

Received: February 25, 1990; accepted: May 15, 1991

SYNTHESE DES ISOTHIOCYANATES DE 2-F-ALKYL ETHYLE A LONGUE CHAINE

E.BOLLENS, F.SZÖNYI et A.CAMBON

Laboratoire de Chimie Organique du Fluor, Université de Nice-Sophia Antipolis, Parc Valrose, 06034 Nice Cedex (France)

RESUME

Les iodures de 2-F-alkyl éthyle sont l'une des matières premières les plus utilisées dans le domaine de la chimie organique du fluor. Dans ce travail, nous reportons la synthèse de nouveaux intermédiaires issus indirectement de ces iodures $R_F C_2 H_4 I$: Les isothiocyanates de 2-F-alkyl éthyle.

Deux voies de synthèse ont été développées à partir des azotures et des amines de 2-F-alkyl éthyle.

SUMMARY

2-F-alkyl ethyl iodides are one of the most important starting materials in the field of organic fluorine chemistry. In this paper, we have reported the synthesis of 2-F-alkyl ethyl isothiocyanates, which are new intermediates coming directly from these iodides $R_F C_2 H_4 I$.

Two synthetic routes have been tried using 2-F-alkyl ethyl azides and amines.

ETAT DE LA QUESTION

Les iodures de 2-F-alkyl éthyle $R_F C_2 H_4 I$ [1-8] sont avec les iodures de F-alkyle $R_F I$ [9-28], les fluorures de F-acides sulfoniques $R_F SO_2 F$ et carboxyliques $R_F COF$ [29-36], les principales matières premières de la chimie organique des dérivés F-alkylés à longue chaîne. Les réactions de fonctionnalisation des iodures $R_F C_2 H_4 I$ ont conduit à de nombreux composés, notamment :

- les 2-F-alkyl éthanethiols [37-39]
- les 2-F-alkyl éthanols [40]
- les azotures de 2-F-alkyléthyle [41]

- les 2-F-alkyl éthyl amines [41-43]
- les 2-F-alkyl éthyl thiocyanates [39,44,45]
- les 2-F-alkyléthane nitriles [46]
- les acides 3-F-alkyl propanoïques [47,48]
- les acides 2-F-alkyl éthane sulfoniques [1,5,49-51]
- les nitro 2-F-alkyl éthane [52]
- les iodures de 2-F-alkyl éthyl triphényl phosphonium [53,54]
- les oxydes de 2-F-alkyl éthyldiméthylphosphine [55]

Ces intermédiaires sont connus, pour la plupart, depuis plusieurs années et ont donné lieu à de nombreux développements.

Dans le but de mettre au point la synthèse d'un nouvel intermédiaire de synthèse issu de $R_F C_2 H_4 I$, susceptible de conduire à de nouveaux tensioactifs F-alkylés, nous avons choisi de nous intéresser aux isothiocyanates de 2-F-alkyl éthyle, de formule $R_F C_2 H_4 NCS$. En effet, les isothiocyanates sont des composés qui présentent un grand intérêt du point de vue de leur réactivité [56,57].

De nombreuses méthodes de synthèse d'isothiocyanates sont décrites dans la littérature, essentiellement en série hydrocarbonée [56]*.

Cependant, seules quelques techniques sont transposables en série F-alkylée car les matières premières nécessaires ne sont pas disponibles. Il s'agit essentiellement des réactions suivantes :

Isomérisation des thiocyanates

De nombreux thiocyanates s'isomérisent facilement et conduisent aux isothiocyanates correspondants [56]. Toutefois, dans le cas des dérivés aliphatiques, le rendement de cette isomérisation diminue fortement lorsque le nombre d'atomes de carbone de la chaîne hydrocarbonée augmente (accroissement de l'encombrement stérique [59]). Ainsi le thiocyanate de méthyle s'isomérisise rapidement et quantitativement lorsqu'il est chauffé à 180°C dans un tube scellé [60]; à l'opposé dans le cas du thiocyanate de butyle, l'isomérisation s'effectue avec un rendement inférieur à 5% [56]. Il est intéressant de noter que la nature du solvant et l'utilisation de catalyseurs métalliques tels que CdI_2 [61,62], $ZnCl_2$ [63,64] peut parfois influencer de façon importante sur le rendement de l'isomérisation.

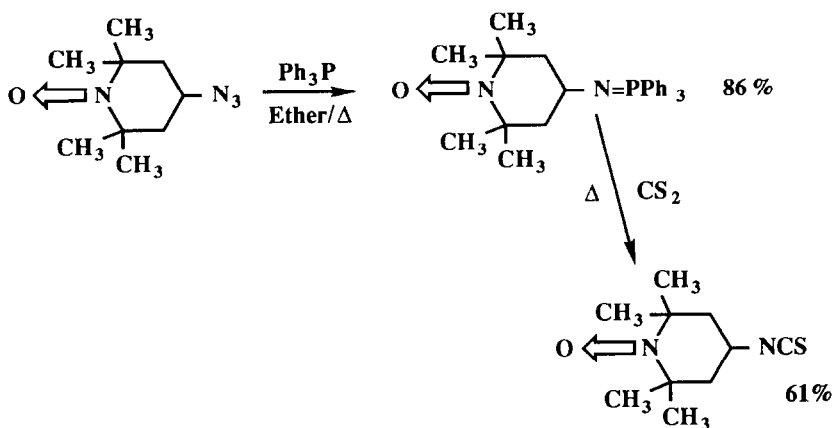
* En série fluorée, les seuls exemples décrits concernent des produits trifluorométhylés [58].

Réaction du thiophosgène avec les amines primaires

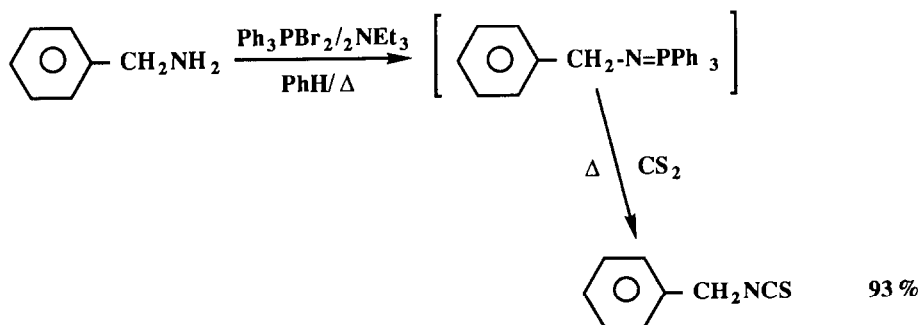
Les amines primaires réagissent facilement avec le thiophosgène (Cl_2CS) pour donner les isothiocyanates [65-67]. Dans tous les cas, les rendements sont supérieurs à 80%.

Action du sulfure de carbone sur des iminophosphoranes non stabilisés par conjugaison

Les iminophosphoranes non stabilisés par conjugaison sont obtenus essentiellement par réaction de la triphénylphosphine avec les azotures organiques [68-74], ou bien par réaction des amines primaires avec le complexe Ph_3PBr_2 [68,75]. Selon les cas, ces iminophosphoranes sont isolables [74] ou bien doivent réagir in situ de façon à éviter leur hydrolyse :



Ici, l'imino-phosphorane est isolé et recristallisé [74]. Dans l'exemple suivant, par contre, il réagit in situ [75] :



Il est intéressant de noter que les phosphites ($(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$; $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$) réagissent également avec les azotures organiques et conduisent à des iminotrialkoxyphosphoranes, qui par réaction avec le sulfure de carbone, peuvent également conduire aux isothiocyanates correspondants [76].

Décomposition d'acides dithiocarbamiques ou de leurs sels

Les sels de dithiocarbamates sont préparés par action du sulfure de carbone sur une amine primaire en présence d'une base (NaOH, KOH, NH_4OH , amine) [56] :

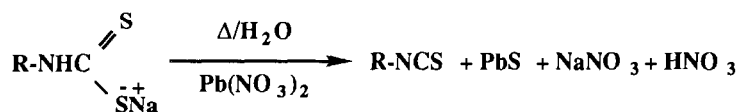


R = alkyl, aryl, alkylaryl.

Ils peuvent conduire aux isothiocyanates par décomposition à l'aide de différents réactifs:

Décomposition par des sels de métaux lourds

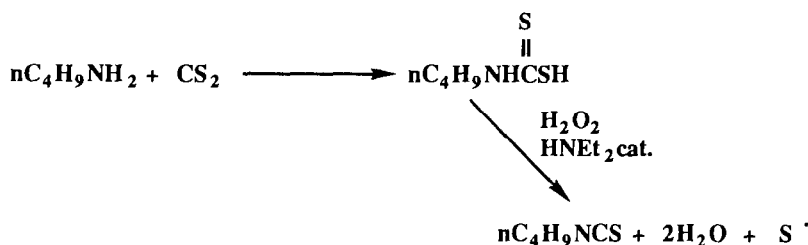
Les sels les plus utilisés sont les sels mercuriques [77,78], le nitrate de plomb [79,81], le sulfate de cuivre [77] et le chlorure ferrique [56] :



R = aryl

Décomposition par l'eau oxygénée

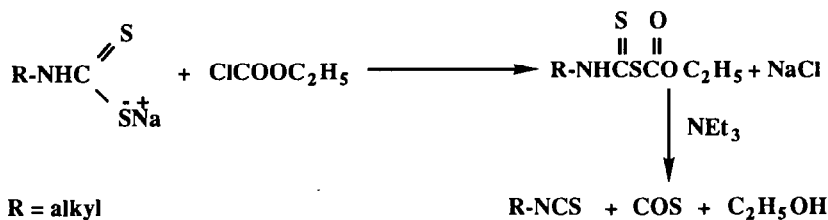
Cette méthode n'est applicable que dans le cas des amines primaires aliphatiques et a lieu en présence de quantités catalytiques de diéthylamine [82] :



Décomposition par les dérivés chlorés organiques

Quatre réactifs sont décrits dans la littérature, il s'agit du phosgène [83], du chloroformiate de méthyle ou d'éthyle [84-89], de l'hypochlorite de sodium [90,91] et du chlorure de phosphoryle [92].

Dans le cas des isothiocyanates aliphatiques, les meilleurs rendements sont obtenus avec le chloroformiate de méthyle ou d'éthyle. La réaction se fait par l'intermédiaire d'un carbométhoxy ou carboéthoxy dithiocarbamate instable qui se décompose de façon à donner l'isothiocyanate :



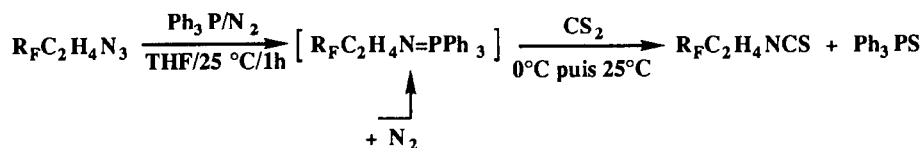
RESULTATS ET DISCUSSIONS

Toutes les méthodes de synthèse que nous venons de décrire sont susceptibles d'être utilisées. Toutefois, la réaction d'isomérisation des thiocyanates a été écartée. En effet, malgré l'emploi de différents catalyseurs, l'encombrement stérique créé par la longue chaîne carbonée (six carbones au minimum dans le cas de $\text{C}_4\text{F}_9\text{C}_2\text{H}_4\text{SCN}$) est beaucoup trop important pour permettre l'isomérisation. De plus certaines méthodes nécessitant l'emploi de réactifs hautement toxiques (sels métalliques ou thiophosgène), sont difficilement envisageables en vue d'une transposition au stade industriel (ce qui est notre objectif).

Compte tenu de ces remarques, deux réactions nécessitant des produits de départ différents ont retenu notre attention : les azotures de 2-F-alkyl éthyle et les 2-F-alkyl éthylamines.

Utilisation des azotures de 2-F-alkyl éthyle

Nous avons utilisé le sulfure de carbone que nous avons fait réagir sur les iminophosphoranes non stabilisés par conjugaison, obtenus par condensation de la triphénylphosphine sur les azotures de 2-F-alkyl éthyle :



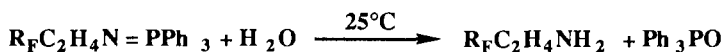
Les isothiocyanates de 2-F-alkyl éthyle ainsi obtenus sont rassemblés dans le Tableau I :

TABLEAU I

Rendements et points d'ébullition des isothiocyanates de 2-F-alkyl éthyle obtenus à partir des azotures $R_F C_2 H_4 N_3$

N°	R_F	R^{dt} (%)	Eb(°C/mmHg)
1	$C_4 F_9$	69	48/30
2	$C_6 F_{13}$	70	87-91/20
3	$C_8 F_{17}$	73	113-115/30

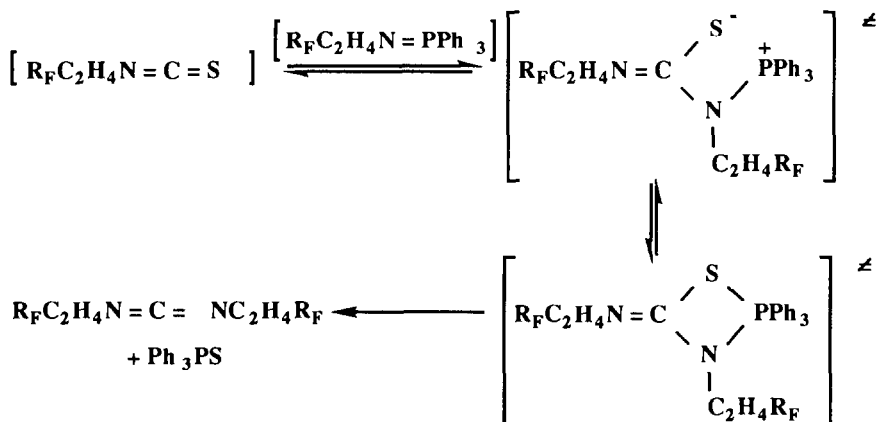
La réaction est effectuée dans le THF anhydre et sous atmosphère inerte (N_2) afin de ne pas hydrolyser l'iminophosphorane intermédiaire. En effet, en présence d'air et donc d'eau atmosphérique, il s'hydrolyse et conduit à l'amine correspondante, selon :



Par ailleurs, cette réaction d'hydrolyse est une des méthodes de synthèse des 2-F-alkyl éthylamines mises au point au laboratoire [41].

Bien que les isothiocyanates de 2-F-alkyl éthyle soient obtenus avec de bons rendements, un produit secondaire représentant environ 15% du mélange brut est présent en fin de réaction. Ce composé a été identifié comme étant le carbodiimide symétrique correspondant : $R_F C_2 H_4 N = C = NC_2 H_4 R_F$ [58,93].

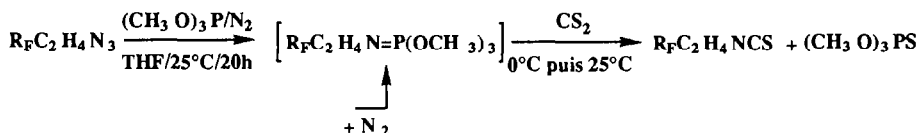
Pour rendre compte de la formation de ce produit dans le milieu réactionnel, nous avons envisagé un mécanisme inspiré des travaux de F.KÜRZER et K.DOORAGHI-ZADER [94]. Il s'agit de la condensation d'isothiocyanate de 2-F-alkyl éthyle formée précédemment :



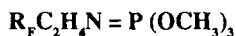
Remarque

Bien que cette réaction soit satisfaisante à de nombreux égards (facilité d'accès des produits de départ, simplicité de mise en oeuvre, rendements élevés), nous avons cherché à diminuer le prix de revient du procédé en utilisant un phosphite [76] à la place de la triphényl phosphine dont le coût est plus élevé.

La réaction est alors la suivante :



L'intermédiaire réactionnel est ici un iminotriméthoxyphosphorane :



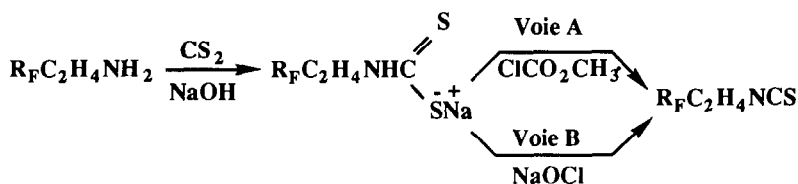
Sa vitesse de formation est beaucoup plus lente que celle de l'imino-phosphorane classique décrit précédemment. En effet, la réaction avec Ph_3P est exothermique et dure une heure alors que dans le cas de $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$, elle est athermique et dure vingt heures. Cet intermédiaire est également moins réactif puisque la réaction d'addition du CS_2 nécessite vingt quatre heures au lieu de deux heures dans le cas de $\text{R}_\text{F}\text{C}_2\text{H}_4\text{N}=\text{PPh}_3$. Seul $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{NCS}$ a été synthétisé par cette méthode. Il est obtenu avec un rendement de 55% (Eb = 89-91°C/20mmHg). Ce rendement moyen s'explique aisément. En effet, parallèlement à l'isothiocyanate, il se forme dans le milieu, le sulfure de triméthylphosphite ($(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PS}$) qui est un liquide très difficile à séparer de $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{NCS}$ par distillation. Ce problème n'existait pas avec Ph_3PS puisque ce produit est un solide qui peut facilement être éliminé par filtration.

Utilisation des 2-F-alkyl éthylamines

Dans le but d'éviter la formation de carbodiimide dans le milieu réactionnel, nous avons synthétisé les isothiocyanates de 2-F-alkyl éthyle à partir des 2-F-alkyl éthylamines, par l'intermédiaire des dithiocarbamates de sodium correspondants (ceux-ci ne sont pas isolés). En effet, parmi les nombreux travaux concernant ce type de réaction en série hydrocarbonée, aucun article n'indique la présence de carbodiimides, même à l'état de traces [56,77-92].

Les deux agents de décomposition des dithiocarbamates qui nous ont donné les meilleurs rendements * sont le chloroformiate de méthyle (Voie A) et l'hypochlorite de sodium (Voie B):

* Nous avons par ailleurs testé l'eau oxygénée.



Aucun des différents essais réalisés n'a révélé la présence de N,N'-di (2-F-alkyl éthyl) carbodiimide $\text{R}_F\text{C}_2\text{H}_4\text{N}=\text{C}=\text{NC}_2\text{H}_4\text{R}_F$. Ces deux voies nous ont permis d'atteindre les produits indiqués dans le Tableau II.

TABLEAU II

Rendements et points d'ébullition des isothiocyanates de 2-F-alkyl éthyle obtenus à partir des amines $\text{R}_F\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$.

N°	R_F	R^{dt} (%)		Eb(°C/mmHg)
		Voie A	Voie B	
1	C_4F_9	65	56	48/30
2	C_6F_{13}	76	60	90-91/20
3	C_8F_{17}	50	69	113-115/30

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres R.M.N. ^1H et ^{19}F ont été enregistrés sur un appareil Bruker Spectrospin WH-90DS ($^1\text{H}=80\text{MHz}$, $^{19}\text{F}=84,67\text{MHz}$), les spectres I.R. sur un spectromètre Leitz-Wetzlar, modèle TTTG. Les spectres de masse ont été effectués sur un appareil Nermag-Ribermag R10-10B couplé à la chromatographie en phase gazeuse. Les analyses élémentaires ont été réalisées par les laboratoires d'analyse du CNRS. La pureté des produits a été contrôlée sur C.P.V. Girdel (série 3000), colonne remplie OV1 (XE60, 60/80, 3m-température injecteur = température détecteur = 250°C).

Synthèse des isothiocyanates de 2-F-alkyl éthyle à partir des azotures correspondants

- Utilisation de la triphénylphosphine (Composés 1 à 3)

Dans un réacteur placé sous atmosphère d'azote, équipé d'un agitateur magnétique et d'une ampoule à brome contenant 0,02 mole de triphénylphosphine en solution dans 26ml de tétrahydrofurane anhydre, on introduit une quantité de 0,02 mole d'azoture de 2-F-alkyl éthyle.

La solution de triphénylphosphine est ajoutée goutte à goutte à température ambiante. Après une heure d'agitation, 15g de sulfure de carbone CS_2 sont ajoutés goutte à goutte à 0°C . Lorsque l'addition est terminée, le bain de glace est retiré et l'agitation maintenue pendant deux heures. Le tétrahydrofurane et le sulfure de carbone en excès sont alors évaporés sous vide et le résidu repris à l'éther de pétrole puis filtré. Le solvant est évaporé sous vide et les isothiocyanates de 2-F-alkyl éthyle sont obtenus par distillation sous pression réduite avec des rendements voisins de 70% (Cf. Tableau I).

- Utilisation du triméthylphosphite (Composé 2)

Dans un réacteur placé sous atmosphère d'azote, équipé d'un agitateur magnétique et d'une ampoule à brome contenant 0,02 mole de triméthylphosphite en solution dans 26ml de tétrahydrofurane anhydre, on introduit 0,02 mole d'azoture de 2-F-hexyl éthyle. La solution de phosphite est ajoutée à température ambiante. Après 20 heures d'agitation, 15g de sulfure de carbone CS_2 sont ajoutés goutte à goutte, toujours à température ambiante. Lorsque l'addition est terminée, l'agitation est maintenue pendant 24 heures. Le tétrahydrofurane et le sulfure de carbone en excès sont évaporés sous vide. L'isothiocyanate de 2-F-hexyl éthyle est ainsi obtenu après distillation sous pression réduite avec un rendement de 55% ($E_b^\circ\text{C} = 87-91^\circ\text{C}/20\text{mmHg}$).

Synthèse des isothiocyanates de 2-F-alkyl éthyle à partir des amines correspondantes (Composés 1 à 3)

Dans un ballon surmonté d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant, et équipé d'une agitation magnétique, on introduit une solution de 0,66g de soude dans 3,6ml d'eau. On rajoute alors 1,258g de sulfure de carbone. Une quantité de 0,0165 mole de 2-F-alkyl éthyl amine est ensuite additionnée par l'ampoule à brome. Le mélange réactionnel se colore en orange et devient pâteux. Une petite quantité d'eau (2 à 3ml) est ajoutée et l'ensemble est maintenu sous agitation 2 heures à température ambiante puis 15 minutes à 90°C .

Voie A

Le mélange réactionnel est refroidi à 40°C et on additionne lentement 0,0165 mole de chloroformiate de méthyle. L'agitation est alors maintenue une heure à température ambiante. Le milieu est extrait à l'éther, puis la phase organique séchée sur sulfate de sodium. Après filtration, le solvant est évaporé et l'isothiocyanate $\text{R}_f\text{C}_2\text{H}_4\text{NCS}$ est distillé sous pression réduite. Les rendements sont voisins de 70%. (Cf. Tableau II).

Voie B

Le mélange réactionnel est refroidi à 0°C ; on obtient alors une solution jaune. Après l'adjonction de 16ml d'eau et 10ml de dichlorométhane, une solution de 33ml de NaOCl à 15%

dans laquelle on a dissous 2,65g de NaOH est additionnée lentement. Le mélange devient alors laiteux. Après une heure d'agitation, on extrait au FORANE 113 ($\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$) puis cette phase organique est séchée sur sulfate de sodium. Après filtration, le solvant est évaporé et l'isothiocyanate $\text{R}_f\text{C}_2\text{H}_4\text{NCS}$ est distillé sous pression réduite. Les rendements sont voisins de 60% (Cf. Tableau II).

$\text{C}_4\text{F}_9\text{C}_2\text{H}_4\text{NCS}$: Isothiocyanate de 2-F-butyl éthyle

Analyse élémentaire :

%mes (cal) : C 27,61(27,54); H 1,33(1,31); F 56,00(56,06); N 4,54(4,59); S 10,49 (10,50).

Spectrométrie de masse :

(70eV) $m/z(\%)$: 305 (M^+ ,29); 93(63,5); 72(100).

Infra-Rouge :

Film KBr, cm^{-1} : $\nu_{\text{C-F}}$ =1350-1050; ν_{NCS} =2075.

R.M.N. ^1H :

(CDCl_3 , TMS int.) δppm : 3,86 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{NCS}$); 2,51 (Tt, 2H, $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$); $^3J_{\text{H-F}}$ = 5,6Hz; $^3J_{\text{H-F}}$ =13,5Hz.

R.M.N. ^{19}F :

(CDCl_3 , CFCl_3 int.) δppm : -115,0 (m, 2F, $\text{CF}_{2\alpha}$); -125,0 (m, 2F, $\text{CF}_{2\beta}$); -126,6 (m, 2F, $\text{CF}_{2\omega}$); -81,6 (s, 3F, CF_3).

$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{NCS}$: Isothiocyanate de 2-F-hexyl éthyle

Analyse élémentaire :

%mes (cal) : C 26,55(26,67); H 1,11(0,99); F 60,97(60,98); N 3,50(3,45); S 7,86 (7,90).

Spectrométrie de masse :

(70eV) $m/z(\%)$: 405 (M^+ ,87); 72(99); 59(100).

Infra-Rouge :

Film KBr, cm^{-1} : $\nu_{\text{C-F}}$ =1350-1050; ν_{NCS} =2075.

R.M.N. ^1H :

(CDCl_3 , TMS int.) δppm : 3,86 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{NCS}$); 2,51 (Tt, 2H, $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$); $^3J_{\text{H-H}}$ = 5,6Hz; $^3J_{\text{H-F}}$ =13,5Hz.

R.M.N. ^{19}F :

(CDCl_3 , CFCl_3 int.) δppm : -115,0 (m, 2F, $\text{CF}_{2\alpha}$); -122,5 (m, 2F, $\text{CF}_{2\beta}$); -123,5 (m, 4F, $(\text{CF}_2)_{2\gamma}$); -126,7 (m, 2F, $\text{CF}_{2\omega}$); -81,4 (s, 3F, CF_3).

$C_8F_{17}C_2H_4NCS$: Isothiocyanate de 2-F-octyl éthyle

Analyse élémentaire :

%mes (cal) : C 26,30(26,13); H 0,78(0,79); F 63,85(63,96); N 2,72(2,77); S 6,34 (6,33).

Spectrométrie de masse :

(70eV) m/z(%) : 505 (M^+ ,46,5); 72(100); 59(57).

Infra-Rouge :

Film KBr, cm^{-1} : ν_{C-F} =1350-1050; ν_{NCS} =2075.

R.M.N. 1H :

($CDCl_3$, TMS int.) δ ppm : 3,86 (t,2H,- $\underline{CH_2}$ NCS); 2,51 (Tt, 2H,- CF_2 - $\underline{CH_2}$ - CH_2); $^3J_{H-H}$ = 5,6Hz; $^3J_{H-F}$ =13,5Hz.

R.M.N. ^{19}F :

($CDCl_3$, CFC_3 int.) δ ppm : -114,5 (m,2F, CF_{2m}); -122,6(m,2F, CF_{2p}); -123,1(m,8F,(CF_2) $_4$); -126,7 (m,2F, CF_{2o}); -81,3 (s,3F, CF_3).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 K.HOFFMANN, W.ULBRICHT,Z.Phys.Chem.(Neue Folge),106s(1977)167.
- 2 P.C.U.K.,Ger.Offen. 2 021 829(1970).
- 3 National Starch and Chemical Corporation, U.S. Pat.3 917 691(1975).
- 4 National Starch and Chemical Corporation, Ger.Offen. 1 935 991(1970).
- 5 P.C.U.K.,Jap.Pat.7 602 446(1976).
- 6 P.C.U.K.,Brit.Pat.1 518 752(1975).
- 7 P.C.U.K.,Brit.Pat.1 269 095(1969).
- 8 Hoechst.Ger.Offen.2 353 392(1975).
- 9 R.HASZELDINE,J.Chem.Soc.,(1951)60.
- 10 Dupont,U.S.Pat.3 132 185(1962).
- 11 Dupont,U.S.Pat.3 226 449(1962).
- 12 Dupont,U.S.Pat.3 234 294(1962).
- 13 P.C.U.K.,Brit.Pat.1 130 815(1966).
- 14 Hoechst,Brit.Pat.1 256 818(1969).
- 15 F.M.C.Corporation,U.S.Pat.3 404 189(1966).
- 16 F.M.C.Corporation,U.S.Pat.3 406 214(1966).
- 17 F.M.C.Corporation,U.S.Pat.3 535 393(1968).
- 18 Asahi Glass,Brit.Pat.1 473 807 (1975).
- 19 Ciba Geigy,Brit.Pat.1 210 730(1967).
- 20 Ciba Geigy,Brit.Pat.1 189 576(1967).
- 21 Ciba Geigy,Brit.Pat.1 319 898(1970).
- 22 Montedison,Brit.Pat.1 209 982(1967).

- 23 Montedison, Brit. Pat. 1 210 324(1967).
- 24 Montedison, Brit. Pat. 1 168 875(1966).
- 25 Pennwalt, Brit. Pat. 996 484(1961).
- 26 Pennwalt, Brit. Pat. 1 067 063(1963).
- 27 Daikin-Kogyo, Brit. Pat. 1 102 903(1964).
- 28 Daikin-Kogyo, Brit. Pat. 1 132 141(1965).
- 29 J.SIMONS, 'Fluorine Chemistry', Academic Press, New York, Vol.1(1950).
- 30 J.SIMONS, Ind. Eng. Chem., 39(1947)236.
- 31 E.KAUCK, A.DIESSLIN, Ind. Eng. Chem., 43(1951)2332.
- 32 3M, U.S. Pat. 2 732 398(1956).
- 33 Bayer, Brit. Pat. 1 413 011(1972).
- 34 Air Products, Brit. Pat. 1 262 270(1968).
- 35 Rimer, Bel. Pat. 747 606(1969).
- 36 Ciba Geigy, Brit. Pat. 1 439 556(1973).
- 37 S.DIENG, Thèse de Spécialité, Nice(1981).
- 38 Atochem, Fr. Pat. 81 22054(1981).
- 39 F.SZÖNYI, A.CAMBON, J. Fluorine Chem., 42(1989)59.
- 40 Ger. Offen. 2 353 393(1975).
- 41 Atochem, Fr. Pat. 86 14718(1986).
- 42 P.C.U.K., Fr. Pat. 1 532 284(1967) et U.S. Pat. 4 059 629(1977).
- 43 Asahi Glass Co., Jap. Pat. 77 118 406(1977).
- 44 C.RONDESTVEDT, G.THAYER, J. Org. Chem., 42(16)(1977)2680.
- 45 P.C.U.K., Fr. Pat. 1 561 360(1969) et Fr. Pat. 94039(1969).
- 46 P.C.U.K., Fr. Pat. 8721(1980) et Eur. Pat. 38735(1981).
- 47 a) HOECHST, Ger. Offen. 2 140 644(1973).
b) K.VON WERNER, H.BLANC, A.GISSER et E.MANHART (Hoechst A.G.),
J. Fluorine Chem., 16(1980), 193.
- 48 M.SHUYAMA, T.OGANA, M.TAKAHASHI, M.HAMADA, M.YOSHIMITSU et
K.OYAMA (Tosoh Corp.), Eur. Pat. 271212(1988).
- 49 P.C.U.K., Brit. Pat. 1 309 831(1969) et 1 251 874(1968).
- 50 E.SCUIERER, Tenside, 13(1)(1976)1.
- 51 H.KLEIN, J.MEUSDOERFFER, N.NEIDERPROM, Metallobefläche, 29(1975)1.
- 52 A.MALIK, T.ARCHIBALD, D.TZENG, L.GARVER et K.BAUM (Fluorochem Ind.),
J. Fluorine Chem., 43(1989)291.
- 53 M.TAFAZZOLI, Thèse de Spécialité, Nice(1979).
- 54 B.ESCOULA, N.HAJJAJI, L.RICO, A.LATTES, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1984)1233.
- 55 M.DEMARCQ et J.SLEZIONA, J. Fluorine Chem., 6(1975)129.
- 56 S.PATAI, 'The Chemistry of Cyanates and their Thio Derivatives', Part.2, Chap.17, 18, 22;
Wiley Interscience, Chichester(1977).

- 57 A.FAVA, 'The Chemistry of Organic sulfur Compounds ',2,Pergamon Press,Oxford, (1966).
- 58 E.BOLLENS, Thèse de Doctorat,Nice (1989).
- 59 P.SMITH,D.EMERSON,J.Am.Chem.Soc.,82(1960)3076.
- 60 A.HOFFMANN,Chem.Ber.,13(1880)1350.
- 61 A.SMITS,H.VIXSEBOXE,K.VERSLAG,Akad.Wetenschappen(1913)46.
- 62 J.GILLIS, Rec.Trav.Chim.,39(1920)330.
- 63 E.SCHMIDT,W.STRIEWSKY,M.SEEFELDER,F.HITZLER,R.GOTTFRIED, H.von MARTIUS, Ann.,568(1950)192.
- 64 J.GILLIS,BI.Acad.Belg.(1919)792.
- 65 A.RATHKE,Chem.Ber.,5(1872)799.
- 66 A.RATHKE,Ann.Chem.,167(1873)218.
- 67 G.DYSON,H.GEORGE,J.Chem.Soc.,125(1924)1702.
- 68 J.CADOGAN, 'Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis ',Academic Press,New York and London(1979).
- 69 G.KOSOLAPOFF,L.MAIER, 'Organic Phosphorus Compounds ',3,Wiley Interscience, New-York(1972).
- 70 T.CAMPBELL,J.MONAGLE,V.FOLDI,J.Am.Chem.Soc.,84(1972)3673.
- 71 J.MONAGLE,J.Org.Chem.,27(1962)385.
- 72 H.STAUDINGER,J.MEYER,Helv.Chim.Acta,2(1919)635.
- 73 H.STAUDINGER,E.HAUSER,Helv.Chim.Acta,4(1921)861.
- 74 H.MANKOVSKY,K.HIDEG,L.LEX,Synthesis,1(1981)147.
- 75 P.MOLINA,M.ALAJARIN,A.ARQUES,Synthesis,7(1982)596.
- 76 A.KOSARIA,K.OSOWSKA-PACEWICKA,S.SAWDZKI,A.SWIERZAK, Synthesis, 2(1985)202.
- 77 G.LOOSE,H.WEDDIGE,Liebigs Ann.Chem.,636(1960),144.
- 78 A.HOFFMANN,Chem.Ber.,8(1875)107.
- 79 A.HOFFMANN,Ann.Chem.,373(1909)201.
- 80 R.ANSCHUTZ,Ann.Chem.,359(1908)202.
- 81 F.DANIS,R.BRENSTER,C.OLANDER, 'Org.Synth.Coll. ',1,Wiley,New York, (1932).
- 82 G.JOHAR,U.AGARWAKA,P.RAO,Ind.J.Chem.,8(1970)759.
- 83 K.HARTKE,Arch.Pharm.,299(1966)174.
- 84 R.ANDREASCH,Monatsh,27(1906)1221.
- 85 R.ANDREASCH,Monatsh,31(1910)788.
- 86 L.KALUZA,Monatsh,30(1909)717.
- 87 L.KALUZA,Monatsh,33(1912)364.
- 88 M.NAGELE,Monatsh,33(1912)948.
- 89 G.O'NEILL,F.PATTISON,J.Am.Chem.Soc.,79(1957)1956.

- 90 E.SCHMIDT,D.ROSS,J.KITTLE,H.VONDUSEL,K.WAMSLER,Ann.Chem.,636(1940)1
- 91 E.SCHMIDT,E.KAMMERL,D.ROSS,F.ZALLER,Ann.Chem.,594(1955)235.
- 92 D.MARTIN,E.BEYER,H.GROSS,Chem.Ber.,98(1965)2425.
- 93 Atochem,Fr.Pat.89 06639(1989).
- 94 F.KÜRZER,K.DOURAGHI-ZADER,Chem.Rev.,67(2)(1967)107.