

Received: November 17, 1984; accepted: January 21, 1985

SYNTHESE ET REACTIVITE DES F-ALKYL SULFURES ET SULFONES ACTIVES

S. DIENG, B. BERTAINA et A. CAMBON

Laboratoire de Chimie Organique du Fluor, U.E.R.-I.M.S.P.,
Université de Nice, Parc Valrose, 06034 Nice-Cedex (France)

SUMMARY

In this paper we report syntheses of F-alkyl compounds such as $R_F C_2 H_4 S(O)_n CH_2 Z$ (with $n=0,2$ and $Z=H, \emptyset (=C_6 H_5), CO\emptyset, COOEt, COCH_3, CN$). Using the carbanionic reactivity of these compounds, we would like to use them as precursors of surfactants, grafting hydrophilic functions on the carbons α or α' to the sulfur atom. The compounds were not very reactive. Alkylation or acylation on this site could only be obtained with a 'pseudo malonic' CH_2 ($R_F C_2 H_4 SO_2 CH_2 Z$ with $Z=CO\emptyset, COOEt, COCH_3, CN$). Only methyl iodide and acetyl chloride led to positive results.

RESUME

Dans ce travail nous rapportons la synthèse de molécules F-alkylées du type $R_F C_2 H_4 S(O)_n CH_2 Z$ (avec $n=0,2$ et $Z=H, \emptyset (=C_6 H_5), CO\emptyset, COOEt, COCH_3, CN$). Nous souhaitons étudier leur réactivité carbanionique afin de les utiliser comme précurseurs de tensioactifs par greffage d'un reste hydrophile sur le carbone en α ou α' du soufre. Nous avons observé une inertie chimique considérable à ce niveau. L'alkylation ou l'acylation n'a pu être réalisée qu'avec un CH_2 en position "pseudo malonique" ($R_F C_2 H_4 SO_2 CH_2 Z$ avec $Z=CO\emptyset, COOEt, COCH_3, CN$). Seuls l'iodure de méthyle et le chlorure d'acétyle conduisent à des résultats positifs. Mais la modulation de la réactivité au niveau du cycle réactionnel s'est avérée délicate.

INTRODUCTION

L'inertie chimique observée au niveau de la réactivité des sulfures du type $R_F C_2 H_4 S C_2 H_4 R'_F$ (avec $R_F = R'_F$ ou $R_F \neq R'_F$; $R_F, R'_F = C_2 F_5, C_4 F_9, C_6 F_{13}, C_8 F_{17}$) [1] nous a amené à modifier leur structure afin de tenter d'activer les atomes d'hydrogène en α du soufre.

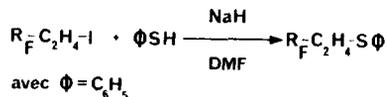
Deux possibilités peuvent à priori être envisagées [2] :

- modification du groupement F-alkyl-2 éthyle
- transformation des sulfures synthétisés en sulfones par oxydation

RESULTATS ET DISCUSSION

Modification de la partie $R'_F C_2 H_4$

Nous avons tout d'abord remplacé le groupement $R'_F C_2 H_4$ par un aryle



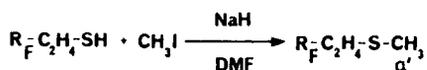
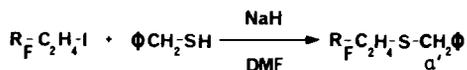
Les produits obtenus sont rassemblés dans le Tableau suivant :

TABLEAU I

R_F	R^t %	Eb $^{\circ}C$ /mmHg
$C_2 F_5$	80	45 /35
$C_4 F_9$	80	43 /30
$C_6 F_{13}$	80	40 /20
$C_8 F_{17}$	75	65 /27

Comme pour les di(F-alkyl-2 éthyl) sulfures nous avons observé une inertie chimique considérable (aucune réaction avec n-BuLi/THF, n-BuLi/THF/HMPT, n-BuLi/DMF, NaH/THF, t-BuOK/t-BuOH). Dans tous les cas le produit de départ est récupéré.

Ces résultats nous ont amené à remplacer le phényle par un benzyle ou un méthyle et à étudier la réactivité des carbanions obtenus par arrachement d'un hydrogène en α' du soufre :



Les produits synthétisés sont rassemblés dans le Tableau II.

TABLEAU II

PRODUITS	R ^t %	Eb °C /mmHg
$\text{R}_F\text{-C}_2\text{H}_4\text{-S-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	85	95 /20
$\text{R}_F\text{-C}_2\text{H}_4\text{-S-CH}_3$	70	53 /20

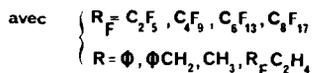
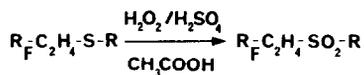
avec $\text{R}_F = \text{C}_6\text{F}_{13}$

Ici encore et dans les mêmes conditions, l'inertie chimique est observée.

Oxydation

Nous avons alors été amenés à tenter l'oxydation de l'atome de soufre en sulfone [3] afin d'accroître l'effet inducteur attracteur s'exerçant sur les protons en α et α' .*

* En série hydrocarbonée [4,5] la réactivité en α et α' du soufre augmente quand on passe de $\text{S} \rightarrow \text{SO} \rightarrow \text{SO}_2$.



Les sulfones suivantes ont été obtenues :

TABLEAU III

PRODUITS	R _F	R [†] %	F °C
R _F -C ₂ H ₄ -SO ₂ -Φ	C ₂ F ₅	95	96
	C ₄ F ₉	95	110
	C ₆ F ₁₃	85	119
	C ₈ F ₁₇	90	123
R _F -C ₂ H ₄ -SO ₂ -CH ₂ -Φ	C ₂ F ₅	90	95-98
	C ₆ F ₁₃	90	119-120
R _F -C ₂ H ₄ -SO ₂ -CH ₃	C ₆ F ₁₃	90	76-77
(R _F -C ₂ H ₄) ₂ -SO ₂	C ₆ F ₁₃	98	110-113

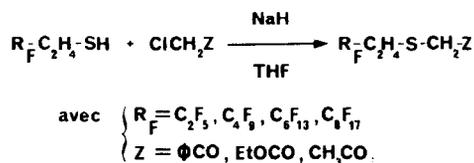
Nous avons essayé de tester la réactivité de ces sulfones, c'est-à-dire la mobilité des hydrogènes en α du SO₂ dans R_F-C₂H₄-SO₂-Φ et (R_F-C₂H₄)₂-SO₂, et en α' dans les sulfones R_F-C₂H₄-SO₂-CH₂-Φ et R_F-C₂H₄-SO₂-CH₃. Malheureusement, même avec la présence du groupement sulfonyle dans la molécule, nous avons récupéré les produits de départ dans tous les essais réalisés.

Nous avons par ailleurs étudié au laboratoire les sulfones du type $R_FSO_2CH_2\phi$ (avec $R_F=C_6F_{13}$, C_8F_{17}) [6,7] qui ont montré une réactivité importante au niveau du CH_2 benzylique*.

La différence de réactivité entre ces deux familles de composés, bien que non totalement élucidée, peut être attribuée, en partie tout au moins, au groupement C_2H_4 qui joue le rôle d'écran entre la chaîne F-alkylée et le groupement sulfonyle.

Fonctionnalisation

Afin de tenter de vaincre cette absence de réactivité nous avons pensé activer les hydrogènes en α' du soufre par des groupements électroattracteurs (tels que $CO\phi$, $COOEt$, $COCH_3$ et CN) et susceptibles de stabiliser un éventuel carbanion intermédiaire.



Les divers sulfures synthétisés sont rassemblés dans le Tableau IV.

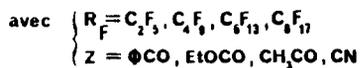
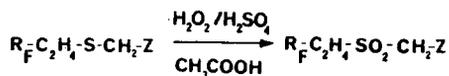
On observe toujours, dans les mêmes conditions, une absence de réactivité de ces sulfures au niveau du CH_2 "pseudo malonique". Toutefois, en utilisant le couplage spectrométrie de masse-chromatographie en phase vapeur, nous avons décelé un très faible pourcentage de produit alkylé (avec CH_3I par exemple : 5%). On observe également la formation d'un faible pourcentage de disulfure : 3-4%. Nous récupérons, par ailleurs, la quasi totalité des produits de départ.

* La condensation des benzyl F-alkyl sulfones avec les aldéhydes aromatiques conduit aux sulfones α,β insaturées correspondantes alors que l'utilisation du formol donne des sulfones cyclopropaniques.

TABLEAU IV

PRODUITS	R _F	R ^t %	Eb °C / mmHg
R _F -C ₂ H ₄ -S-CH ₂ -COOEt	C ₂ F ₅	40 [*]	70-74 /40
	C ₄ F ₉	75	97-98 /30
	C ₆ F ₁₃	76	82 /20
	C ₈ F ₁₇	80	90-91 /20
R _F -C ₂ H ₄ -S-CH ₂ -COΦ	C ₂ F ₅	60	99-104 /0,8
	C ₄ F ₉	70	105 /0,7
	C ₆ F ₁₃	68	111-115 /0,7
R _F -C ₂ H ₄ -S-CH ₂ -CN	C ₄ F ₉	60	110 /20
R _F -C ₂ H ₄ -S-CH ₂ -COCH ₃	C ₄ F ₉	56	114-118 /20

Afin d'activer encore davantage les hydrogènes en α' des sulfures fonctionnalisés, nous avons oxydé les sulfures en sulfones selon la méthode précédemment décrite. Les sulfones suivantes ont été synthétisées :



* Pour C₂F₅, le pourcentage de produit récupéré est faible car le produit distille en même temps que le chloroacétate d'éthyle.

TABLEAU V

PRODUITS	R _F	R ^t %	F °C
R _F -C ₂ H ₄ -SO ₂ -CH ₂ -COOEt	C ₂ F ₅	70	38-39
	C ₄ F ₉	74	48-50
	C ₆ F ₁₃	70	63-66
	C ₈ F ₁₇	73	79-81
R _F -C ₂ H ₄ -SO ₂ -CH ₂ -COϕ	C ₂ F ₅	90	95-98
	C ₄ F ₉	85	104-106
	C ₆ F ₁₃	90	108-111
R _F -CH ₂ -SO ₂ -CH ₂ -CN	C ₆ F ₁₃	90	95-98
R _F -CH ₂ -SO ₂ -CH ₂ -COCH ₃	C ₆ F ₁₃	87	111-112

La réactivité des sulfones activées a été étudiée avec les (F-alkyl-2 éthyl sulfonyl) acétophénones et les (F-alkyl-2 éthyl sulfonyl) acétates d'éthyle.

Deux types de réaction ont été envisagées : l'alkylation et l'acylation.

α) Alkylation

Seule l'alkylation avec l'iodure de méthyle, à température ambiante, donne des résultats positifs. L'utilisation d'autres halogénures comme C₂H₅I, R_FC₂H₄I et ϕCH₂Br se solde par un résultat négatif. Dans le cas des (F-alkyl-2 éthyl sulfonyl)acétates d'éthyle, nous obtenons une dialkylation même avec une quantité stoechiométrique de base et d'iodure de méthyle. Nous récupérons évidemment, dans ce cas, la moitié de la quantité du produit fluoré de départ. La modulation de la réactivité en fonction de la nature du substrat utilisé paraît délicate. Son étude est poursuivie. Les produits synthétisés sont rassemblés dans le Tableau VI.

TABLEAU VI

PRODUITS	R _F	R ^t %	F °C
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}-\text{CO}\phi \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	C ₂ F ₅	76	59-60
	C ₆ F ₁₃	70	84-86
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}-\text{COOEt} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	C ₄ F ₉	48 [*]	44-46
	C ₆ F ₁₃	48 [*]	54-56

β) Acylation

Nous avons opéré dans les mêmes conditions avec les chlorures d'acide suivants : CH₃COCl, CH₂=CH-COCl, φCOCl, R_FC₂H₄COCl. Seul le chlorure d'acétyle a conduit à un résultat positif. Avec les (F-alkyl-2 éthyl sulfonyle) acétates d'éthyle, les produits de diacylation sont récupérés (Cf. Tableau VII).

TABLEAU VII

PRODUITS	R _F	R ^t %	F °C
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}-\text{CO}\phi \\ \\ \text{COCH}_3 \end{array}$	C ₂ F ₅	96	80-82
	C ₄ F ₉	94	92-94
$\begin{array}{c} \text{COCH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}-\text{COOEt} \\ \\ \text{COCH}_3 \end{array}$	C ₄ F ₉	35 [*]	81-84
	C ₆ F ₁₇	40 [*]	123-126

* Les rendements sont calculés par rapport à la quantité de sulfone de départ.

PARTIE EXPERIMENTALE

Généralités

Les spectres I.R. ont été enregistrés sur un appareil Leitz Wetzlar IIIG(solvant CCl_4 ou CHCl_3), les spectres R.M.N. ^1H et ^{19}F sur un appareil Bruker à transformée de Fourier : 90MHz pour ^1H et 84,6MHz pour ^{19}F (solvant CDCl_3 avec respectivement TMS et CFCl_3 pour références internes). Les spectres de masse ont été effectués sur un appareil Nermag Riber R 10-10 Quadrupole.

Nous avons synthétisé plusieurs séries de produits analogues où les molécules ne diffèrent que par la longueur de la chaîne R_F ($\text{R}_\text{F} = \text{C}_2\text{F}_5$, C_4F_9 , C_6F_{13} , C_8F_{17}). Pour éviter une accumulation de résultats, étant bien entendu que les spectres I.R., R.M.N. ^1H dans une même série sont identiques et que les spectres R.M.N. ^{19}F présentent toujours les mêmes signaux typiques des groupements R_F , nous ne donnerons, pour chaque série, que quelques résultats spectraux.

Préparation des (F-alkyl-2 éthyl)phényl sulfures et (F-alkyl-2 éthyl)benzyl sulfures : $\text{R}_\text{F}\text{C}_2\text{H}_4\text{S}\emptyset$ et $\text{R}_\text{F}\text{C}_2\text{H}_4\text{SCH}_2\emptyset$

Mode opératoire général

Dans un ballon rodé surmonté d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, placé sous azote, on introduit 0,015 mole de NaH (0,36g) en suspension dans 45ml de DMF anhydre. On refroidit et on ajoute goutte à goutte, pendant 45mn, 0,014 mole de $\emptyset\text{SH}$ (1,54g) ou $\emptyset\text{CH}_2\text{SH}$ (1,74g) en solution dans 45ml de DMF anhydre (le mélange devient rouge). Lorsque l'addition du thiol est complète, on continue l'agitation pendant environ 2 heures à température ambiante. Puis on refroidit de nouveau et on ajoute goutte à goutte, pendant 1 heure l'iodure $\text{R}_\text{F}\text{C}_2\text{H}_4\text{I}$ (0,014 mole) préalablement dissous dans 30ml de DMF anhydre. L'addition terminée, le mélange réactionnel est agité 2 heures à 30-35°C, puis versé sur de la glace et extrait au dichlorométhane. La phase organique est séchée sur Na_2SO_4 , filtrée et les solvants sont évaporés. Le résidu est distillé sous pression réduite. Les rendements varient entre 75 et 85% (Cf Tableaux I et II).

Etude spectrale

.(F-butyl-2 éthyl)phényl sulfure : $C_4F_9C_2H_4S\emptyset$

M=356

Analyse élémentaire^{*} : C% = 40,02(40,46); H%=2,50(2,55); F%=48,66(48,00);
S%=8,82(9,00).

I.R. (cm^{-1}) : ν_{C-S} = 1430-1470; ν_{C-F} = 1300 à 1100

R.M.N. 1H (δ ppm) : { protons aromatiques = 7,33(5H)
 $C_4F_9CH_2CH_2$ = 2-2,75 et 3-3,33 (2 massifs, 4H)

R.M.N. ^{19}F ^{**}(δ ppm): CF_3 = -81,5; $CF_{2\alpha}$ = -114,8; $CF_{2\beta}$ = -124,8; $CF_{2\omega}$ = -126,7

.Benzyl(F-hexyl-2 éthyl) sulfure : $C_6F_{13}C_2H_4SCH_2\emptyset$

M=470

Analyse élémentaire : C% = 38,67(38,31); H%=2,28(2,36); F%=51,97(52,52);
S%=7,08(6,82)

I.R. (cm^{-1}) : ν_{C-S} = 1450-1430; ν_{C-F} = 1350 à 1100

R.M.N. 1H (δ ppm) : { protons aromatiques = 7,27(5H)
 $\emptyset CH_2$ = 3,72(s, 2H)
 $C_6F_{13}CH_2CH_2$ = 1,94-2,66 et 2,66-2,77(2 massifs, 4H)

R.M.N. ^{19}F (δ ppm): CF_3 = -81,0; $CF_{2\alpha}$ = -114,6; $CF_{2\beta}$ = -123,6; $(CF_2)_{2\gamma}$ = -126,1;
 $CF_{2\omega}$ = -126,3

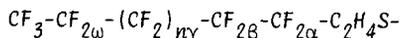
Synthèse du (F-hexyl-2 éthyl) méthyl sulfure : $C_6F_{13}C_2H_4SCH_3$

Mode opératoire

Dans un ballon rodé surmonté d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, refroidi dans un bain de glace et placé sous atmosphère d'azote, on introduit 1g de NaH (50% en dispersion dans l'huile) en suspension dans 20ml de THF anhydre. On ajoute goutte à goutte 0,024 mole de $C_6F_{13}C_2H_4SH$ (9g).

* Analyse élémentaire : valeur trouvée (valeur calculée)

** La désignation des atomes de fluor est la suivante :



dans 20ml de THF anhydre (la solution devient rouge) puis on retire le bain et on continue l'agitation pendant 1 heure à température ambiante. On refroidit de nouveau et on ajoute 0,024 mole de CH_3I (3,5g) dans 20ml de THF anhydre (le mélange devient jaune clair). Après 3 à 4 heures à température ambiante, le mélange réactionnel est versé dans de l'eau glacée et extrait au dichlorométhane ou à l'éther. La phase organique est séchée sur Na_2SO_4 , les solvants sont évaporés et le produit distillé sous pression réduite (Cf. Tableau II).

Etude spectrale

M=394

Analyse élémentaire : C% = 26,72(27,42); H% = 1,75(1,79); F% = 63,21(62,66);
S% = 8,31(8,13)

Les caractéristiques spectrales sont en accord avec celles obtenues pour les homologues précédents. Le groupement CH_3 est caractérisé en R.M.N. du proton par un singulet à 2,1ppm.

Préparation des sulfures activés : $\text{R}_F\text{C}_2\text{H}_4\text{SCH}_2\text{Z}$ avec $\text{Z}=\text{CO}\emptyset, \text{COEt}, \text{COCH}_3, \text{CN}$

Mode opératoire général

Dans un ballon rodé, surmonté d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et placé sous atmosphère d'azote, on introduit 0,026 mole de NaH en suspension dans du THF anhydre. On refroidit le ballon et on ajoute lentement 0,025 mole de thiol $\text{R}_F\text{C}_2\text{H}_4\text{SH}$ en solution dans un minimum de THF anhydre. L'addition terminée on continue l'agitation pendant 2 à 3 heures à température ambiante. On refroidit et on ajoute goutte à goutte 0,026 mole de dérivé halogéné dans du THF anhydre. Après une nuit, on hydrolyse, extrait à l'éther, sèche sur Na_2SO_4 , filtre, évapore les solvants et distille sous pression réduite (Cf. Tableau IV).

Etude spectrale

.(F-éthyl-2 éthyl thio) acétate d'éthyle : $\text{C}_2\text{F}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{SCH}_2\text{COEt}$

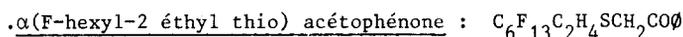
M=266

Analyse élémentaire : C% = 35,72(36,09); H% = 4,22(4,16); F% = 36,07(35,68)
S% = 12,51(12,04)

I.R. (cm^{-1}): $\nu_{\text{C-H}} = 3100$; $\nu_{\text{C=O}} = 1720$; $\nu_{\text{C-F}} = 1300$ à 1100.

$$\text{R.M.N. } ^1\text{H}(\delta\text{ppm}) : \begin{cases} \text{COOCH}_2\text{CH}_3 = 4,21(\text{q}, 2\text{H}, ^3\text{J}_{\text{H-H}}=7,2\text{Hz}) \\ \text{SCH}_2\text{COOEt} = 3,27(\text{s}, 2\text{H}) \\ \text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2 = 2,3-2,7 \text{ et } 2,8-2,99(2 \text{ massifs}, 4\text{H}) \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_3 = 1,19 (\text{t}, 3\text{H}, ^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,2\text{Hz}) \end{cases}$$

$$\text{R.M.N. } ^{19}\text{F}(\delta\text{ppm}) : \text{CF}_3 = -85,9; \text{CF}_2 = -118,7 (\text{t}, ^3\text{J}_{\text{F-H}} = 24\text{Hz})$$



M=498

Analyse élémentaire : C% = 37,78(38,56); H%=2,31(2,23); F%= 50,42(49,57)
S% = 6,30(6,43)

I.R. (cm^{-1}) : $\nu_{\text{C-H}}$ aromatiques = 3100; $\nu_{\text{C-H}}$ aliphatiques = 3000;

$\nu_{\text{C=O}}$ = 1690; $\nu_{\text{C=C}}$ aromatiques = 1600; $\nu_{\text{C-F}}$ = 1300 à 1100.

$$\text{R.M.N. } ^1\text{H}(\delta\text{ppm}) : \begin{cases} \text{protons aromatiques} = 8,4-7,34 (\text{massif}, 5\text{H}) \\ \emptyset\text{COCH}_2\text{S} = 3,85(\text{s}, 2\text{H}) \\ \text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2 : 2,3-2,7 \text{ et } 2,7-3,0 (2 \text{ massifs}, 4\text{H}) \end{cases}$$

$$\text{R.M.N. } ^{19}\text{F}(\delta\text{ppm}) : \text{CF}_3 = -81,4; \text{CF}_{2\alpha} = -114,8; \text{CF}_{2\beta} = -122,6; (\text{CF}_2)_{2\gamma} = -123,8; \\ \text{CF}_{2\omega} = -126,8.$$

Synthèse des sulfones

Mode opératoire général

Dans un ballon équipé d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on place 1ml de H_2O_2 (110 volumes), 2,5ml de CH_3COOH et quelques gouttes d' H_2SO_4 concentré. A cette solution, refroidie par un bain de glace, on ajoute goutte à goutte 0,003 mole de sulfure dans 1,5ml de CH_3COOH . L'addition terminée on chauffe à 80-85°C pendant 3 heures. Puis le mélange réactionnel est versé sur de la glace, extrait au dichlorométhane, au chloroforme ou à l'éther éthylique. La phase organique est lavée 2 à 3 fois jusqu'à pH neutre, séchée sur Na_2SO_4 et filtrée. Les solvants sont chassés au rotavapor et on récupère des cristaux blancs.

Les sulfones présentées dans le Tableau III ont été recristallisées dans l'éther de pétrole, celles du Tableau V dans le tétrachlorure de carbone.

Etude spectrale

.(F-octyl-2 éthyl)phényl sulfone : $C_8F_{17}C_2H_4SO_2\emptyset$

M=588

Analyse élémentaire : CZ = 33,70(32,67); HZ = 1,50(1,54); FZ = 54,02(54,90);
SZ = 5,31(5,45)

I.R. (cm^{-1}) : $\nu_{C-H} = 3100$; $\nu_{C=C}$ aromatiques = 1500; $\nu_{SO_2}^*$ = 1350; $\nu_{C-F} = 1300-1100$.

R.M.N. 1H (δ ppm) : $\left\{ \begin{array}{l} \text{protons aromatiques} = 7,5-8,17(5H) \\ C_8F_{17}\underline{CH_2CH_2} = 2,33-3 \text{ et } 3,17-3,5(2 \text{ massifs, } 4H) \end{array} \right.$

R.M.N. ^{19}F (δ ppm) : $CF_3 = -81,4$; $CF_{2\alpha} = -114,1$; $(CF_2)_{5\gamma} = -122,4$; $CF_{2\omega} = -126,7$

.(F-éthyl-2 éthyl sulfonyl)acétophénone : $C_2F_5C_2H_4SO_2CH_2CO\emptyset$

Aucun équilibre céto-énolique n'est observé au niveau des spectres.

M=330

Analyse élémentaire : CZ = 43,01(43,64); HZ = 3,30(3,36); FZ = 29,25(28,76);
SZ = 9,89(9,71)

I.R. (cm^{-1}) : ν_{C-H} aromatiques = 3100; ν_{C-H} aliphatiques = 3000; $\nu_{C=O} = 1690$;
 $\nu_{C=C}$ aromatiques = 1590; ν_{C-F}^{**} = 1350 à 1250.

R.M.N. 1H (δ ppm) : $\left\{ \begin{array}{l} \text{protons aromatiques} = 7,27-8,06(5H) \\ \emptyset COCH_2SO_2 = 4,63(s, 2H) \\ C_2F_5\underline{CH_2CH_2} = 2,3 \text{ et } 3,5 (2 \text{ massifs, } 4H) \end{array} \right.$

R.M.N. ^{19}F (δ ppm) : $CF_3 = -85,8$; $CF_2 = -118,17$ (t, $^3J_{F-H}$) = 17Hz)

.(F-butyl-2 éthyl sulfonyl) acétate d'éthyle : $C_4F_9C_2H_4SO_2CH_2COOEt$

M=398

Analyse élémentaire : CZ = 30,59(30,16); HZ = 2,82(2,78); FZ = 42,30(42,94);
SZ = 8,24(8,05)

* Notons que l'absorption ν_{SO_2} est moins nette que celle observée avec $R_FSO_2CH_2R$ par exemple [6,7].

** La bande ν_{SO_2} caractéristique des sulfones, qui sort vers $1350cm^{-1}$ doit être incluse dans la bande de la chaîne R_F .

I.R. (cm^{-1}) : $\nu_{\text{C-H}}$ aliphatiques = 3000 - 2990; $\nu_{\text{C=O}}$ = 1725; $\nu_{\text{C-F}}^*$ = 1350 à 1200; $\nu_{\text{C-O}}$ = 950

R.M.N. ^1H (δ ppm) :

COOCH ₂ CH ₃	= 4,4 (q, 2H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 7,1 Hz)
SO ₂ CH ₂ COOCH ₂ CH ₃	= 4,04 (s, 2H)
C ₄ F ₉ CH ₂ CH ₂	= 2,3 et 3,6 (2 massifs, 4H)
COOCH ₂ CH ₃	= 1,34 (t, 3H, $^3J_{\text{H-H}}$ = 7,1 Hz)

R.M.N. ^{19}F (δ ppm) : CF_3 = -81,6; $\text{CF}_{2\alpha}$ = -114,3; $\text{CF}_{2\beta}$ = -124,8; $\text{CF}_{2\omega}$ = -126,5

Réactivité des sulfones fonctionnalisés

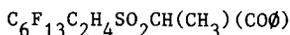
1) Alkylation avec l'iodure de méthyle

Mode opératoire général

Dans un ballon rodé de 100ml, muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et placé sous atmosphère d'azote, on introduit 0,0026 mole de NaH en suspension dans un minimum de THF anhydre. On ajoute goutte à goutte 0,0025 mole de sulfone en solution dans du THF anhydre à température ambiante, puis 30mn après 0,0026 mole d'iodure de méthyle (0,37g) également dans un peu de solvant. L'addition terminée, le mélange réactionnel est agité 1 à 2 heures puis hydrolysé et extrait à l'éther. La phase organique est séchée, filtrée et les solvants évaporés. Les solides obtenus sont recristallisés dans du tétrachlorure de carbone (Cf. Tableau VI).

Etude spectrale

.(F-hexyl-2 éthyl sulfonyl)-2 phényl-1 propanone :



M=544

Analyse élémentaire : C% = 36,83(37,51); H% = 2,37(2,41); F% = 45,97(45,37); S% = 6,01(5,89)

I.R. (cm^{-1}) : $\nu_{\text{C=O}}$ = 1700; $\nu_{\text{C=C}}$ aromatiques = 1600; $\nu_{\text{C-F}}$ = 1350 à 1100

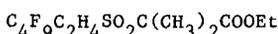
* Cf. note ** page précédente

R.M.N. $^1\text{H}(\delta\text{ppm})$: protons aromatiques = 7,5-8,1 (massif, 5H)

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{SO}_2-\underset{\text{Me}}{\text{CH}}-\text{CO}\emptyset = 5(\text{q}, 1\text{H}, \text{}^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,5\text{Hz}) \\ \text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2 = 2,2 \text{ et } 3,7 \text{ (2 massifs, 4H)} \\ \text{SO}_2-\underset{\text{Me}}{\text{CH}}-\text{CO}\emptyset = 1,7(\text{d}, 3\text{H}, \text{}^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,5\text{Hz}) \end{array} \right.$$

R.M.N. $^{19}\text{F}(\delta\text{ppm})$: $\text{CF}_3 = -81,0$; $\text{CF}_{2\alpha} = -113,8$; $\text{CF}_{2\beta} = -121,9$; $(\text{CF}_2)_{2\gamma} = -122,9$;
 $\text{CF}_{2\omega} = -126,5$

.(F-butyl-2 éthyl sulfonyl)-2 méthyl-2 propanoate d'éthyle :



M=426

Analyse élémentaire : C% = 34,50(33,81); H% = 3,49(3,55); F% = 39,26(40,11);
 S% = 7,75(7,52)

I.R. (cm^{-1}) : $\nu_{\text{C=O}} = 1700$; $\nu_{\text{C-F}} = 1350$ à 1100

R.M.N. $^1\text{H}(\delta\text{ppm})$: $\left\{ \begin{array}{l} \text{COOCH}_2\text{CH}_3 = 4,3 \text{ (q, 2H, } \text{}^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,2\text{Hz)} \\ \text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2 = 2,3 \text{ et } 3,7 \text{ (2 massifs, 4H)} \\ \text{SO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2 = 1,7 \text{ (s, 6H)} \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_3 = 1,3 \text{ (t, 3H, } \text{}^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,2\text{Hz)} \end{array} \right.$

R.M.N. $^{19}\text{F}(\delta\text{ppm})$: $\text{CF}_3 = -81,7$; $\text{CF}_{2\alpha} = -114,5$; $\text{CF}_{2\beta} = -124,7$; $\text{CF}_{2\omega} = -126,6$.

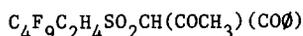
2) Acylation avec le chlorure d'acétyle

Mode opératoire

Le mode opératoire est identique à celui de l'alkylation. On acyle avec le chlorure d'actyle fraîchement distillé. Les produits obtenus sont recristallisés dans le tétrachlorure de carbone (Cf. Tableau VII).

Analyse spectrale

.(F-butyl-2 éthyl sulfonyl)-2 phényl-1 butanedione-1,3 :



M=472

Analyse élémentaire : C% = 40,01(40,69); H% = 2,81(2,77); F% = 36,99(36,20);
 S% = 6,58(6,79)

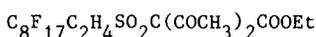
I.R. (cm^{-1}) : $\nu_{\text{C-H}} = 2990$; $\nu_{\text{C=O}} = 1790$ et 1620 ; $\nu_{\text{C=C}} = 1590$; $\nu_{\text{C-F}} = 1350$ à 1100

R.M.N. ^1H (δppm) : protons aromatiques = 7,51(5H)

$\frac{\text{CH}}{\text{CO}\phi}$ COCH_3	= 6,58(s,1H)
$\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2$	= 2,39 et 3,52 (2 massifs, 4H)
COCH_3	= 2,37 (s,3H)

R.M.N. ^{19}F (δppm) : $\text{CF}_3 = -81,6$; $\text{CF}_{2\alpha} = -114,2$; $\text{CF}_{2\beta} = -124,6$; $\text{CF}_{2\omega} = -126,6$;

.Diacétyl (F-octyl-2 éthyl sulfonyl) acétate d'éthyle :



M=682

Analyse élémentaire : C% = 32,20(31,68); H% = 2,14(2,22); F% = 46,71(47,33);
S% = 4,89(4,70)

I.R. (cm^{-1}) : $\nu_{\text{C=O}} = 1700$; $\nu_{\text{C-F}} = 1350$ à 1100

R.M.N. ^1H (δppm) :

$\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	= 4,4(q, 2H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,2\text{Hz}$)
$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2$	= 2,3 et 3,5 (2 massifs, 4H)
$\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	= 1,34 (t, 3H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,2\text{Hz}$)
COCH_3	= 1,25 (s,6H)

R.M.N. ^{19}F (δppm) : $\text{CF}_3 = -81,4$; $\text{CF}_{2\alpha} = -114,1$; $(\text{CF}_2)_{5\gamma}$; $\text{CF}_{2\omega} = -126,7$.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 S.Y.DIENG, Thèse de 3ème Cycle, Nice(1981).
- 2 A.CAMBON et S.DIENG, Brevet Français 8 122 054(1981).
- 3 R.N.HASZELDINE, R.B.RIGBY et A.E.TIPPING, J.Chem.Soc., Perkin Trans., 1, 7(1973)676.
- 4 C.K.INGOLD, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, London, Chapt. II(1969)p.83.
- 5 J.MARCH, Advanced Organic Chemistry, McGraw-Hill, Kogakusha Ltd., Chapt. (1969)p.145.
- 6 R.SODOYER, E.ABAD, E.ROUVIER et A.CAMBON, J.Fluorine Chem., 22(1983)401.
- 7 R.SODOYER, E.ROUVIER, R.PASTOR et A.CAMBON, J.Fluorine Chem., 22(1983)421.