après évaporation du solvant, on ajoute environ 30 ml d'eau et on extrait deux fois avec 100 ml d'oxyde de diéthyle. Les phases organiques réunies sont traitées par environ 10 ml de HCl à 10%, puis lavées à l'eau. Après avoir séché la phase organique sur sulfate de sodium anhydre et évaporé le solvant, on obtient une huile qui est purifiée par distillation sous pression réduite. Les (2-F-alkyléthyl) malonates sont obtenus avec des rendements voisins de 70%. Nous donnons à titre d'exemple les résultats analytiques obtenus pour le composé 1a.

RMN ^1H (CDCl_3 , TMS int.): δ (ppm) 1.30 (6H, t, $^3J_{\text{H-H}}=7.13$ Hz, $(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$); 2.0–2.40 (4H, m, $\text{C}_4\text{F}_9\text{C}_2\text{H}_4$);

3.40 (1H, t, $^3J_{\text{H-H}}=6.70$ Hz, CH); 4.30 (4H, q, $^3J_{\text{H-H}}=7.20$ Hz, $(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$). RMN ^{19}F (CDCl_3 , CFCl_3 int.): δ (ppm) –81.6 (3F, m, CF_3); –115.3 (2F, m, $\text{CF}_{2\alpha}$); –124.9 (2F, m, $\text{CF}_{2\beta}$); –126.6 (2F, m, $\text{CF}_{2\delta}$). I.R. $\nu(\text{max})$ (KBr)/ cm^{-1} : $\nu(\text{C-F})$, 1100–1300; $\nu(\text{C=O})$, 1737–1753; $\nu(\text{C-H})$, 2988. Spectrométrie de masse: (m/z , %): (406, 2); (361, 39); (334, 12); (333, 6); (173, 6); (119, 7); (160, 20); (73, 66); (45, 18). Analyse élémentaire: $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{F}_9\text{O}_4$, ($M=406.25$), %, élément (Cal/Mes): C (38.44/38.56); H (3.72/3.76); F (42.09/42.21).

4.2. Préparation des alkyl (2-F-alkyléthyl) malonates de diméthyle ou de diéthyle (composés 1d-m)

Dans un réacteur de 250 ml, placé sous atmosphère d'azote et équipé d'une agitation magnétique, on introduit successivement 0.01 mole de (2-F-alkyléthyl) malonates de diméthyle ou de diéthyle (1a-c) en solution dans 10 ml de THF anhydre, 0.01 mole d'halogénure d'alkyle, 0.128 g de bromure de tétrabutylammonium et 0.012 mole de K_2CO_3 anhydre. Le mélange est porté à 60°C pendant 24 heures. Après retour à la température ambiante, on filtre pour éliminer les sels qui sont lavés deux fois avec 30 ml d'oxyde de diéthyle. Après évaporation de ce dernier, il reste une huile qui est purifiée par distillation. Les alkyl (2-F-alkyléthyl) malonates de diméthyle sont obtenus avec des rendements voisins de 75%. Nous donnons à titre d'exemple les résultats analytiques obtenus pour le composé 1e.

RMN ^1H (CDCl_3 , TMS int.): δ (ppm) 0.90 (3H, t, $^3J_{\text{H-H}}=6.30$ Hz, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8$); 1.30 (14 H, m, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2$); 1.90–2.20 (6H, m, $\text{R}_f\text{-C}_2\text{H}_4$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2$); 3.70 (6H, s, $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$). RMN ^{19}F (CDCl_3 , CFCl_3 int.): δ (ppm) –81.3 (3F, m, CF_3); –115.2 (2F, m, $\text{CF}_{2\alpha}$); –122.5 (2F, m, $\text{CF}_{2\beta}$); –123.4 (2F, m, $\text{CF}_{2\delta}$); –123.7 (2F, m, $\text{CF}_{2\gamma}$); –126.7 (2F, m, $\text{CF}_{2\omega}$). I.R. $\nu(\text{max})$ (KBr)/ cm^{-1} : $\nu(\text{C-F})$ 1100–1300; $\nu(\text{C=O})$ 1738–1755; $\nu(\text{C-H})$ 2980. Spectrométrie de masse: (m/z , %): (605, 10); (545, 3); (478, 31); (418, 4); (605, 10); (169, 2); (127, 3); (119, 2); (113, 37); (69, 31). Analyse élémentaire: $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{F}_{13}\text{O}_4$, ($M=605.46$), %, élément (Cal/Mes): C (43.64/43.76); H (4.99/5.04); F (40.79/40.91).

4.3. Préparation des acides (4-F-alkyl) butanoïques et des acides 2-alkyl (4-F-alkyl) butanoïques (composés 2a-j)

Dans un réacteur de 250 ml, placé sous atmosphère d'azote et équipé d'une agitation magnétique, on introduit

successivement 0.005 mole de malonate de diméthyle ou de diéthyle (**1a–m**) en solution dans 10 ml de méthanol absolu et 0.02 mole de KOH concassé. Le mélange est porté à 90°C pendant 12 heures. Après retour à température ambiante et évaporation du solvant, le mélange est acidifié par 30 ml de HCl à 37%. On rajoute lentement 30 ml d'oxyde de diéthyle, et on agite pendant 1 heure. Après un ajout de 30 ml d'eau, on extrait la phase organique 3 fois par 60 ml d'oxyde de diéthyle. La phase organique est lavée 2 fois avec 40 ml d'eau. Après séchage de la phase organique et évaporation du solvant, le résidu est purifié par filtration sur colonne de silice (éluant oxyde de diéthyle) s'il est solide, ou distillé lorsqu'il est liquide. Le diacide obtenu est transvasé dans un bain métallique et chauffé à 195°C, jusqu'à arrêt de dégagement de gaz (environ 30 min). A l'issue de la réaction, le produit formé est purifié par recristallisation dans le toluène en présence d'une petite quantité de noir animal. Les acides (4-F-alkyl) butanoïque et 2-alkyl (4-F-alkyl) butanoïques sont obtenus avec des rendements voisins de 90%. Nous donnons à titre d'exemple les résultats analytiques obtenus pour les composés **2b** et **2j**.

Composé **2b**: RMN ^1H (CDCl_3 , TMS int.): δ (ppm) 1.90–2.20 (4H, m, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-C}_2\text{H}_4\text{CH}_2$); 2.50 (2H, t, $^3J_{\text{H-H}}=6.20$ Hz, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-C}_2\text{H}_4\text{CH}_2$); 9.40 (1H, s, COOH). RMN ^{19}F (CDCl_3 , CFCl_3 int.): δ (ppm) –80.9 (3F, m, CF_3); –114.3 (2F, m, $\text{CF}_{2\alpha}$); –121.6 (2F, m, $\text{CF}_{2\beta}$); –122.7 (2F, m, $\text{CF}_{2\delta}$); –123.3 (2F, m, $\text{CF}_{2\gamma}$); –126.0 (2F, m, 2F, $\text{CF}_{2\omega}$) ppm. Spectrométrie de masse: (m/z , %): (405, 100%). Analyse élémentaire: $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{F}_{13}\text{O}_2$, ($M=406.14$), %, élément (Cal/Mes): C (29.57/29.66); H (4.63/4.68); F (60.81/60.96).

Composé **2j**: RMN ^1H (CDCl_3 , TMS int.): δ (ppm) 0.90 (3H, t, $^3J_{\text{H-H}}=6.25$ Hz, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$); 1.30 (20 H, m, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2$); 1.50–2.20 (6H, m, $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{-C}_2\text{H}_4$ et $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2$); 2.40 (1H, m, CHCOOH); 9.40 (1H, s, CO_2H). RMN ^{19}F (CDCl_3 , CFCl_3 int.): δ (ppm) –81.4 (3F, m, CF_3); –115.4 (2F, m, $\text{CF}_{2\alpha}$); –122.5 (6F, m, $\text{CF}_{2\beta}$); –123.3 (2F, m, $\text{CF}_{2\delta}$); –123.9 (2F, m, $\text{CF}_{2\gamma}$); –126.7 (2F, m, $\text{CF}_{2\omega}$). Spectrométrie de masse: (m/z , %): (673, 100%). Analyse élémentaire: $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{F}_{17}\text{O}_2$, ($M=674.48$), %, élément (Cal/Mes): C (42.74/42.87); H (4.63/4.69); F (47.88/48.01).

4.4. Préparation des chlorures de (4-F-alkyl) butanoïques et des chlorures de 2-alkyl (4-F-alkyl) butanoïques (composés **3a–h**)

Dans un réacteur de 100 ml, protégé par une garde de silicagel, et équipé d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, on introduit 0.021 mole de PCl_5 et 0.02 mole d'acides (4-F-alkyl) butanoïques. (ou 2-alkyl (4-F-alkyl) butanoïques). Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 30 mn, pendant lequel il se liquéfie. Après chauffage pendant 2 heures à 80°C, et retour à la température ambiante, le réfrigérant est remplacé par une colonne à distiller, et l'oxychlorure de phosphore (POCl_3) est distillé sous pression atmosphérique. Le montage est

ensuite placé sous pression réduite, et les chlorures de F-acides sont récupérés avec des rendements voisins de 90%. Nous donnons à titre d'exemple les résultats analytiques obtenus pour le composé **3a** et **3h**.

Composé **3a**: RMN ^1H (CDCl_3 , TMS int.): δ (ppm) 1.90–2.30 (4H, m, $\text{C}_4\text{F}_9\text{-C}_2\text{H}_4\text{CH}_2$); 3.0 (2H, t, $^3J_{\text{H-H}}=6.85$ Hz, $\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{COCl}$). RMN ^{19}F (CDCl_3 , CFCl_3 int.): δ (ppm) –81.6 (3F, m, CF_3); –114.5 (2F, m, $\text{CF}_{2\alpha}$); –124.3 (2F, m, $\text{CF}_{2\beta}$); –125.4 (2F, m, $\text{CF}_{2\delta}$). I.R. $\nu(\text{max})$ ($\text{KBr}/\text{cm}^{-1}$): $\nu(\text{C-F})$ 1100–1300; $\nu(\text{C=O})$ 1790; $\nu(\text{C-H})$ 2980.

Composé **3h**: RMN ^1H (CDCl_3 , TMS int.): δ (ppm) 0.90 (3H, t, $^3J_{\text{H-H}}=6.44$ Hz, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$); 1.30 (20H, m, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2$); 1.60–2.20 (6H, m, $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{-C}_2\text{H}_4\text{CH}_2$); 2.80 (1H, m, CHCOCl). RMN ^{19}F (CDCl_3 , CFCl_3 int.): δ (ppm) –81.3 (3F, m, CF_3); –115.0 (2F, m, $\text{CF}_{2\alpha}$); –122.4 (6F, m, $\text{CF}_{2\beta}$); –123.3 (2F, m, $\text{CF}_{2\delta}$); –123.9 (2F, m, $\text{CF}_{2\gamma}$); –126.7 (2F, m, $\text{CF}_{2\omega}$). I.R. $\nu(\text{max})$ ($\text{KBr}/\text{cm}^{-1}$): $\nu(\text{C-F})$ 1100–1300; $\nu(\text{C=O})$ 1791; $\nu(\text{C-H})$ 2980.

4.5. Préparation des isocyanates de 3-F-alkylpropyle et des isocyanates de 1-alkyl (3-F-alkylpropyle) (composés **4a–i**)

Dans un réacteur placé sous atmosphère d'azote et équipé d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome contenant 0.024 mole d'azoture de triméthylsilane (Me_3SiN_3), on introduit 0.018 g de chlorure d'acides (4-F-alkyl) butanoïques (ou de chlorures d'acides 2-alkyl (4-F-alkyl) butanoïques) fraîchement distillés. On additionne alors goutte à goutte l'azoture de triméthylsilane. Après 15 min d'agitation à température ambiante, le mélange est chauffé à 80°C pendant 24 heures. Lorsque la réaction est terminée, on remplace le réfrigérant par une colonne de distillation équipée d'une garde remplie de CaCl_2 sec. Le chlorure de triméthylsilane est récupéré sous pression atmosphérique. Après retour à la température ambiante, le système est placé sous pression réduite et les isocyanates de 3-F-alkylpropyle et 1-alkyl (3-F-alkylpropyle) sont récupérés avec les rendements voisins de 85%. Nous donnons à titre d'exemple les résultats analytiques obtenus pour les composés **4c** et **4g**.

Composé **4c**: RMN ^1H (CDCl_3 , TMS int.): δ (ppm) 1.80–2.20 (4H, m, $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{-C}_2\text{H}_4\text{CH}_2$); 3.40 (2H, t, $^3J_{\text{H-H}}=6.35$ Hz, CH_2NCO). RMN ^{19}F (CDCl_3 , CFCl_3 int.): δ (ppm) –80.8 (3F, m, CF_3); –113.9 (2F, m, $\text{CF}_{2\alpha}$); –121.5 (6F, m, $\text{CF}_{2\beta}$); –122.4 (2F, m, $\text{CF}_{2\delta}$); –123.2 (2F, m, $\text{CF}_{2\gamma}$); –125.9 (2F, m, $\text{CF}_{2\omega}$). I.R. $\nu(\text{max})$ ($\text{KBr}/\text{cm}^{-1}$): $\nu(\text{C-F})$ 1100–1300; $\nu(\text{NCO})$ 2280; $\nu(\text{C-H})$ 2926, 2856. Spectrométrie de masse: (m/z , %): (503, 1); (475, 6); (169, 2); (131, 7); (119, 6); (70, 2); (69, 16); (56, 100). Analyse élémentaire: $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{F}_{17}\text{NO}$, ($M=503.16$), %, élément (Cal/Mes): C (28.65/28.77); H (1.20/1.23); F (64.19/64.33); N (2.78/2.82).

Composé **4g**: RMN ^1H (CDCl_3 , TMS int.): δ (ppm) 0.90 (3H, t, $^3J_{\text{H-H}}=6.44$ Hz, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$); 1.30 (20H, m, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2$); 1.60–2.20 (6H, m, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-C}_2\text{H}_4\text{CH}_2$);

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2$; 3.50 (1H, m, CHNCO) ppm. RMN ^{19}F (CDCl_3 , CFCl_3 int.): δ (ppm) -81.3 (3F, m, CF_3); -114.7 (2F, m, $\text{CF}_{2\alpha}$); -122.4 (2F, m, $\text{CF}_{2\beta}$); -123.4 (2F, m, $\text{CF}_{2\delta}$); -123.9 (2F, m, $\text{CF}_{2\gamma}$); -126.6 (2F, m, $\text{CF}_{2\omega}$). I.R. $\nu(\text{max})$ (KBr)/ cm^{-1} : $\nu(\text{C-F})$ 1100–1300; $\nu(\text{NCO})$ 2266; $\nu(\text{C-H})$ 2926, 2856. Spectrométrie de masse: (m/z , %): (571, 2); (486, 5); (472, 17); (458, 68); (444, 15); (402, 20); (169, 2); (131, 3); (119, 3); (69, 54). Analyse élémentaire: $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{F}_{13}\text{NO}$, ($M=571.47$), % élément (Cal/Mes): C (46.24/46.37); H (5.29/5.35); F (43.22/43.37); N (2.45/2.48).

References

- [1] M.A. Jouani, F. Szönyi, A. Cambon, J. Fluorine Chem. 56 (1992) 65.
- [2] E. Bollens, F. Szönyi, A. Cambon, J. Fluorine Chem. 53 (1991) 1.
- [3] H. Trabelsi, E. Bollens, M.A. Jouani, M. Gaysinski, F. Szönyi, A. Cambon, Phosphorus Sulphur Silicon 90 (1994) 185.
- [4] S.Y. Dieng, S. Szönyi, M.A. Jouani, H.J. Watzke, A. Cambon, Colloid Surf. A: Physicochemical Engineering Aspects 98 (1995) 43.
- [5] M.A. Jouani, S. Szönyi, H. Trabelsi, S.Y. Dieng, H.J. Watzke, A. Cambon, Supramol. Sci. 2 (1995) 117.
- [6] M.A. Jouani, F. Szönyi, H. Trabelsi, A. Cambon, Bull. Soc. Chim. Fr. 131 (1993) 173.
- [7] S. Szönyi, R. Vadamme, A. Cambon, J. Fluorine Chem. 30 (1985) 37.
- [8] G. Chrétien, dans Matériaux composites à matrice organique, Technique et Documentation Lavoisier, 1986, 125.
- [9] J. Jordan, Blomfield, J. Org. Chem. 26 (1960) 4166.
- [10] R.A. Simeley, C. Arnold, J. Org. Chem. 25 (1960) 257.
- [11] Pietro, Tundo, Paolo, Venturella, E. Angeletti, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 (1987) 2159.
- [12] D.H. White, Synth. Commun. 7 (1977) 559.
- [13] N.O. Brace, L.W. Marshall, C.J. Pinson, G. Van Wingerden, J. Org. Chem. 49 (1984) 2361.
- [14] N.O. Brace, J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) 2428.
- [15] M. Matsuo, H. Yamagushi, Asahi Garasu Kenkyu 23 (1973) 135.
- [16] N.O. Brace, L.W. Marshall, C.J., Pinson, G. Van Wingerden, 188th A.C.S. National Meeting, (Août 1984).