

ACTION DE CF<sub>3</sub>OF SUR DES AZIRIDINES N-NON SUBSTITUEES

M. SEGUIN<sup>\*</sup>, J.C. ADENIS<sup>\*</sup>, C. MICHAUD<sup>\*</sup> et J.J. BASSELIER<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup> - Commissariat à l'Energie Atomique - Centre d'Etudes de Vaujours  
B.P. n° 7, 93270 SEVRAN, (France)

<sup>\*\*</sup> - Université Pierre et Marie Curie - Bâtiment F - 4, place Jussieu,  
75230 PARIS CEDEX 05, (France)

SUMMARY

Aziridines I react with trifluoromethyl hypofluorite at - 40°C to produce mixtures of 1-(aziridine)carbonyl fluoride II and 1-fluoroaziridine III, the proportions of which depend on steric effects. Several compounds II react with starting materials to give 1,1'-(carbonyl)bisaziridines IV. Most compounds II and all compounds IV are isolated. Chemical properties and ir and nmr data of II, III, IV are described; the formation of an isocyanate and a substituted urea from a compound II is observed. A mechanism for this reaction is suggested.

RESUME

L'action de l'hypofluorite de trifluorométhyle sur des aziridines N-non substituées I à - 40°C conduit au mélange du fluorure d'aziridine-1 carbonyle II et de la fluoro-1 aziridine III dans des proportions variables qui dépendent de l'encombrement du cycle. Plusieurs composés II réagissent avec l'amine de départ pour donner des bisaziridine-1,1' carbonyles IV. La plupart des composés II et tous les composés IV ont été isolés. Les propriétés chimiques et les spectroscopies infrarouge et RMN de II, III et IV sont décrites; un isocyanate et une urée substituée se forment à partir d'un composé II. Un schéma réactionnel est proposé pour cette réaction.

Parmi les agents fluorants sont utilisés généralement le fluor, l'hypofluorite de trifluorométhyle, l'hexafluorure de molybdène et le fluorure de perchlore. Pour notre part, nous avons choisi l'hypofluorite de trifluorométhyle pour son action douce bien que son utilisation nécessite des précautions toutes particulières [1].

Nous avons opposé ce réactif aux aziridines N-non substituées I. De façon inattendue, l'attaque de  $\text{CF}_3\text{OF}$  ne provoque aucune ouverture du cycle et ne fournit pas les N,N-difluoroamines espérées mais se limite à la substitution du proton à l'azote des aziridines [2].

En effet, l'action de  $\text{CF}_3\text{OF}$  sur les aziridines I (a-i) permet de substituer au proton fixé à l'azote soit un groupement fluorure de carbonyle, soit un atome de fluor pour conduire au mélange du fluorure d'aziridine-1 carbonyle II et de la fluoro-1 aziridine III. Ces deux types de composés nouveaux trouvent leur intérêt dans l'isomérisation des composés II en  $\beta$ -fluoroisocyanates, dans les applications de ces derniers à la synthèse de produits  $\beta$ -fluorés et dans l'étude de structure par RMN<sup>19</sup>F des fluoro-1 aziridines III.

## RESULTATS

Pour obtenir une fluoration nette sans dégradation et sans hydrolyse, nous avons été amené à définir les conditions opératoires strictes suivantes : solvant  $\text{CFCl}_3$  anhydre, température de réaction - 40°C, barbotage rapide de 1,2 équivalent de  $\text{CF}_3\text{OF}$  dilué à 20 % dans l'azote.

Dans ces conditions, l'action de  $\text{CF}_3\text{OF}$  sur les aziridines I (a, b, f, g, h, i) à toutes concentrations dans  $\text{CFCl}_3$  et sur les aziridines I (c, e) en solution 0,05 M dans  $\text{CFCl}_3$  conduit au mélange (1) des deux composés II et III selon les proportions représentées dans le tableau 1. L'acide fluorhydrique dégagé par la réaction est capté par l'amine elle-même sous forme de fluorhydrate. Cette réaction s'effectue avec un taux de transformation de 100 %, excepté pour Ia, où la chromatographie en phase gazeuse révèle qu'il ne dépasse pas 66 %.

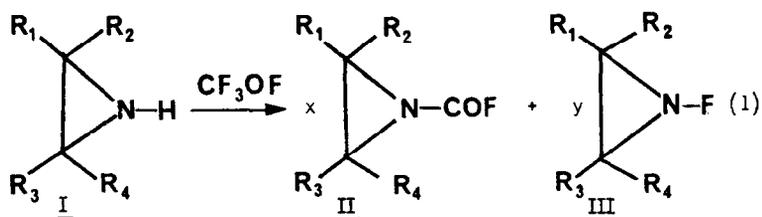


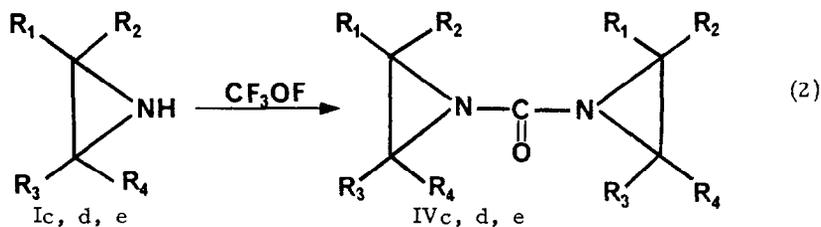
Tableau 1 - Pourcentage en II et III dans l'action de  $\text{CF}_3\text{OF}$  sur I (1)

	<u>R</u> <sub>1</sub>	<u>R</u> <sub>2</sub>	<u>R</u> <sub>3</sub>	<u>R</u> <sub>4</sub>	% <u>II</u>	% <u>III</u>
a	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	100 ■	-
b	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	90 ■	10 ▲
c	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	100 ■	-
d	CH <sub>3</sub>	H	H	H	~5 ▲	-
e	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	95 ●	5 ▲
f	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	90 ●	10 ▲
g	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	66 ●	33 ●
h	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	50 ●	50 ●
i	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	50 ●	50 ●

■ isolé ● isolé en solution ▲ détecté en RMN<sup>19</sup>F

La réaction (1) conduit donc préférentiellement à la synthèse des fluorures d'aziridine-1 carbonyle, cependant nous avons observé que le pourcentage en fluoro-1 aziridine, variable mais généralement faible, peut atteindre 33 % pour IIIg et 50 % pour IIIh et IIIi (tableau 1). Dans les cinq cas, où le dérivé III n'est obtenu qu'en faible proportion, malgré la fragilité des produits, nous avons pu isoler à l'état pur les dérivés II : ainsi IIa a été purifié par sublimation, IIb par distillation, IIc par cristallisation à froid, IIe et IIf ont été isolés purs en solution par extraction à l'éther de pétrole. Par contre, dans les trois cas où la fluoro-1 aziridine III existe dans des proportions de 30 et 50 %, les deux composés II et III n'ont pu être séparés car les dérivés III(g, h, i) sont très sensibles à l'hydrolyse.

Par ailleurs, nous avons observé que les fluorures d'aziridine-1 carbonyle faiblement encombrés II (c, d, e) se condensent sur les amines de départ pour donner les urées symétriques IV. C'est pour cette raison que l'action de  $\text{CF}_3\text{OF}$  sur les aziridines Ic et Ic en solution 0,2 M et sur la méthyl-2 aziridine Id à toutes concentrations conduit respectivement aux urées IVc, IVe et IVd parfaitement stables (2).



De même, si la fluoration en solution 0,05 M est stoppée à mi-réaction, les fluorures IIc et IIe observés immédiatement en infrarouge se transforment après 30 mn de contact en urée IVc et IVe.

#### Caractérisation des composés II, III et IV.

##### a) RMN et IR

Les fluorures d'aziridine-1 carbonyle ne sont pas mentionnés dans la littérature : parmi les chlorures correspondants, seuls les chlorures d'aziridine-1 thiocarbonyle et de (méthyl-2 aziridine)- 1 thiocarbonyle ont été détectés à basse température [3]. Les dérivés II sont tout à fait comparables aux composés que nous avons synthétisés par action de  $\text{COF}_2$  sur les aziridines [4].

Ils ont été caractérisés par la vibration infrarouge  $\nu(\text{C}=\text{O})$  dans la zone des  $1800\text{-}1850\text{ cm}^{-1}$  et par le déplacement chimique du fluor, qui est compris entre 0 et - 10 ppm (tableau 2). Les spectres de RMN présentent un dédoublement des signaux attribuables au phénomène de double liaison partielle des fluoroformamides ; l'énergie de la barrière de rotation est élevée puisqu'aucune coalescence des pics n'est apparue par élévation de température ( $120^\circ\text{C}$ ).

Tableau 2 - RMN<sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>, réf. CFC1<sub>3</sub>) et IR des composés II, III et IV

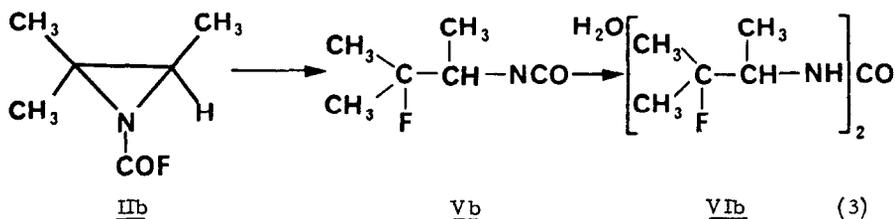
	<u>II</u>		<u>III</u>	<u>IV</u>
	RMN <sup>19</sup> F <sub>ppm</sub>	IR(CCl <sub>4</sub> ) <sub>cm<sup>-1</sup></sub>	RMN <sup>19</sup> F <sub>ppm</sub>	IR(KBr) <sub>cm<sup>-1</sup></sub>
a	- 9,0	1815	-	-
b	- 8,4	1805	109,d,22	-
c	- 8,9	1830	-	1680
d	- 6,0	1805	-	1685
e	- 4,2	1820	104,t,24	1702
f	- 7,5	1820	92,d,22	-
g	- 8,1	1820	92,d,20	-
h	- 10,1	1820	92,d,22	-
i	- 0,14	1820	89,s,	-

Les fluoro-1 aziridines III, détectées ou en solution, sont des produits nouveaux. Les valeurs des déplacements chimiques du F sont regroupées dans une zone assez étroite 89 à 109 ppm comparable à celle des N-fluoropipéridines 47 à 122 ppm [5] (tableau 2). Nous avons pu établir les spectres de RMN<sup>1</sup>H de III(f, g, h, i). La fluoro-1 diméthyl-2,2 diphenyl-3,3 aziridine IIIi présente en RMN<sup>1</sup>H deux doublets d'égale intensité, cette non-équivalence des méthyles indique une configuration bloquée. De plus, de - 80 à + 60°C, les spectres de III(f,g,h) restent parfaitement inchangés ce que nous interprétons par le fait que les composés III ont une structure bloquée au niveau de l'azote. Les fluoro-1 aziridines III(f, g, h) sont très certainement de structure cis (F et H du même côté du cycle) puisque d'une part cette conformation est la plus stable pour les aziridines N-non substituées [6] et N-chlorées [7] et que d'autre part les constantes <sup>4</sup>JHF trans et cis sont évaluées respectivement à 3,70 Hz et 2,25 Hz pour III(f, g, h) et 4,7 Hz et 2,6 Hz pour IIIi ; la valeur supérieure de <sup>4</sup>JHF trans est habituellement observée dans les cycles cyclopropaniques [8].

Parmi les urées IV, seule IVd était connue [9]. Les spectres infra-rouge (tableau 2), de RMN<sup>1</sup>H et les analyses sont en bon accord avec les structures proposées.

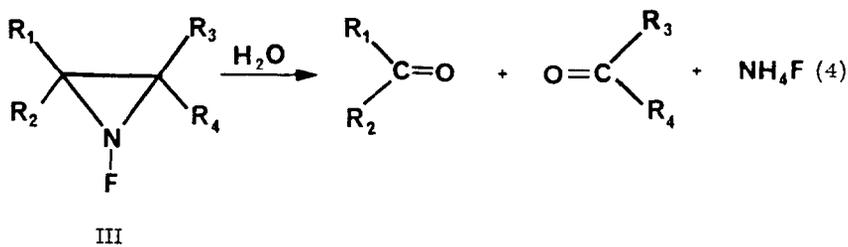
b) Caractérisation chimique des composés II et III

D'un point de vue chimique, les fluorures II trouvent leur intérêt dans leur isomérisation en  $\beta$ -fluoroisocyanates et dans l'hydrolyse de ces derniers en  $\beta$ -fluorouréines (3). Nous citerons l'exemple suivant : IIb, en solution dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , s'isomérisé en quelques jours en fluoro-2 diméthyl-1,2 propylisocyanate Vb (Rdt = 90 %). Cet isocyanate, non mentionné dans la littérature, s'hydrolyse quantitativement en di(fluoro-2 diméthyl-1,2 propyl)-1,1'urée VIb.



Cette transformation "NCOF" en isocyanate semble présenter un caractère assez général que nous mettons à profit actuellement pour la synthèse de composés  $\beta$ -fluorés.

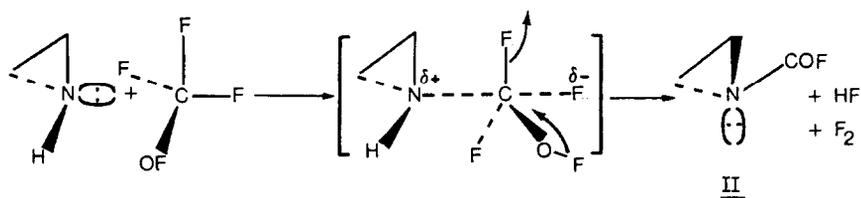
Quant aux fluoro-1 aziridines III, elles se caractérisent par leur hydrolyse immédiate en deux carbonyles (4), piégés sous forme de dinitro-2,4 phénylhydrazones. Cette hydrolyse rappelle celle de certaines chloro-1 aziridines [10].



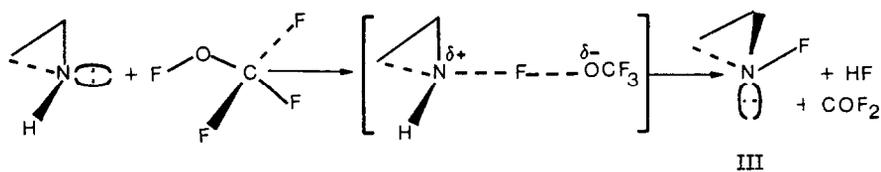
## DISCUSSION

Dans le cas des aziridines non-substituées à l'azote, on constate donc que l'hypofluorite de trifluorométhyle ne s'additionne pas sur le cycle bien qu'il s'additionne aisément sur les doubles liaisons [11, 12].

La participation de  $\text{CF}_3\text{OF}$  à la réaction s'effectue préférentiellement par fixation de  $\text{COF}$ , plus partiellement par fixation de  $\text{F}$ . En fait, il apparaît que l'aziridine doit présenter, pour conduire préférentiellement au dérivé N-fluoré, une structure suffisamment encombrée. Les calculs INDO [13] montrent que l'atome de carbone de  $\text{CF}_3\text{OF}$  est porteur d'une charge positive, cette orientation électronique est favorable à l'approche du doublet de l'aziridine. Le comportement d'une aziridine peu encombrée (ex Ic) peut être résumé par le schéma suivant [14] :



Dans le deuxième cas, celui d'une aziridine encombrée (ex Ih et Ii), l'atome de carbone ne peut se rapprocher suffisamment du centre nucléophile, l'atome de  $\text{F}$  dont le rayon de Van der Waals est plus petit se présente alors :



Ensuite  $\text{COF}_2$ , gaz plus réactif que  $\text{CF}_3\text{OF}$ , réagit stœchiométriquement avec l'aziridine pour donner II. Du difluorure de carbone semble effectivement libéré dans le milieu, nous avons pu le vérifier en ajoutant au milieu l'une des 2 aziridines If ou Ic. En effet, par action de  $\text{CF}_3\text{OF}$ ,

elles fournissent essentiellement les composés respectifs IIIf et IVc. Ainsi si nous introduisons  $\text{CF}_3\text{OF}$  dans des mélanges équimolaires de Ih et If et de Ih et Ic, le rapport  $\text{IIIg}/\text{IIg}$  initialement égal à 1 devient respectivement égal à  $2,0 \pm 0,2$  et à  $1,3 \pm 0,1$ .

Nous n'avons pas élucidé pour le moment la différence de comportement de Ia et If avec Ig, Ih et Ii. Ia semblerait suivre exclusivement la seconde. Pour toutes les autres, ces deux approches sont vraisemblablement compétitives.

Ces résultats peuvent être rapprochés de ceux de l'action de  $\text{FCIO}_3$  sur les pipéridines. Les auteurs ont montré la fixation de  $\text{ClO}_3$  sur les amines non encombrées et celle de F sur les amines encombrées [5].

En conclusion, deux approches différentes de la molécule de  $\text{CF}_3\text{OF}$  du centre nucléophile des aziridines peuvent expliquer la présence simultanée des composés II et III. Les composés II, III et IV témoignent d'un nouvel aspect de la réactivité de  $\text{CF}_3\text{OF}$  et permettent la synthèse de nouveaux produits : isocyanates, uréines symétriques ou dissymétriques, uréthanes  $\beta$ -fluorés.

#### MODE OPERATOIRE

Une solution de 0,005 mole ou 0,02 mole d'aziridine déshydratée dans 100 ml de fluorotrichlorométhane sur tamis est dégazée pendant 20 mn, est fluorée à  $-40^\circ\text{C}$  par 1 à 1,2 équivalent de  $\text{CF}_3\text{OF}$  dilué à 20 % dans l'azote. L'introduction se fait en 20 mn par 0,005 mole. La fin de la réaction est suivie soit par infrarouge, soit par chromatographie phase gazeuse ou sur couche mince. Après dégazage à l'azote pendant 20 mn en laissant remonter la température, le fluorhydrate est immédiatement filtré sous azote et le solvant évaporé. Le mélange réactionnel est de suite soit étudié en RMN, soit traité pour isoler les composés II et IV.

##### a) Préparation du fluorure de (tétraméthyl-2,2,3,3 aziridine)-1 carbonyle IIa.

4 g de Ia [15] sont traités par  $\text{CF}_3\text{OF}$ , 1,6 g de fluorhydrate ( $F = 270^\circ\text{C}$ ) sont filtrés. Après distillation de Ia qui n'a pas réagi, 1,9 g de IIa sont

sublimés sous vide ( $F = 55^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{Rdt} = 66\%$ ). IIa  $\text{RMN}^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$  :  $\text{CH}_3$  1,38 (d, 1,35). Analyse : trouvé : C, 58,24 ; H, 8,51 ; N, 9,44 ; calculé pour  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NOF}$  : C, 57,92 ; H, 8,33 ; N, 9,65.

b) Préparation du fluorure de (triméthyl-2,2,3 aziridine)-1 carbonyle IIb

3 g de Ib [14] sont traités par  $\text{CF}_3\text{OF}$ . Après décantation du fluorhydrate visqueux, 950 mg de IIb sont distillés sous vide ( $\text{Eb}_{17} = 48^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{Rdt} = 41\%$ ). IIIb distille en tête et est en mélange avec IIb.  $\text{RMN}^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$  :  $\text{CH}_3$  1,30 (3, s), 1,38 (3, s),  $\text{CH}_3\text{CH}$  1,35 (3, d, 6),  $\text{CH}$  2,55 (1, q, 6). Analyse : trouvé : C, 54,84 ; H, 7,68 ; N, 10,69 ; calculé pour  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NOF}$  : C, 54,80 ; H, 7,66 ; N, 10,65.

c) Préparation du fluorure de (diméthyl-2,2 aziridine)-1 carbonyle IIc

1,5 g de Ic dans 200 ml de  $\text{CFCl}_3$  sont traités par  $\text{CF}_3\text{OF}$ . Aucun fluorhydrate ne se forme. La solution est refroidie à  $-78^{\circ}\text{C}$ , seul IIc cristallise. Il est isolé pur par aspiration du solvant et lavage au fluorotrichlorométhane à  $-78^{\circ}\text{C}$ . 1,9 g de cristaux blancs sont recueillis et conservés à  $-23^{\circ}\text{C}$  car sa polymérisation est rapide ( $\text{Rdt} = 76\%$ ).  $\text{RMN}^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$ ,  $\text{CH}_3$  1,52 (6, s),  $\text{CH}_2$  2,35 (2, s).

d) Préparation du fluorure de (diphényl-2,3 aziridine)-1 carbonyle IIe

Le traitement par  $\text{CF}_3\text{OF}$  de 500 mg de Ie [14] donne 252 mg de fluorhydrate ( $F = 166^{\circ}\text{C}$ ) et 300 mg de résidu contenant IIe et des traces de IVe et IIIe. IIe est purifié par extraction à l'éther de pétrole anhydre (liquide visqueux,  $\text{Rdt} = 87\%$ )  $\text{RMN}^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$  :  $\text{CH}$  4,2 (2, d, 1,2),  $\emptyset$  7,2 (10, s).

e) Préparation du fluorure de (cisdiphényl-2,3 méthyl-2 aziridine)-1 carbonyle IIf

Le traitement par  $\text{CF}_3\text{OF}$  de 500 mg de If [17] donne 260 mg de fluorhydrate ( $F = 131^{\circ}\text{C}$ ) et 300 mg de résidu. IIf en est extrait à l'éther

de pétrole anhydre (liquide visqueux, Rdt = 68 %). IIf RMN<sup>1</sup>H(CDCl<sub>3</sub>), CH<sub>3</sub> 1,90 (3, d, 1,5) ; CH 4,0 (1, d, 1,5),  $\phi$  7,2 (10, s).

IIIf en mélange avec IIf, RMN<sup>1</sup>H(CDCl<sub>3</sub>) CH<sub>3</sub> 1,52 (3, d, 2,25) ; CH 3,24 (1, d, 22),  $\phi$  7,25 (5, s), 7,15 (5, s).

f) Action de CF<sub>3</sub>OF sur la (trans-diméthyl)-2,3 phényl-2 aziridine I<sub>g</sub>

Le traitement par CF<sub>3</sub>OF de 500 mg de I<sub>g</sub> [17] donne, après filtration du fluorhydrate (F = 89°C), un mélange 66/33 de II<sub>g</sub> et III<sub>g</sub>. II<sub>g</sub> RMN<sup>1</sup>H(CDCl<sub>3</sub>) : CH<sub>3</sub>CH 1,0 (3, d(d), 6(1,5)) , CH<sub>3</sub>C $\phi$  1,72 (3, d, 1,5) , CH 2,85 (1, q (d), 6(1,5)),  $\phi$  7,2 (5, s). III<sub>g</sub> RMN<sup>1</sup>H(CDCl<sub>3</sub>) : CH<sub>3</sub>CH 1,27 (3, d(d), 6,4(3,7)) , CH<sub>3</sub>C $\phi$  1,40 (3, d, 2,25) , CH 2,31 (1, d(q), 19,5 (6,4)) ,  $\phi$  7,2 (5, s) .

g) Action de CF<sub>3</sub>OF sur la diphenyl-2,2méthyl-3 aziridine I<sub>h</sub>

Le traitement par CF<sub>3</sub>OF de 500 mg de I<sub>h</sub> [18] donne, après filtration du fluorhydrate (F = 102°C), un mélange 50/50 de II<sub>h</sub> et III<sub>h</sub>. II<sub>h</sub> RMN<sup>1</sup>H(CDCl<sub>3</sub>) : CH<sub>3</sub> 1,04(3, d(d), 6(1,5)) , CH 3,67 (1, q(d), 6 (1,5))  $\phi$  7,2 (10, s) . III<sub>h</sub> RMN<sup>1</sup>H(CDCl<sub>3</sub>) : CH<sub>3</sub> 1,4 (3, d(d), 6(3,7)) , CH 2,8 (1, d(q), 22(6)) ,  $\phi$  7,2 (10, s) .

h) Action de CF<sub>3</sub>OF sur la diphenyl-2,2 diméthyl-3,3 aziridine I<sub>i</sub>

Le traitement par CF<sub>3</sub>OF de 500 mg de I<sub>i</sub> [19] donne, après filtration du fluorhydrate (F = 98°C), un mélange 50/50 de II<sub>i</sub> et III<sub>i</sub>. II<sub>i</sub> RMN<sup>1</sup>H(CDCl<sub>3</sub>) : CH<sub>3</sub> 1,31 (6, d, 1,5) . III<sub>i</sub> RMN<sup>1</sup>H(CDCl<sub>3</sub>) : CH<sub>3</sub> 1,02 (3, d, 2,6) , CH<sub>3</sub> 1,46 (3, d, 4,7).

i) Préparation du bis(diméthyl-2,2 aziridine)-1,1' carbonyle I<sub>vc</sub>

Le barbotage de CF<sub>3</sub>OF dans une solution de 14 g de I<sub>c</sub> dans 100 ml de CFCI<sub>3</sub> donne après distillation 10,4 g de I<sub>vc</sub> (E<sub>b</sub><sub>14</sub> = 90°C, Rdt = 62 %), une seconde distillation est nécessaire pour obtenir I<sub>vc</sub> pur. I<sub>vc</sub> RMN<sup>1</sup>H(CDCl<sub>3</sub>) : CH<sub>3</sub> 1,36(6, s) , CH<sub>2</sub> 2,19 (2, s) . Analyse : trouvé : C, 63,91 ; H, 9,88 ; N, 16,23 ; calculé pour C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O, C, 64,25 ; H, 9,59 ; N, 16,65.

j) Préparation du bis(méthyl-2 aziridine)-1, 1' carbonyle IVd

L'action de  $\text{CF}_3\text{OF}$  sur une solution de 10 g de Id dans 100 ml de  $\text{CFCl}_3$  donne, après décantation d'un fluorhydrate visqueux, et après distillation 4,0 g de IVd ( $E_{b_4} = 60^\circ\text{C}$ , Rdt = 65 %).  $\text{RMN}^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$  :  $\text{CH}_3$  1,32(3,d, 5,2) ; Hc 1,95(1,d, 3,2) ; Ha, b 2,44 (2, m). Analyse : trouvé : C, 59,79 ; H, 8,76 ; N, 20,03 ; calculé pour  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$  : C, 59,97 ; H, 8,62 ; N, 19,98.

k) Préparation du bis(cisdiphényl-2, 3 aziridine)-1, 1' carbonyle IVe

L'action de  $\text{CF}_3\text{OF}$  sur 2 g de Ie [16] dans 40 ml de solvant donne 1,96 g de produit brut. 1,8 g sont obtenus après recristallisation dans le diisopropyloxyde ( $F = 153^\circ\text{C}$ , Rdt = 83 %). Très peu de fluorhydrate.  $\text{RMN}^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$  : CH 4,22(2, s) ;  $\emptyset$  7,15(10, s). Analyse : trouvé : C, 83,50 ; H, 5,52 ; N, 6,50 ; calculé pour  $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$  : C, 83,62 ; H, 5,80 ; N, 6,73.

l) Préparation du fluoro-2-diméthyl- 1,2 propylisocyanate Vc

Une solution de 2 g de Iib dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  s'isomérisse en quelques jours à  $20^\circ\text{C}$ , à l'abri de l'humidité, en fluor- $\alpha$ -2 diméthyl-1,2 propylisocyanate Vb ; par distillation sous pression réduite, 1,8 g d'isocyanate sont recueillis ( $E_{b_{14}} = 42^\circ\text{C}$ , Rdt = 90 %)  $\text{RMN}^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$  :  $\text{CH}_3\text{CF}$  1,39 (3,d, 21,7) ;  $\text{CH}_3\text{CH}$  1,30 (3,d, 6) ; CH 3,72 (1,d(d), 12(6)).  $\text{RMN}^1\text{F}(\text{CDCl}_3)$  :  $\emptyset\text{F}$  145(hept(d), 21,7(12)).  $\text{IR}(\text{CCl}_4)$  :  $\nu(\text{N}=\text{CO}) = 2280 \text{ cm}^{-1}$ . Analyse : trouvé : C, 54,69 ; H, 7,54 ; N, 10,55 ; calculé pour  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NOF}$  : C, 54,80 ; H, 7,66 ; N, 10,65.

m) Préparation de la di(fluoro-2 diméthyl-1,2 propyl)-1, 1' urée VIb

1 g d'isocyanate Vb en solution dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est agitée pendant une journée à l'air atmosphérique. Après évaporation du solvant, 950 mg d'urée VIb sont obtenus par recristallisation dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $F = 193^\circ\text{C}$ , Rdt = 95 %).  $\text{RMN}^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$  =  $\text{CH}_3\text{CF}$  1,37 (6,d,22) ;  $\text{CH}_3\text{CH}$  1,18 (3,d, 6,75) ; CH 3,92 (1,d(q), 22(6,75)).  $\text{RMN}^{19}\text{F}(\text{CDCl}_3)$   $\emptyset\text{F}$  150 (1,8 pics, 22).  $\text{IR}(\text{KBr})$  :  $\nu(\text{bande urée}) = 1640, 1570 \text{ cm}^{-1}$  ;

$\nu(\text{NH}) = 3380 \text{ cm}^{-1}$ . Analyse : trouvé : C, 55,87 ; H, 9,51 ; N, 11,98 ;  
calculé pour  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{F}_2\text{O}$  : C, 55,91 ; H, 9,38 ; N, 11,85.

## REFERENCES

- 1 D.H.R. BARTON, *Pure and applied chemistry*, 21 (1970) 253.
- 2 M. SEGUIN, F. DUDRAGNE, J.C. ADENIS et C. MICHAUD  
6th European Symposium on Fluorine Chemistry, 1977.
- 3 D.A. TOMALIA, *J. Heterocycl. Chem.*, 3(1966) 384.
- 4 M. SEGUIN, J.C. ADENIS, C. MICHAUD et J.J. BASSELIER,  
en cours de rédaction.
- 5 J. CANTACUZENE et J. LEROY, *J. Am. Chem. Soc.*, 93(1971) 5263.
- 6 R. MARTINO, A. LOPEZ et A. LATTES  
*Org. Magn. Reson.*, 8 (1976) 332.
- 7 S.J. BROIS, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 506.
- 8 W.R. CULLEN et M.C. WALDAM, *J. Fluorine Chem.*, 1 (1971) 151.
- 9 D.A. TOMALIA et J.N. PAIGE, *J. Heterocyclic Chem.*, 4 (1967) 178
- 10 P.G. GASSMAN, D.K. DYGOS et J.E. TRENT, *J. Am. Chem. Soc.*,  
92 (1970) 2084.
- 11 a) Par exemple, D.H.R. BARTON, R.H. HESSE, G.P. JAKMAN,  
L. OGUNKOYA et M.M. PECHET, *J. Chem. Soc. Perkin I*,  
(1974) 739.  
b) D.H.R. BARTON, L.S. GODINHO, R.H. HESSE et M.M. PECHET  
*Chem. Comm.* (1968) 804.
- 12 D.H.R. BARTON et R.H. HESSE, *J. Chem. Soc. Perkin I* (1974) 732
- 13 J. LEROY, thèse de docteur es-sciences, Université Paris VI, 1974.
- 14 G.L. CLOSS et S.J. BROIS, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 6068.
- 15 R.R. SMARDZEWSKI et W.B. FOX, *J. Phys. Chem.*, 79 (1975) 219.
- 16 A. HASSNER, G.J. MATTHEWS et F.W. FOWLER, *J. Am. Chem.  
Soc.*, 91 (1969) 5046.
- 17 G. ALVERNHE et A. LAURENT, *Bull. Soc. Chim.*, 8-9 (1970) 3003.
- 18 K.N. CAMPBELL, B.K. CAMPBELL, J.F. Mc KENNA et  
E.P. CHAPUT, *J. Org. Chem.*, 8 (1943) 103.
- 19 F.W. FOWLER et A. HASSNER, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 2875.