

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### Application De La Reaction De Staudinger A La Synthèse Des Carbodiimides De 2-F-Alkylethyle Et Aux Heterocumulenes F-Alkyles

H. Trabelsi<sup>a</sup>; E. Bollens<sup>a</sup>; M. A. Jouani<sup>a</sup>; M. Gaysinski<sup>a</sup>; F. Szönyi<sup>a</sup>; A. Cambon<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie Organique du Fluor, Université de Nice-Sophia Antipolis, NICE Cedex, France

**To cite this Article** Trabelsi, H. , Bollens, E. , Jouani, M. A. , Gaysinski, M. , Szönyi, F. and Cambon, A.(1994) 'Application De La Reaction De Staudinger A La Synthèse Des Carbodiimides De 2-F-Alkylethyle Et Aux Heterocumulenes F-Alkyles', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 90: 1, 185 — 191

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509408016401

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426509408016401>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

## APPLICATION DE LA REACTION DE STAUDINGER A LA SYNTHESE DES CARBODIIMIDES DE 2-F-ALKYLETHYLE ET AUX HETEROCUMULENES F-ALKYLES

H. TRABELSI, E. BOLLENS, M. A. JOUANI, M. GAYSINSKI, F. SZÖNYI  
et A. CAMBON

*Laboratoire de Chimie Organique du Fluor, Université de Nice-Sophia Antipolis,  
Parc Valrose, B.P. 71, 06108 NICE Cedex, France*

*(Received January 4, 1994; in final form April 26, 1994)*

The reaction between 2-F-alkylethyliminophosphoranes and carbon disulfide or carbon dioxide affords carbodiimides and heterocumulenes. The selective formation of one of these depends on the nature of the solvent and on the stoichiometric conditions.

La réaction de Staudinger sur les iminophosphoranes de 2-F-alkyléthyle conduit aux carbodiimides de 2-F-alkyléthyle et aux hétérocumulènes F-alkylés. La formation sélective de l'un ou l'autre de ces composés dépend de la nature du solvant employé et des conditions stoechiométriques.

**Key words:** 2-F-alkylethylidiodides; 2-F-alkylethylazides; 2-F-alkylethylisothiocyanates; 2-F-alkylethylisocyanates; 2-F-alkylethylcarbodiimides; 2-F-alkylethyliminophosphoranes.

### INTRODUCTION

Les iodures de 2-F-alkyléthyle comptent parmi les principales matières premières de la chimie organique des dérivés F-alkylés à longue chaîne et conduisent à de nombreux dérivés en milieu homogène<sup>1–16</sup> ou hétérogène.<sup>17–19</sup>

Parmi les composés synthétisés, nous avons rapporté récemment la préparation des isothiocyanates de 2-F-alkyléthyle.<sup>14</sup> Ces derniers sont obtenus selon une réaction de Staudinger,<sup>20–25</sup> par action du disulfure de carbone sur un iminophosphorane de 2-F-alkyléthyle préparé in situ.<sup>13</sup> Les rendements que nous avons rapporté, étaient de l'ordre de 80%, cependant on observait la formation de carbodiimide dans une proportion de l'ordre de 15%. Depuis, nous nous sommes aperçus que ce pourcentage en carbodiimide pouvait beaucoup varier selon les conditions opératoires utilisées, rendant parfois la méthode que nous avons décrite<sup>14</sup> difficile à employer.

Dans ce travail, nous traiterons de l'optimisation de cette réaction qui nous a permis d'une part de maîtriser l'obtention sélective des isothiocyanates de 2-F-alkyléthyle, d'autre part d'accéder à de nouveaux composés: les N,N'-di [2-F-alkyléthyl] carbodiimides qui sont des composés potentiellement intéressants dans le domaine des polymères comme additifs stabilisateurs, antivieillessement ou UV protecteurs ainsi que comme monomères hydrophobes.<sup>26–33</sup> Ils peuvent de plus conduire par hydratation à des urées présentant des propriétés hydrophobes et antifoissage dans le domaine des textiles.<sup>34</sup>

## RESULTATS ET DISCUSSION

La littérature concernant la réaction de Staudinger en série hydrocarbonée, dans le cas particulier du disulfure de carbone, montre que les solvants peu polaires favorisent la formation de carbodiimide.<sup>35</sup> Ceci nous a semblé un bon point de départ dans l'étude de l'optimisation de cette réaction en série fluorée et nous l'avons donc conduite (Cf. Schéma 1) dans des solvants de polarités différentes de façon à observer si l'on pouvait favoriser la réaction dans le sens de l'obtention des isothiocyanates ou des carbodiimides.

Les résultats obtenus indiquent que la formation du carbodiimide dépend comme en série hydrocarbonée de la polarité du solvant utilisé (Cf. Tableau I). La sélectivité n'est cependant pas totale et on remarque toujours la présence d'isothiocyanate et de carbodiimide. Nous avons donc tenté de faire varier le rapport stoechiométrique disulfure de carbone/iminophosphorane.

Les résultats obtenus indiquent que l'excès de disulfure de carbone est nécessaire à l'obtention d'isothiocyanate sans formation concomitante de carbodiimide à condition de procéder au moyen d'une addition rapide du disulfure de carbone sur l'iminophosphorane et d'effectuer la réaction à basse température ( $-10^{\circ}\text{C}$ ). Ces résultats constituent donc une optimisation de nos travaux précédents et montrent

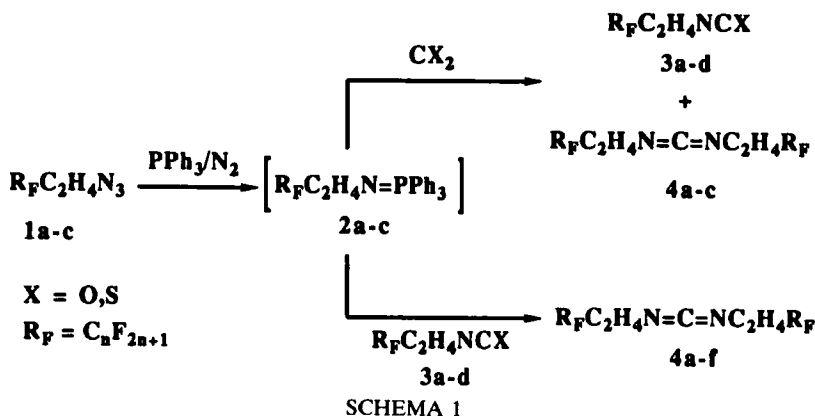


TABLEAU I

Étude de la réaction de  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{N}=\text{PPh}_3$  (2a-c) sur  $\text{CS}_2$  dans différents solvants

| Solvant            | Équivalents<br>de 2a-c | Équivalents<br>de $\text{CS}_2$ | Composition du mélange |                |
|--------------------|------------------------|---------------------------------|------------------------|----------------|
|                    |                        |                                 | % Isothiocyanate       | % Carbodiimide |
| PhCH <sub>3</sub>  | 1                      | 1a,b                            | 20                     | 80             |
| Et <sub>2</sub> O  | 1                      | 1a,b                            | 30                     | 70             |
| THF                | 1                      | 10a                             | 69                     | 31             |
| THF                | 1                      | 10b                             | 85                     | 15             |
| CH <sub>3</sub> CN | 2                      | 1a,b                            | 0                      | 100            |
| CH <sub>3</sub> CN | 1                      | 10a                             | 62                     | 38             |
| CH <sub>3</sub> CN | 1                      | 10b                             | 96                     | 4              |
| CH <sub>3</sub> CN | 1                      | 13b                             | 100                    | 0              |

a) Addition goutte à goutte

b) Addition rapide

qu'il est possible de maîtriser cette réaction. Les points d'ébullition et les rendements en isothiocyanates purs récupérés sont regroupés dans le Tableau II.

On remarquera que l'obtention sélective des carbodiimides par cette méthode est très aisée, il suffit d'inverser le rapport stoechiométrique des deux réactifs (Cf. Tableau I).

Encouragés par ces résultats, nous avons tenté une réaction de Staudinger avec les iminophosphoranes de 2-F-alkyléthyle, en substituant le gaz carbonique au disulfure de carbone selon le schéma 1, de façon à obtenir les isocyanates de 2-F-alkyléthyle correspondants. Les résultats n'ont pas été à la hauteur de nos espérances et on obtient les carbodiimides majoritairement quelque soit le solvant utilisé (Cf. Tableau III). Cependant, cette réaction, à défaut de conduire sélectivement aux isocyanates attendus, constitue une très bonne méthode d'obtention des carbodiimides puisque le pourcentage d'isocyanate obtenu est très faible; elle présente de plus l'avantage d'être moins coûteuse et plus sûre que la précédente utilisant le disulfure de carbone.

La formation de carbodiimides symétriques indique que lors de la réaction de Staudinger, de l'isocyanate ou de l'isothiocyanate récemment formé réagit avec de l'iminophosphorane encore présent dans la solution. Cet aspect de la réaction de Staudinger peut être utilisé pour synthétiser des carbodiimides symétriques et dissymétriques sans aucune formation concomitante d'isocyanate ou d'isothiocyanate (Cf. Schéma 1), il suffit de mettre à réagir un isocyanate ou un isothiocyanate de 2-F-alkyléthyle sur un iminophosphorane de longueur de chaîne perfluorée équivalente ou différente. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau IV.

Si l'obtention des carbodiimides symétriques ne présente pas de problème particulier avec cette méthode, il n'en est pas de même avec les carbodiimides dissymétriques. En effet, lorsqu'on opère dans les conditions stoechiométriques et à une température comprise entre 25 et 50°C, on obtient un mélange de trois produits:

TABLEAU II  
Rendements et points d'ébullition des isocyanates et des isothiocyanates de 2-F-alkyléthyle après purification

| Composé | RF                             | Rdt (%) | Eb (°C/mmHg)            |
|---------|--------------------------------|---------|-------------------------|
| 3a      | C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>  | 85      | 48 / 30                 |
| 3b      | C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> | 90      | 68 / 10                 |
| 3c      | C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> | 87      | 78 / 3.10 <sup>-2</sup> |
| 3d      | C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> | 20      | 125 / 65                |

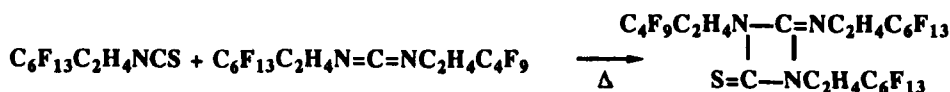
TABLEAU III  
Étude de la réaction de C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N=PPh<sub>3</sub> (2a-c) sur CO<sub>2</sub> dans différents solvants

| Solvant          | Composition du mélange |                |
|------------------|------------------------|----------------|
|                  | % Isocyanate           | % Carbodiimide |
| Benzène          | 5                      | 95             |
| Toluène          | 5                      | 95             |
| Éther éthylique  | 5                      | 95             |
| Tétrahydrofurane | 10                     | 90             |
| Acétonitrile     | 30                     | 70             |

TABLEAU IV

Rendements, points d'ébullition et points de fusion des N,N'-di-[2-F-alkyléthyl]  
carbodiimides obtenus par réaction des iminophosphoranes sur les  
hétérocumulènes F-alkylés

| Composé | R <sub>F</sub>                 | R <sub>F</sub>                 | X | Rdt (%) | Eb (°C/mmHg)              | F°C |
|---------|--------------------------------|--------------------------------|---|---------|---------------------------|-----|
| 4a      | C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>  | C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>  | S | 75      | 67 / 30                   | -   |
| 4b      | C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> | C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> | S | 78      | 101 / 30                  | -   |
| 4c      | C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> | C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> | S | 76      | -                         | 50  |
| 4d      | C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>  | C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> | S | 55      | 72 / 2,6 10 <sup>-2</sup> | -   |
| 4e      | C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>  | C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>  | O | 80      | 114 / 40                  | -   |
| 4f      | C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> | C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> | O | 86      | 128 / 40                  | -   |



SCHEMA 2

2 carbodiimides symétriques et un carbodiimide dissymétrique dans les proportions respectives de 20, 20 et 60%. Si l'on opère dans les mêmes conditions, mais à une température de  $-10^\circ\text{C}$ , on obtient toujours trois produits mais dans des proportions différentes. Le mélange le plus abondant en carbodiimide dissymétrique est obtenu avec les isothiocyanates: 20% de carbodiimides symétriques et 80% de carbodiimide dissymétrique. Ce mélange étant encore très difficile à purifier nous avons opéré à  $-10^\circ\text{C}$ , mais en utilisant deux équivalents d'isothiocyanate; nous avons alors observé la formation d'un seul produit nouveau: le carbodiimide dissymétrique qu'il a été possible d'isoler avec un rendement de 55% après distillation. Ce faible rendement après distillation peut s'expliquer par la présence de l'excès d'isothiocyanate. En effet, la température augmentant lors de la distillation, celui-ci peut réagir selon la littérature sur le carbodiimide dissymétrique pour conduire à un adduit cyclique<sup>36</sup> (Cf. Schéma 2), ce qui provoque un abaissement du rendement de la réaction. Cette hypothèse trouve un élément de confirmation lorsqu'on chauffe le milieu à plus de  $80^\circ\text{C}$ ; en effet, on récupère alors dans les différentes fractions de distillation un mélange de carbodiimides symétriques et de carbodiimide dissymétrique provenant vraisemblablement de la décomposition de l'adduit cyclique évoqué.

L'excès d'isothiocyanate est nécessaire à l'obtention de carbodiimide dissymétrique sans formation de sous-produit symétriques car s'il reste trop d'iminophosphorane dans le milieu, celui-ci est susceptible de réagir avec le carbodiimide dissymétrique en formation pour donner des carbodiimides symétriques. Cette hypothèse se vérifie lorsqu'on met à réagir à  $-10^\circ\text{C}$  un iminophosphorane avec un carbodiimide dissymétrique synthétisé auparavant. L'étude du milieu réactionnel en spectrométrie de masse couplée à la chromatographie en phase vapeur montre que le carbodiimide symétrique prédominant est celui qui contient la chaîne F-alkylée la plus longue ce qui correspond à une cycloaddition favorisée sur la double liaison  $\text{C}=\text{N}$  la moins encombrée du carbodiimide, comme il a déjà été observé en série hydrocarbonée.<sup>36</sup>

## CONCLUSION

Ces résultats permettent de penser qu'il existe une différence importante de comportement du point de vue de la réactivité entre le disulfure de carbone et le dioxyde de carbone vis à vis des iminophosphoranes F-alkylés. En effet, l'emploi du disulfure de carbone dans une réaction de type Staudinger permet la synthèse sélective des isothiocyanates de 2-F-alkyléthyle selon les conditions opératoires utilisées. En revanche, l'utilisation du dioxyde de carbone nous a conduits quel que soit le milieu dans lequel on opère à la formation d'un mélange d'isocyanate et de carbodiimide. Cette différence peut probablement s'expliquer par la nature de l'état physique de ces deux réactifs. L'isothiocyanate et l'isocyanate ne peuvent se former sélectivement qu'en présence d'un large excès de réactif ( $\text{CS}_2$  ou  $\text{CO}_2$ ). Si cet excès est insuffisant, ces composés ne sont pas obtenus quantitativement mais en mélange avec le carbodiimide. Le disulfure de carbone qui est un liquide, permet sans aucune difficulté ce large excès pendant toute la durée de la réaction. En revanche, le dioxyde de carbone est un gaz très peu soluble dans la plupart des solvants organiques. La concentration nécessaire pour la formation sélective de l'isocyanate n'est pas atteinte et on obtient majoritairement le carbodiimide.

## PARTIE EXPERIMENTALE

*Isothiocyanate de 2-F-hexyléthyle, composé 3c:* Dans un montage sous atmosphère d'azote, constitué d'un ballon muni d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, on introduit 10,1g (0,0385 mole) de triphénylphosphine en solution dans 10 ml de  $\text{CH}_3\text{CN}$ . On additionne alors goutte à goutte pendant 1h., 15g (0,0385 mole) d'azoture de 2-F-hexyléthyle en solution dans 10ml de  $\text{CH}_3\text{CN}$ . La formation de l'iminophosphorane est achevée en chauffant le mélange réactionnel à 50°C pendant 30 minutes. On laisse le mélange revenir à température ambiante, puis on le refroidit à -10°C au moyen d'un bain de glace et d'acétone; on additionne alors rapidement 50 ml de disulfure de carbone préalablement refroidis à 0°C. L'addition terminée, on maintient l'agitation pendant 30 minutes à 0°C. Le solvant et l'excès de disulfure de carbone sont chassés sous vide à température ambiante. Le résidu est filtré, puis le gâteau lavé avec environ 100 ml d'éther de pétrole. Le filtrat est concentré sous pression réduite puis purifié par distillation. On recueille 14g d'isothiocyanate de 2-F-hexyléthyle, soit un rendement de 90%; Eb = 68°C/10 mmHg. Les résultats analytiques sont décrits dans un travail précédent.<sup>14</sup>

*Isocyanate de 2-F-hexyléthyle, composé 3d:* La préparation de l'iminophosphorane est réalisée en opérant de la même façon que précédemment, à partir de 10,1g (0,0385 mole) de triphénylphosphine en solution dans 10 ml de  $\text{CH}_3\text{CN}$  et 15g (0,0385 mole) d'azoture de 2-F-hexyléthyle en solution dans 10ml de  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Puis à l'iminophosphorane formé in situ et préalablement refroidi à -10°C, on rajoute un large excès de neige carbonique par petites fractions pendant 1h. L'addition terminée, on maintient l'agitation pendant 1h à 0°C. Le solvant est évaporé à température ambiante. Le résidu est repris avec 50 ml d'éther de pétrole, filtré, le gâteau est alors lavé avec environ 30 ml d'éther de pétrole. Le filtrat est concentré sous pression réduite. On obtient 13,5g d'un mélange contenant 30% d'isocyanate et 70% de carbodiimide selon la chromatographie en phase gazeuse. La distillation fractionnée du mélange sous pression réduite, nous a permis d'isoler 3g d'isocyanate de 2-F-hexyléthyle (Eb = 125°C/65 mm Hg) soit un rendement de 20% et 8,8g de N,N'-di-(2-F-hexyléthyl) carbodiimide (Eb = 128°C/40 mmHg) soit un rendement de 58% (basé sur la quantité d'azoture utilisée). Les résultats analytiques de l'isocyanate de 2-F-hexyléthyle sont décrits dans un travail précédent.<sup>16</sup>

*N,N'-di-(2-F-hexyléthyl) Carbodiimide, composé 4f:* La préparation de l'iminophosphorane est réalisée comme précédemment, mais en utilisant du THF comme solvant. On additionne alors 14,97g (0,0385 mole) d'isocyanate de 2-F-hexyléthyle à l'iminophosphorane formé in situ. L'addition terminée, on maintient l'agitation pendant 1h. à température ambiante. Le solvant est chassé sous vide. Le résidu est filtré et le gâteau lavé avec environ 100 ml d'éther de pétrole. Le filtrat est concentré sous pression réduite puis purifié par distillation. On recueille 24,3g de N,N'-di-(2-F-hexyléthyl)carbodiimide soit un rendement de 86%; Eb = 128°C/40 mmHg.

## Caractéristiques spectrales du carbodiimide 4f:

Analyse élémentaire (Calc./Tr.) C (29,21/29,28); H (1,50/1,68); F (64,04/64,00), N (5,24/5,11).

Spectrométrie de Masse (m/z, %) 734 ( $M^{+}$ , 3%); (401, 100%); (55, 82%).I.R.  $\nu_{(N=C=N)}$ : 2125  $cm^{-1}$ ;  $\nu_{(C-F)}$ : 1300–1000  $cm^{-1}$ .R.M.N.  $^{19}F$  ( $CDCl_3/CFCl_3$ ) –81,4 (, 6F, 2( $CF_3$ )); –115,0 (m, 4F, 2( $CF_2$ )); –122,5 (m, 4F, 2( $CF_2$ )); –123,5 (m, 8F, 2( $CF_2$ )); –126,7 (m, 4F, 2( $CF_2$ )).R.M.N.  $^1H$  ( $CDCl_3/TMS$ ) 2,51 (t.d., 4H, 2( $-CH_2R_F$ ),  $^3J_{H-F}$  = 13,5 Hz,  $^3J_{H-H}$  = 5,6 Hz); 2,86 (t, 4H,  $-CH_2CH_2NCNCH_2CH_2-$ ,  $^3J_{H-H}$  = 5,6 Hz).

*N*-2-*F*-butyléthyl, *N'*-2-*F*-hexyléthyl Carbodiimide, composé 4d: La préparation de l'imino-phosphorane est réalisée en opérant de la même façon que précédemment, à partir de 2,62g (0,01 mole) de tri-phénylphosphine en solution dans 10 ml de  $CH_3CN$  et 2,89g (0,01 mole) d'azoture de 2-*F*-hexyléthyle en solution dans 5ml de  $CH_3CN$ . Puis, à l'imino-phosphorane formé in situ et préalablement refroidi à  $-10^\circ C$ , on ajoute rapidement et en agitant vigoureusement, une solution refroidie à  $0^\circ C$  de 6,10g (0,02 mole) d'isothiocyanate de 2-*F*-butyléthyle dans 5 ml de  $CH_3CN$ . L'addition terminée, on maintient l'agitation pendant 20 minutes à  $0^\circ C$ . Le solvant est ensuite chassé sous vide à température ambiante. Le résidu est dilué avec environ 50 ml d'éther de pétrole et filtré. Le solvant est alors évaporé sous vide à température ambiante. Le résidu est distillé au Kugel Rohr. La fraction passant à  $24^\circ C$  sous 2,2 mm Hg est constituée de l'excès d'isothiocyanate de 2-*F*-butyléthyle utilisé, soit 2,78 g. La deuxième fraction (3,5 g) est constituée de carbodiimide dissymétrique pur; Eb =  $72^\circ C/2,6 \cdot 10^{-2}$  mm Hg; Rdt = 55%.

## Caractéristiques spectrales du carbodiimide 4d:

Analyse élémentaire (Calc./Tr.) C (28,34/28,04); H (1,26/1,15); F (66,93/65,24), N (4,42/4,55).

Spectrométrie de Masse (m/z, %) 634 ( $M^{+}$ , 11%); (615, 8%); (401, 92%); (301, 100%); (55, 98%).LR  $\nu_{(N=C=N)}$ : 2125  $cm^{-1}$ ;  $\nu_{(C-F)}$ : 1300–1000  $cm^{-1}$ .R.M.N.  $^{19}F$  ( $CDCl_3/CFCl_3$ ) –81,4 (, 6F, 2( $CF_3$ )); –115 (m, 4F, 2( $CF_2$ )); –122 à –125,1 (m, 12F, 6( $CF_2$ )); –126,7 (m, 4F, 2( $CF_2$ )).R.M.N.  $^1H$  ( $CDCl_3/TMS$ ) 2,51 (t.d., 4H, 2( $-CH_2R_F$ ),  $^3J_{H-F}$  = 13,5 Hz,  $^3J_{H-H}$  = 5,6 Hz); 2,86 (t, 4H,  $-CH_2CH_2NCNCH_2-$ ,  $^3J_{H-H}$  = 5,6 Hz).

## BIBLIOGRAPHIE

1. E. P. Mochalina, B. L. Dyatkin, I. V. Galakhov et I. L. Knunyants, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **169**, 1346 (1966); *C. A.*, **66**, 45901 y (1967).
2. R. W. Fasick (E. I. du Pont de Nemours et Co.), US Pat. 3 239 557 (1966); *C. A.*, **64**, 14098 c (1966).
3. S. Rebsdatt, E. Schuierer, K. Ulm et I. Wimmer (Hoechst A. G.), Ger. Pat. 2 028 459 (1970); *C. A.*, **76**, 58963 b (1972).
4. M. Knell et P. Klemchuck (Ciba-Geigy A.-G.), Ger. Pat. 2 062 622 (1972); *C. A.*, **77**, 4960 a (1972).
5. T. Hayashi et M. Matsuo (Asahi Glass Co., Ltd.), Fr. Pat. 2 180 113 (1973); *C. A.*, **80**, 14564 a (1974).
6. L. Foulletier et A. Lantz (P.C.U.K.), Eur. Pat. 24 224 (1981). *C. A.*, **95**, 97031 h (1981).
7. A. Lantz et P. Michaud (Atochem), Eur. Pat. 275 771 (1988); *C. A.*, **110**, 7680 v (1989).
8. H. Stach (Hoechst A.-G.), Ger. Pat. 2 013 103 (1970); *C. A.*, **76**, 13808 p (1972).
9. A. Lantz (Atochem S. A.), Ger. Pat. 3 800 392 (1988); *C. A.*, **110**, 57118 p (1989).
10. L. Foulletier et J. P. Lalu (Ugine Kuhlmann), Fr. Pat. 1 560 544 (1969); *C. A.*, **72**, 21355 w (1970).
11. H. Shuyama, T. Ogawa, M. Takahashi, M. Hamada, M. Yoshimitsu et K. Oyama (Tosoh Corp.) Eur. Pat. 271 212 (1988); *C. A.*, **109**, 210556 f (1989).
12. L. Foulletier et J. P. Lalu (Ugine Kuhlmann), Br. Pat. 1 218 760 (1968); *C. A.*, **72**, 12166 h (1970).
13. A. Cambon, F. Szönyi et H. Trabelsi (Atochem S. A.), Fr. Pat. 86 14719 (1986); *C. A.*, **110**, 74848 u (1989).
14. E. Bollens, F. Szönyi et A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, **53**, 1 (1991).
15. F. Szönyi, F. Guennouni et A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, **55**, 85 (1991).
16. M. A. Jouani, F. Szönyi et A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, **56**, 85 (1992).
17. F. Szönyi et A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, **42**, 59 (1989).
18. F. Szönyi et A. Cambon, *Tetrahedron Lett.*, **33**, 2339 (1992).
19. H. Trabelsi, F. Szönyi, N. Michelangeli et A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, soumis pour publication.
20. H. Saudinger et J. Meyer, *Helv. Chem. Acta.*, **2**, 635 (1919).
21. H. Saudinger et E. Hauser, *Helv. Chem. Acta.*, **4**, 861 (1921).
22. A. W. Johnson, "Ylid Chemistry," Academic Press, New York, p. 217 (1966).

23. B. J. Walker, J. I. G. Cadogan, "Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis," Academic Press, New York, p. 219 (1979).
24. H. O. Hankovszky, K. Hideg et L. Lex, *Synthesis*, 147 (1981).
25. P. Molina, M. Alajarin et A. Arques, *Synthesis*, 596 (1982).
26. F. Korzer et K. Douragui-Sadeh, *Chem. Rev.*, **67**, 107 (1967).
27. J. M. Goppel, G. E. Rumscheidt et J. T. Hackmann (Shell Development CO), US Pat. 2654680 (1953); *C. A.*, **49**, 1359 g (1955).
28. H. Holtschmidt, G. Löw, G. Nischket et F. Moosmüller (Bayer A.-G.) Ger. Pat. 1005726 (1957); *C. A.*, **53**, 23088 f (1959).
29. P. Fisher, W. Kallert, H. Holtschmidt et E. Meisert (Bayer A.-G.) Ger. Pat. 1145353 (1963); *C. A.*, **58**, 12732 f (1963).
30. E. A. Mueller, H. Logemann, W. Neumann, H. Marzolph et F. Moosmueller (Bayer A.-G.) Belg. Pat. 618389 (1962); *C. A.*, **58**, 5860 b (1963).
31. W. Neumann, H. Holtschmidt, O. Bayer, H. Glaesser et W. Roehm (Bayer A.-G.) Belg. Pat. 626.176 (1963); *C. A.*, **61**, 2054 f (1964).
32. W. Neumann, H. Holtschmidt, W. Kallert et A. Reischl (Bayer A.-G.) Belg. Pat. 612040 (1962); *C. A.*, **58**, 1599 g (1963).
33. J. Peter et W. Neumann, Belg. Pat. 635491 (1964); *C. A.*, **62**, 705 d (1965).
34. K. Saunders "Organic Polymer Chemistry," Chapman and Hall, London (1973).
35. P. Molina, M. Alajin, A. Arques et J. Saez, *Synthetic Comm.*, **12**, 573 (1982).
36. H. Ulrich, B. Tucker et A. Sayigh, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3484 (1972).