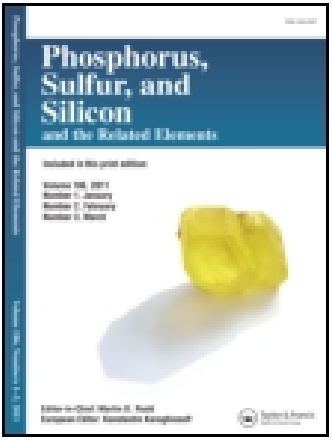


Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements
Publication details, including instructions for authors and subscription information:
http://www.tandfonline.com/loi/gpss20

Synthese D'une Serie de N-Alkyl et N-Aroxysulfonylcarbamates de 1-F-Alkyl-2-Thiophenylethyle

I. Chehidi [a] , H. Zoghlami [a] & A. Baklouti [a]
[a] Laboratoire de Chimie Structurale Organique, Faculté des Sciences de Tunis , Campus Universitaire , Tunis, Tunisie
Published online: 20 Feb 2008.

To cite this article: I. Chehidi , H. Zoghlami & A. Baklouti (2007) Synthese D'une Serie de N-Alkyl et N-Aroxysulfonylcarbamates de 1-F-Alkyl-2-Thiophenylethyle, Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 183:1, 183-193, DOI: 10.1080/10426500701566980

To link to this article: http://dx.doi.org/10.1080/10426500701566980

Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 183:183–193, 2008

ISSN: 1042-6507 print / 1563-5325 online
DOI: 10.1080/10426500701566980

Synthese D'une Serie de *N*-Alkyl et *N*-Aroxysulfonylcarbamates de 1-*F*-Alkyl-2-Thiophenylethyle

I. Chehidi, H. Zoghlami, and A. Baklouti
Laboratoire de Chimie Structurale Organique, Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitaire, Tunis, Tunisie

The action of 1-F-alkyl-2-thiophenylethanols on substituted isocyanates gives the corresponding 1-F-alkyl-2-thiophenylethyl-N-alkyl and N-aroxysulfonyl-carbamates in good yields. The reaction was performed in dichloromethane under nitrogen atmosphere at room temperature.

Keywords Carbamates; *F*-alkylthiophenylethanols; isocyanates

INTRODUCTION

La réaction d'addition des composés hydroxylés sur les isocyanates conduit aux carbamates correspondants dont les propriétés pesticides,[1] herbicides,[2] anti-cancéreuses,[3–6] et anti-sida[7] ont été bien établies. De nombreux travaux réalisés dans notre laboratoire ont été consacrés à l'étude de la réactivité des isocyanates d'aroxy et d'alcoxy sulfonyle vis-à-vis de divers nucléophiles comme les thiols,[8] les alcools *F*-alkylés,[9] les diols *F*-alkylés,[10] les amines hautement fluorées,[11] les aminoalcools polyfluorés[12]ainsi que le 1-*F*-octyl-2-fluoroéthanol.[13] Dans le même ordre d'idées, nous avons fait réagir des 1-*F*-alkyl-2-thiophényléthanols sur une série d'isocyanates diversement substitués ce qui nous a permis de synthétiser une série de carbamates possédant les groupements *F*-alkyle et thiophényle.

RESULTATS ET DISCUSSION

Les nucléophiles s'additionnent sur les isocyanates et conduisent aux produits d'addition nucléophile correspondants. Dans le cas des alcools

Received January 6, 2007; accepted July 6, 2007.
Address correspondence to I. Chehidi, Laboratoire de Chimie Structurale Organique, Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitaire, El MANAR, 2092 Tunis, Tunisie. E-mail: ikram.chehidi@gnet.tn

l'addition nucléophile sur les isocyanates donne des carbamates selon la réaction:

$$ROH + R_1N{=}C{=}O \longrightarrow R_1NHC(O)OR$$

R= alkyle, aryle
R_1= alkyle, aryle, aroxysulfonyle, chlorosulfonyle

SCHÉMA 1

Lorsque l'alcool est tertiaire et encombré comme l'adamantan-1-ol[14] ou le tertiobutanol[15] et en présence d'isocyanates *N*-sulfonylés, les carbamates obtenus subissent une décarboxylation et se transforment en sulfamates.

Pour les 1-*F*-alkyl-2-thiophényléthanols, la réaction d'addition nucléophile fournit les carbamates correspondants selon le mécanisme réactionnel suivant:

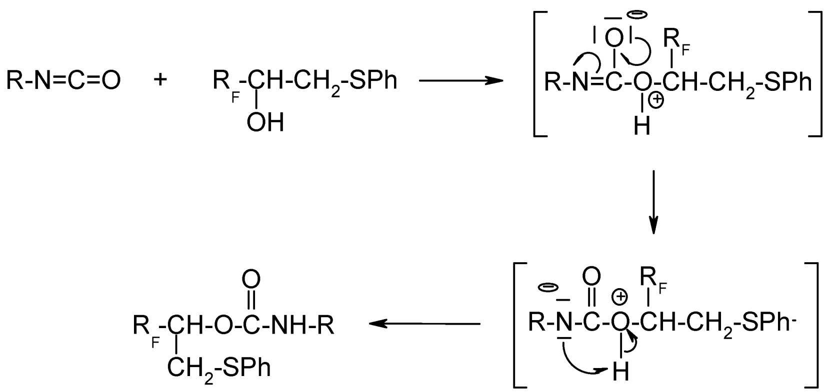


SCHÉMA 2

Le schéma 2 ci-dessous résume les résultats obtenus:

Vis-à-vis du chlorosulfonylisocyanate, le comportement de ces 1-*F*-alkyl-2-thiophényléthanols est différent de celui des autres alcools simples ou *F*-alkylés. Avec les alcools simples la réaction se traduit après chauffage, par la formation des alcoxysulfonylisocyanates correspondants dont l'obtention est due d'après les données de la littérature à la série d'équilibres suivants:

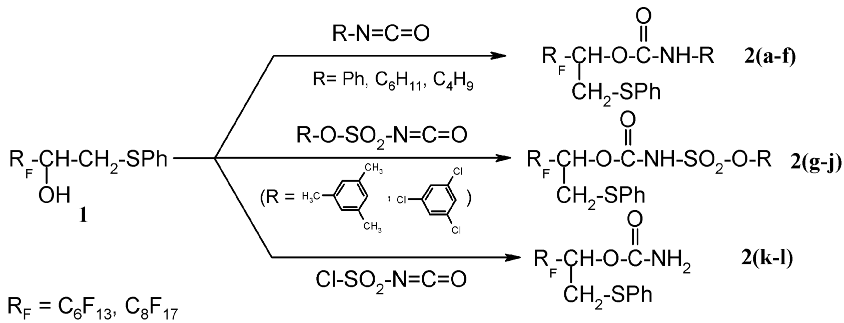


SCHÉMA 3

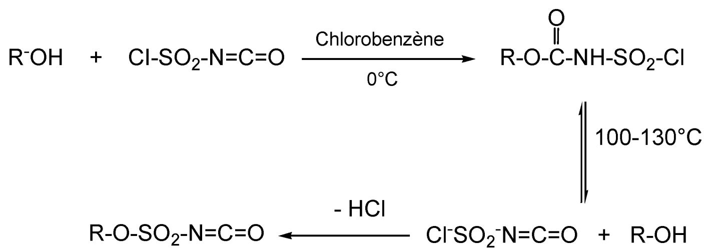


SCHÉMA 4

Etant donné que les chlorosulfonylcarbamates ont été isolés à basse température, nous pensons qu'à haute température il y a transformation de ces produits d'addition conformément au mécanisme ci-dessous plutôt que retour à l'équilibre initial.

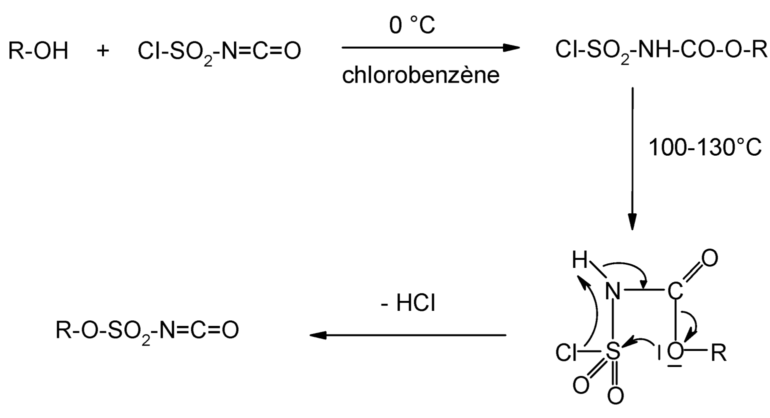


SCHÉMA 5

Cette transformation qui débute par une S_Ni n'a pas lieu avec les 1-*F*-alkyl-2-thiophényl-éthanols à cause probablement du phénomène d'encombrement stérique des groupements F-alkyle et thiophényle. Par contre le caractère très hygroscopique du chlorosulfonylcarbamate entraîne, en présence d'humidité, la formation du carbamate correspondant, suite à l'hydrolyse du groupement chlorosulfonyle, conformément au schéma:

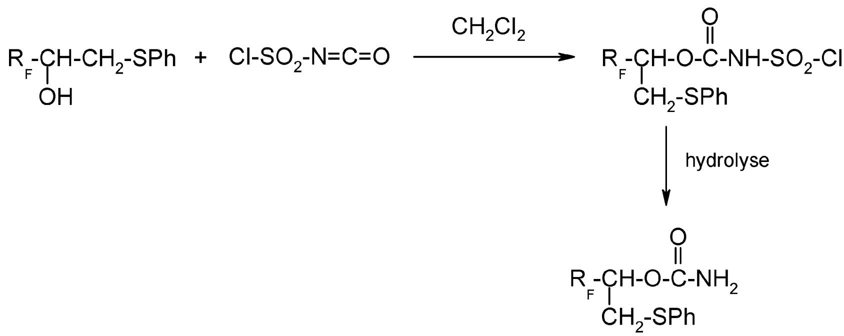


SCHÉMA 6

Le Tableau I regroupe l'ensemble des carbamates que nous avons synthétisés.

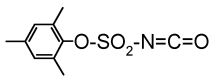
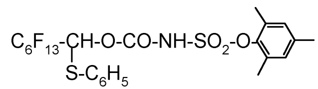
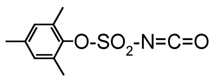
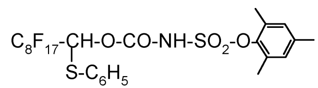
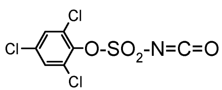
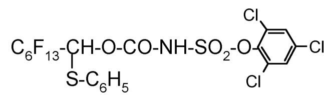
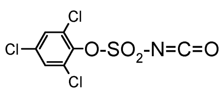
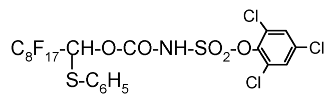
Avec les aroxysulfonylisocyanates les rendements sont élevés et les temps de réaction courts comparés à ceux des isocyanates simples. Cela pourrait être expliqué par la présence du groupement sulfonyle qui augmente le caractère électrophile du carbone de l'isocyanate.[14]

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres RMN ont été réalisés sur un appareil Brucker AC300 à 300 MHz pour ^1H, 75 MHz pour ^{13}C et 282 MHz pour ^{19}F. L'attribution des signaux des groupements difluoro-méthylènes des chaînes R_F est effectuée selon: $CF3\text{-}CF_{2(7)}\text{-}CF_{2(6)}\text{-}CF_{2(5)}\text{-}CF_{2(4)}\text{-}CF_{2(3)}\text{-}CF_{2(2)}\text{-}CF_{2(1)}$. Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Perkin Elmer Paragon 1000PC.

Les phénylisocyanates, *n*-butylisocyanate, cyclohexylisocyanate, et chlorosulfonylisocyanate sont des produits commerciaux. Les aroxysulfonylisocyanates ont été préparés par action des phénols correspondants sur l'isocyanate de chlorosulfonyle.[16,17] Les 1-*F*-alkyl-2-thiophényléthanols sont obtenus par réaction d'ouverture des époxypropanes *F*-alkylés par le thiophénol en présence de triton B.[18]

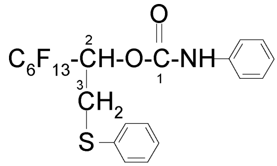
TABLEAU I Carbamates Préparés

	Isocyanate	1-*F*-alkyl-2-thiophényléthanol	Carbamate	Temps (mn)	Rdt (%)
2a	Ph-N=C=O	C_6F_{13}-CH(OH)-CH_2-SPh	C_6F_{13}-CH(S-C_6H_5)-O-CO-NH-C_6H_5	180	73
2b	Ph-N=C=O	C_8F_{17}-CH(OH)-CH_2-SPh	C_8F_{17}-CH(S-C_6H_5)-O-CO-NH-C_6H_5	180	77
2c	C_6H_{11}-N=C=O	C_6F_{13}-CH(OH)-CH_2-SPh	C_6F_{13}-CH(S-C_6H_5)-O-CO-NH-C_6H_{11}	180	69
2d	C_6H_{11}-N=C=O	C_8F_{17}-CH(OH)-CH_2-SPh	C_8F_{17}-CH(S-C_6H_5)-O-CO-NH-C_6H_{11}	180	70
2e	C_4H_9-N=C=O	C_6F_{13}-CH(OH)-CH_2-SPh	C_6F_{13}-CH(S-C_6H_5)-O-CO-NH-C_4H_9	180	68
2f	C_4H_9-N=C=O	C_8F_{17}-CH(OH)-CH_2-SPh	C_8F_{17}-CH(S-C_6H_5)-O-CO-NH-C_4H_9	180	68
2g		C_6F_{13}-CH(OH)-CH_2-SPh		30	93
2h		C_8F_{17}-CH(OH)-CH_2-SPh		30	95
2i		C_6F_{13}-CH(OH)-CH_2-SPh		30	90
2j		C_8F_{17}-CH(OH)-CH_2-SPh		30	90
2k	C_6F_{13}-CH(OH)-CH_2-SPh	C_6F_{13}-CH(S-C_6H_5)-O-CO-NH_2		30	85
2l	Cl-SO_2-N=C=O	C_8F_{17}-CH(OH)-CH_2-SPh	C_8F_{17}-CH(S-C_6H_5)-O-CO-NH_2	30	87

Synthèse des *N*-alkyl et *N*-aroxysulfonylcarbamates de 1-*N*-alkyl-2-thiophényléthyle

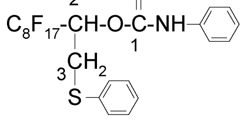
A 10 mmol d'isocyanate dissous dans 10 mL de dichlorométhane anhydre, on ajoute 10 mmol de 1-*F*-alkyl-2-thiophényléthanol dissous dans 10 mL du même solvant. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation à la température ambiante et sous atmosphère d'azote, pendant trois heures pour les alkylisocyanates et trente min pour les aroxysulfonylisocyanates. On évapore ensuite le solvant sous vide et on sépare les produits par chromatographie sur colonne de gel de silice en utilisant comme éluant le mélange (éther diéthylique/éther de pétrole: 30/70). On recristallise enfin les produits dans le cyclohexane.

N-Phénylcarbamate de 1-Tridécafluorooctyl-2-thiophényléthyle (2a)



P.F.: 91–92°C; IR ($CHCl_3$), υ (cm^{-1}): 3369 (NH); 1771 (C=O); 1300–1100 (CF); RMN ^1H ($CDCl_3$, TMS): δ = 3.19 (syst AB, J_{AB} = 14.0 Hz, $^3J_{AX}$ = 10.2 Hz, $^3J_{BX}$ = 4.5 Hz, 2H, —SCH_2—); 5.55 (m, 1H, —CH—O); 6.46 (s, 1H, —NH); 7.17 (m, $10H_{arom}$); RMN $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$, TMS): δ = 33.7 (s, C_3); 69.2 (m, C_2); 114–137 (m, C_{arom}), 153.0 (s, C_1); RMN ^{19}F ($CDCl_3$, $CFCl_3$): δ = −81.1 (t, 3F, CF_3); −120.7 (m, 2F, $CF_{2(1)}$, J_{FF} = 289.0 Hz); −121.9 (m, 2F, $CF_{2(2)}$); −123.6 (m, 2F, $CF_{2(3)}$); −124.9 (m, 2F, $CF_{2(4)}$); −126.1 (m, 2F, $CF_{2(5)}$); HRMS: M^+ calculée 591.0537, trouvée 591.0559.

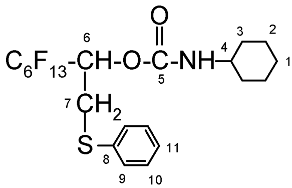
N-Phénylcarbamate de 1-Heptadécafluorooctyl-2-thiophényléthyle (2b)



P. F.: 102–103°C; IR ($CHCl_3$), υ(cm^{-1}): 3351 (NH); 1778 (C=O); 1300–1100 (CF); RMN ^1H ($CDCl_3$, TMS): δ = 3.21 (syst AB, J_{AB} = 14.0 Hz, $^3J_{AX}$ = 10.2 Hz, $^3J_{BX}$ = 4.4 Hz, 2H, —SCH_2—); 5.58 (m, 1H, —CH—O—); 6.47 (s, 1H, —NH); 7.21 (m, $10H_{arom}$); RMN ^{13}C ($CDCl_3$, TMS): δ = 33.7

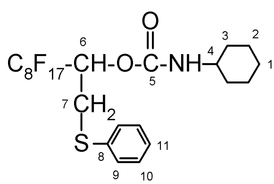
(s, C_3); 69.3 (m, C_2); 115.0–137.2 (m, C_{arom}); 151.1 (s, C_1); RMN ^{19}F ($CDCl_3$, $CFCl_3$): $\delta = -81.6$ (t, 3F, CF_3), -119.2 (m, 2F, $CF_{2(1)}$, $J_{FF} = 285.0$ Hz); -122.2 (m, 2F, $CF_{2(2)}$); -122.6 (m, 6F, $CF_{2(3-5)}$); -123.5 (m, 2F, $CF_{2(6)}$), -127.6 (m, 2F, $CF_{2(7)}$). HRMS: M^+ calculée 691.0473, trouvée 691.0450.

N-Cyclohexylcarbamate de 1-Tridécafluorooctyl-2-thiophényléthyle (2c)



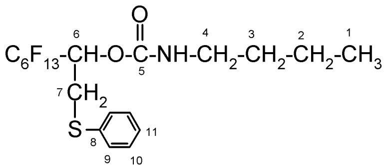
P. F.: 97–98°C; IR ($CHCl_3$), υ(cm^{-1}): 3374 (NH); 1760 (C=O); 1300–1100 (CF); RMN ^1H ($CDCl_3$, TMS): δ 1.05–1.83 (m, 10H, $-(CH_2)_5$); 3.12 (syst AB, $J_{AB} = 14.0$ Hz, $^3J_{AX} = 10.5$ Hz, $^3J_{BX} = 4.9$ Hz, 2H, $-SCH_2-$); 3.4 (m, 1H, $-N-CH-$); 4.62 (d, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, 1H, $-NH$); 5.48 (m, 1H, $-CH-O$); 7.26 (m, $5H_{arom}$); RMN ^{13}C ($CDCl_3$, TMS): $\delta = 24.5$ (s, C_1); 25.6 (s, C_2); 29.9 (s, C_3); 33.4 (s, C_7); 50.5 (s, C_4); 68.5 (m, C_6); 127.2 (s, C_{11}); 128.9 (s, C_{10}); 131.8 (s, C_9); 134.8 (s, C_8); 153.6 (s, C_5); RMN ^{19}F ($CDCl_3$, $CFCl_3$): $\delta = -81.7$ (t, 3F, CF_3); -120.7 (m, 2F, $CF_{2(1)}$, $J_{FF} = 284.0$ Hz); -122.0 (m, 2F, $CF_{2(2)}$); -123.6 (m, 2F, $CF_{2(3)}$); -124.9 (m, 2F, $CF_{2(4)}$); -126.8 (m, 2F, $CF_{2(5)}$). HRMS: M^+ calculée 597.1007, trouvée 597.1029.

N-Cyclohexylcarbamate de 1-Heptadécafluorooctyl-2-thiophényléthyle (2d)



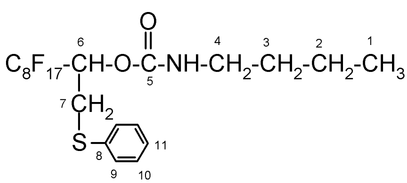
P. F.: 106–107°C; IR ($CHCl_3$), υ(cm^{-1}): 3374 (NH); 1762 (C=O); 1300–1100 (CF); RMN ^1H ($CDCl_3$, TMS)): $\delta = 1.00$–1.82 (m, 10H, $-(CH_2)_5$); 3.12 (syst AB, $J_{AB} = 14.0$ Hz, $^3J_{AX} = 10.5$ Hz, $^3J_{BX} = 4.8$ Hz, 2H, $-SCH_2-$); 3.37 (m, 1H, $-N-CH-$); 4.59 (d, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, 1H, $-NH$); 5.47 (m, 1H, $-CH-O$); 7.23 (m, $5H_{arom}$); RMN ^{13}C ($CDCl_3$, TMS): $\delta = 24.5$ (s, C_1); 25.3 (s, C_2); 29.6 (s, C_3); 33.4 (s, C_7); 50.2 (s, C_4); 68.5 (m, C_6); 127.3 (s, C_{11}); 129.0 (s, C_{10}); 131.2 (s, C_9); 134.4 (s, C_8); 153.0 (s, C_5); RMN ^{19}F ($CDCl_3$, $CFCl_3$): $\delta = -82.0$ (t, 3F, CF_3); -121.7 (m, 2F, $CF_{2(1)}$, J_{FF} = 286.0 Hz); −122.8 (m, 8F, $CF_{2(2-5)}$); −123.7 (m, 2F, $CF_{2(6)}$); −127.1 (m, 2F, $CF_{2(7)}$). HRMS: M^+ calculée 697.0943 , trouvée 697.0967.

N-n-Butylcarbamate de 1-Tridécafluorooctyl-2-thiophényléthyle (2e)



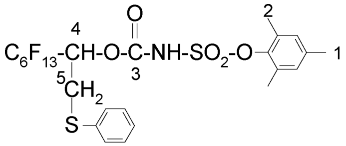
P. F.: 95–96°C; IR ($CHCl_3$), υ (cm^{-1}): 3365 (NH); 1763 (C=O); 1300–1100 (CF); RMN ^1H ($CDCl_3$, TMS): δ = 0.85 (t, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 3H, CH_3); 1.20 (m, 2H, $-CH_2$); 1.32 (m, 2H, $-CH_2$); 3.17 (m, 4H, $-NCH_2-$ et $-SCH_2-$); 4.65 (s, 1H, –NH); 5.53 (m, 1H, –CH–O); 7.20 (m, 5H); RMN ^{13}C ($CDCl_3$, TMS): δ = 13.5 (s, C_1); 20.2 (s, C_2); 31.2 (s, C_3); 33.0 (s, C_7); 39.6 (s, C_4); 69.4 (m, C_6); 128.0 (s, C_{11}); 130.1 (s, C_{10}); 132.5 (s, C_9); 135.1 (s, C_8); 157.0 (s, C_5); RMN ^{19}F ($CDCl_3$, $CFCl_3$): δ = −81,4 (t, 3F, CF_3); −119.7 (m, J_{FF} = 285.0 Hz, 2F, $CF_{2(1)}$); −122.8 (m, 2F, $CF_{2(2)}$); −123.6 (m, 2F, $CF_{2(3)}$); −124.3 (m, 2F, $CF_{2(4)}$); −126.2 (m, 2F, $CF_{2(5)}$); HRMS: M^+ calculée 571.0850, trouvée 571.0879.

N-n-Butylcarbamate de 1-Heptadécafluorooctyl-2-thiophényléthyle (2f)



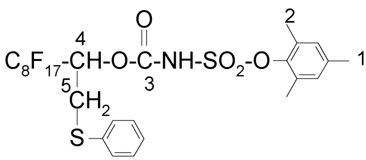
P. F.: 100–101°C; IR ($CHCl_3$), υ(cm^{-1}): 3370 (NH); 1771 (C=O); 1300–1100 (CF); RMN ^1H ($CDCl_3$, TMS): δ = 0.85 (t, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 3H, CH_3); 1.23 (m, 2H, $-CH_2$); 1.34 (m, 2H, $-CH_2$); 3.25 (m, 2H, $-NCH_2-$ et $-SCH_2-$); 4,65 (s, 1H, –NH); 5.60 (m, 1H, –CH–O); 7.25 (m, 5H); RMN ^{13}C ($CDCl_3$, TMS): δ = 13.6 (s, C_1); 20.0 (s, C_2); 31.0 (s, C_3); 33.5 (s, C_7); 41.4 (s, C_4); 68.8 (m, C_6); 127.4 (s, C_{11}); 129.1 (s, C_{10}); 131.5 (s, C_9); 133.7 (s, C_8); 154.0 (s, C_5); RMN ^{19}F ($CDCl_3$, $CFCl_3$): δ = −81.7 (t, 3F, CF_3); −118.7 (m, J_{FF} = 286.0 Hz, 2F, $CF_{2(1)}$); −122.5 (m, 8F, $CF_{2(2-5)}$); −123.6 (m, 2F, $CF_{2(6)}$); −127.0 (m, 2F, $CF_{2(7)}$). HRMS: M^+ calculée 671.0786, trouvée 647.0797.

N-(2,4,6)-Triméthylphénoxysulfonylcarbamate de 1-Tridécafluorooctyl-2-thiophényl-éthyle (2g)



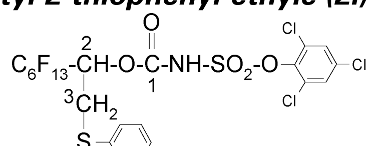
P. F.: 80–81°C; IR ($CHCl_3$), υ(cm^{-1}): 3374 (NH); 1763 (C=O); 1384 et 1171 (SO_2); 1300–1100 (CF); RMN ^1H ($CDCl_3$, TMS): $\delta = 2.20$ (s, 3H, CH_3); 2.35 (s, 6H, CH_3); 3.23 (syst AB, $J_{AB} = 13.9$ Hz, $^3J_{AX} = 10.5$ Hz, $^3J_{BX} = 4.8$Hz, 2H, $-SCH_2-$); 5.54 (m, 1H, —CH—O); 6.94 (s, 1H, —NH); 7.43 (m, $7H_{arom}$); RMN ^{13}C ($CDCl_3$, TMS): $\delta = 16.9$ (s, C_1); 20.6 (s, C_2); 33.5 (s, C_5); 71.1 (m, C_4); 127.7-137.2 (m, C_{arom}); 148.6 (s, C_3); RMN ^{19}F ($CDCl_3$, $CFCl_3$): $\delta = -81{,}6$ (t, 3F, CF_3); -120.4 (m, $J_{FF} = 286.0$ Hz, 2F, $CF_{2(1)}$); -123.1 (m, 2F, $CF_{2(2)}$); -123.6 (m, 2F, $CF_{2(3)}$); -124.5 (m, 2F, $CF_{2(4)}$); -126.1 (m, 2F, $CF_{2(5)}$). HRMS: M^+ calculée 713.0575, trouvée 713.0596.

N-(2,4,6)-Triméthylphénoxysulfonylcarbamate de 1-Heptadécafluorooctyl-2-thiophényl-éthyle (2h)



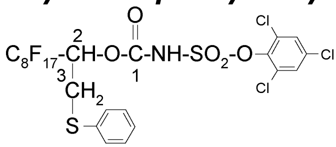
P. F.: 89–90°C; IR ($CHCl_3$), υ(cm^{-1}): 3362 (NH); 1779 (C=O); 1376 et 1141 (SO_2); 1300–1100 (CF); RMN ^1H: ($CDCl_3$, TMS): $\delta = 2.22$ (s, 3H, CH_3); 2.35 (s, 6H, CH_3); 3.28 (syst AB, $J_{AB} = 13.8$ Hz, $^3J_{AX} = 10.5$ Hz, $^3J_{BX} = 4.6$ Hz, 2H, $-SCH_2-$); 5.53 (m, 1H, —CH—O); 6.9 (s, 1H, NH); 7.4 (m, $7H_{arom}$); RMN ^{13}C ($CDCl_3$, TMS): $\delta = 17.0$ (s, C_1); 20.7 (s, C_2); 33.6 (s, C_5); 71.1 (m, C_4); 127.6–137.3 (m, C_{arom}); 148.2 (s, C_3); RMN ^{19}F ($CDCl_3$, $CFCl_3$): $\delta = -81.6$ (t, 3F, CF_3); -120.7 (m, $J_{FF} = 286.0$ Hz, 2F, $CF_{2(1)}$); -122.1 (m, 2F, $CF_{2(2)}$); -122.6 (m, 6F, $CF_{2(3-5)}$); -123.5 (m, 2F, $CF_{2(6)}$); -126.9 (m, 2F, $CF_{2(7)}$). HRMS: M^+ calculée 813.0511, trouvée 813.0538.

N-(2,4,6)-Trichlorophénoxysulfonylcarbamate de 1-Tridécafluorooctyl-2-thiophényl-éthyle (2i)



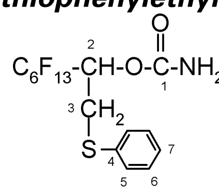
P. F.: 110–111°C; IR ($CHCl_3$), $\upsilon(cm^{-1})$: 3374 (NH); 1763 (C=O); 1384 et 1173 (SO_2); 1300–1100 (CF); RMN ^1H ($CDCl_3$, TMS): $\delta = 3.25$ (syst AB, $J_{AB} = 14.0$ Hz, $^3J_{AX} = 10.5$ Hz,$^3J_{BX} = 4.6$ Hz, 2H, $-SCH_2-$); 5.42 (m, 1H, –CH–O); 7.27 (m, $7H_{arom}$); 8.21 (s, 1H, –NH); RMN ^{13}C ($CDCl_3$, TMS): $\delta = 33.6$ (s, C_3); 71.4 (m, C_2); 128.2-148.1 (m, C_{arom}); 156.2 (s, C_1); RMN ^{19}F ($CDCl_3$, $CFCl_3$): $\delta = -81.2$ (t, 3F, CF_3); −120.4 (m, $J_{FF} = 285.0$ Hz, 2F, $CF_{2(1)}$); −122.3 (m, 2F, $CF_{2(2)}$); −123.1 (m, 2F, $CF_{2(3)}$); −123.8 (m, 2F, $CF_{2(4)}$); −127.2 (m, 2F, $CF_{2(5)}$). HRMS: M^+ calculée772.8936, trouvée 772.8967.

N-(2,4,6)-Trichlorophénoxysulfonylcarbamate de 1-Heptadécafluorooctyl-2-thiophényl-ethyle (2j)



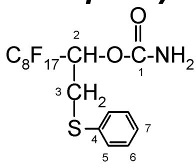
P. F: 119–120°C; IR ($CHCl_3$), $\upsilon(cm^{-1})$: 3364 (NH); 1777 (C=O); 1402 et 1172 (SO_2); 1300–1100 (CF); RMN ^1H ($CDCl_3$, TMS): $\delta = 3.20$ (syst AB, $J_{AB} = 14.0$ Hz, $^3J_{AX} = 10.5$ Hz,$^3J_{BX} = 4.6$ Hz, 2H, $-SCH_2-$); 5.45 (m, 1H, –CH–O); 7.3 (m, $7H_{arom}$); 8.15 (s, 1H, –NH); RMN ^{13}C ($CDCl_3$, TMS): $\delta = 33.6$ (s, C_3); 71.4 (m, C_2); 128.3–142.3 (m, C_{arom}); 156.3 (s, C_1); RMN ^{19}F ($CDCl_3$, $CFCl_3$): $\delta = -81.6$ (t, 3F, CF_3); −120.7 (m, $J_{FF} = 286.0$ Hz, 2F, $CF_{2(1)}$); −122.0 (m, 2F, $CF_{2(2)}$); −122.6 (m, 6F, $CF_{2(3-5)}$); −123.5 (m, 2F, $CF_{2(6)}$); −126.9 (m, 2F, $CF_{2(7)}$). HRMS: M^+ calculée 872.8872, trouvée 872.8897.

1-Tridécafluorooctyl-2-thiophényléthylcarbamate (2k)



P. F.: 127–128°C; IR ($CHCl_3$), $\upsilon(cm^{-1})$: 3457 et 3353 (NH_2); 1778 (C=O); 1300–1100 (CF); RMN ^1H ($CDCl_3$, TMS): $\delta = 3.25$ (syst AB, $J_{AB} = 14.5$ Hz, $^3J_{AX} = 10.0$ Hz,$^3J_{BX} = 4.5$ Hz, 2H, $-SCH_2-$); 4.77 (s, 2H, $-NH_2$); 5.46 (m, 1H, –CH–O); 7.30 (m, $5H_{arom}$); RMN ^{13}C ($CDCl_3$, TMS): $\delta = 33.5$ (s, C_3); 69.2 (m, C_2); 127.6 (m, C_7); 129.6 (s, C_6); 131.3 (s, C_5); 134.3 (s, C_4); 154.5 (s, C_1); RMN ^{19}F ($CDCl_3$,$CFCl_3$): $\delta = -81.3$ (t, 3F, CF_3); −120.7 (m, $J_{FF} = 293.0$ Hz, 2F, $CF_{2(1)}$); −123.4 (m, 2F, $CF_{2(2)}$); −124.5 (m, 2F, $CF_{2(3)}$); −124.9 (m, 2F, $CF_{2(4)}$); −127.1 (m, 2F, $CF_{2(5)}$). HRMS: M^+ calculée 515.0224, trouvée 515.0251.

1-Heptadécafluorooctyl-2-thiophényléthylcarbamate (2l)



P. F.: 144–145°C; IR ($CHCl_3$), υ(cm^{-1}): 3455 et 3354 (NH_2); 1778 (C=O); 1300–1100 (CF); RMN ^{1}H ($CDCl_3$, TMS): $\delta = 3.22$ (syst AB, $J_{AB} = 14.5$ Hz, $^3J_{AX} = 10.0$ Hz,$^3J_{BX} = 4.5$ Hz, 2H, —SCH_2—); 4.85 (s, 2H, -NH_2); 5.51 (m, 1H, —CH—O); 7.30 (m, $5H_{arom}$); RMN ^{13}C ($CDCl_3$, TMS): $\delta = 33.5$ (s, C_3); 69,2 (m, C_2); 127.6 (s, C_7); 129.6 (s, C_6); 131.4 (s, C_5); 134.2 (s, C_4); 154.4 (s, C_1); RMN ^{19}F ($CDCl_3$, $CFCl_3$): $\delta = -81.6$ (t, 3F, CF_3); -119.7 (m, $J_{FF} = 298.0$ Hz, 2F, $CF_{2(1)}$); -122.6 (m, 8F, $CF_{2(2-5)}$); -123.7 (m, 2F, $CF_{2(6)}$); -126.9 (m, 2F, $CF_{2(7)}$). HRMS: M^+ calculée 615.0160, trouvée 615.0186.

REFERENCES

[1] T. Suzuki, K. Yaguchi, T. Suga, and Y. Nagakawa, *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, **3,** 167 (1997).
[2] Y. Nakagawa, K. Nakajima, and T. Suzuki, *Toxicology*, **200,** 123 (2004).
[3] Y. Wang, L. Li, Z. Tian, W.Jiang, and J. W. Larrick, *Bioorg. Med. Chem.*, **14,** 7854 (2006).
[4] A. Battaglia, E. Baldelli, E. Bombardelli, G. Carenzi, G. Fontana, M. L. Gelmi, A. Guerrini, and D. Pocar, *Tetrahedron*, **61,** 7727 (2005).
[5] M. P. Hay, W. R. Wilson, and W. A. Denny, *Tetrahedron*, **56,** 645 (2000).
[6] A. Gopalsamy, H. Yang, J. W. Ellingboe, H. R. Tsou, N. Zhang, E. Honores, D. Powell, M. Miranda, J. P. Mcginnis, and S. K. Rabindran, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **15,** 1591 (2005).
[7] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, and P. Wothers, *Chimie Organique* (Editions de Boeck, Paris, 2003), Chap. 53, pp. 1482–1483.
[8] M. Béji, H. Sbihi, A. Baklouti, and A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, **99,** 17 (1999).
[9] M. El Kateb, M. Béji, and A. Baklouti, *J. Fluorine Chem.*, **81,** 139 (1997).
[10] H. Sbihi, M. Béji, and A. Baklouti, *J. Fluorine Chem.*, **105,** 103 (2000).
[11] M. El Kateb, M. Béji, and A. Baklouti, *J. Fluorine Chem.*, **94,** 119 (1999).
[12] H. Sbihi, M. Béji, and A. Baklouti, *J. Fluorine Chem.*, **115,** 161 (2002).
[13] H. Rmedi, M. Béji, and A. Baklouti, *J. Soc. Chim. Tunisie,* **7,** 37 (2005).
[14] M. Hedayatullah and M. Béji, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **97,** 219 (1988).
[15] M. Béji, Thèse d'Université Paris VII (1987).
[16] G. Lohaus, *Chem. Ber.*, **105,** 2791 (1972).
[17] M. Hedayatullah and J. F. Bault, *C.R. Acad. Sci.*, **C285,** 153 (1987).
[18] C. Coudures, R. Pastor, S. Szonyi, and A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, **24,** 105 (1984).