

This article was downloaded by:

On: 27 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>

Synthese d'une Serie de 2-(*F*-alkyl) Thioenol Ethers

I. Chehidi^a; H. Zoghlami^a; M. M. Chaabouni^b; A. Baklouti^a

^a Laboratoire de Chimie Structurale Organique, Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitaire, Tunis, Tunisie ^b Ecole Supérieure des Industries Alimentaires, Tunis, Tunisie

To cite this Article Chehidi, I. , Zoghlami, H. , Chaabouni, M. M. and Baklouti, A. (2006) 'Synthese d'une Serie de 2-(*F*-alkyl) Thioenol Ethers', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 181: 10, 2273 — 2281

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426500600616555

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500600616555>

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.

Synthese d'une Serie de 2-(*F*-alkyl) Thioenol Ethers

I. Chehidi
H. Zoghlami

Laboratoire de Chimie Structurale Organique, Faculté des Sciences de
Tunis, Campus Universitaire, Tunis, Tunisie

M. M. Chaabouni
Ecole Supérieure des Industries Alimentaires, Tunis, Tunisie

A. Baklouti
Laboratoire de Chimie Structurale Organique, Faculté des Sciences de
Tunis, Campus Universitaire, Tunis, Tunisie

2-(F-alkyl) enol ethers react easily with thiols. With one equivalent of the thiol, the corresponding 2-(F-alkyl) thioenol ethers were formed via an addition-elimination mechanism. With two equivalents of thiol or with one equivalent of 1,2-ethanedithiol, 2-(F-alkyl) thioacetals or 2-(F-alkyl) dithiolanes were obtained in good yields.

Keywords *F*-alkylthioenol ethers; *F*-alkylacetals; *F*-alkyldithiolanes

INTRODUCTION

Dans un précédent travail, nous avons décrit la préparation d'une série de 2-(*F*-alkyl) énoéthers obtenus par action d'un alcool sur des 1-bromo-1- *F*-alkyl éthylènes en présence d'hydroxyde de potassium. Ces éthers se sont avérés être très réactifs vis-à-vis de nucléophiles comme les alcools, ce qui nous a permis de préparer une série de 2-(*F*-alkyl) acétals.¹

Les résultats concluants obtenus nous ont incités à tester l'action d'autres nucléophiles comme les thiols. Cette approche nous a permis d'accéder à des 2-(*F*-alkyl)thioénol éthers et à des 2-(*F*-alkyl) thioacétals dont peu d'exemples sont connus à ce jour. La plupart des méthodes décrites se rapportent soit à la préparation de thioénoléthers S-*F*-alkylés ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SR}_F$) obtenus par action du

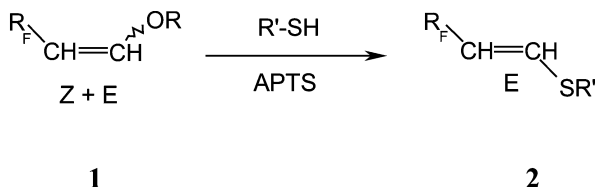
Received June 25, 2005; accepted January 12, 2006.

Address correspondence to A. Baklouti, Université el Manar II, Faculté des Sciences de Tunis, Département de Chimie, El Manar Tunis, 2092 Tunisie.

DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène) sur des 2-chloroéthyl *F*-alkylsulfides,² soit à la préparation de 1-*F*-alkylthioénol éthers obtenus selon plusieurs processus: par action d'un thiolate sur des 1-chloro-1-trifluorométhyléthylènes,^{3,4} par addition du thiophénol sur des 1-*F*-alkynyl-2-esters,⁵ par action de S-alkyltrifluorothioacétate sur un phosphorane⁶ ou par réarrangement en présence de soude de 1-*F*-alkynyl-2-thioesters.⁷ Nous n'avons relevé qu'une seule méthode permettant l'accès à des 2-trifluorométhyl thioénol éthers. Elle correspond à l'addition du thiophénol PhSH sur des trifluorométhyl acétylènes $R-C\equiv C-CF_3$ ($R = Ph, PhCO$).^{8,9}

RESULTATS ET DISCUSSION

En présence d'une quantité équimoléculaire de thiol, les 2-(*F*-alkyl)énol éthers conduisent à la formation des 2-(*F*-alkyl)thioénol éthers correspondants selon le Schéma 1:



$R_F = C_6F_{13}; C_8F_{17}$

$R = CH_3; C_2H_5$

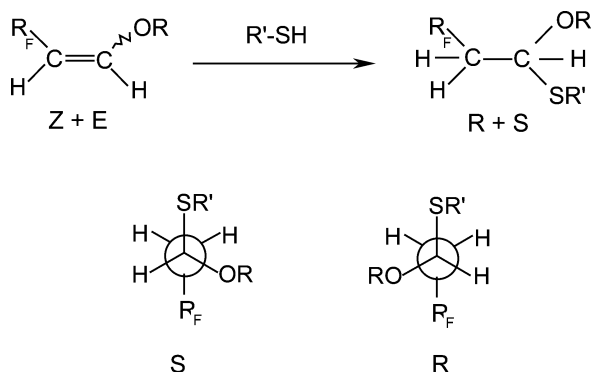
$R' = Ph; C_6F_{13}-CH_2-CH_2; C_8F_{17}-CH_2-CH_2$

SCHEMA 1

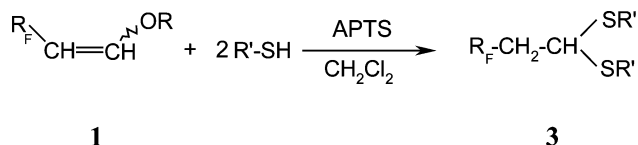
Cette réaction, qui a lieu au reflux du dichlorométhane utilisé comme solvant, est catalysée par l'acide paratoluène sulfonique (APTS). Elle entraîne la formation, à partir d'un mélange $Z + E$ d'éther d'énol de départ, du thioénol éther correspondant de configuration *E* d'après les données R.M.N 1H ($^3J_{HH} = 15$ Hz).¹⁰ Ce résultat ne peut s'expliquer que sur la base d'un mécanisme (Schéma 2) où la substitution de OR par SR est réalisée grâce à une addition de RSH suivie de l'élimination de ROH.

En effet, ces deux configurations fournissent le thioénol éther de configuration *E* par élimination *trans* de ROH.

Toutes les données relatives à ces produits décrits pour la première fois sont consignées dans le Tableau I.

**SCHEMA 2**

Dans les mêmes conditions et en présence d'une quantité double de thiol, c'est le 2-(F-alkyl) thioacétal correspondant qui se forme suivant le Schéma 3.



$\text{R}_F = \text{C}_6\text{F}_{13}; \text{C}_8\text{F}_{17}$

$\text{R} = \text{CH}_3; \text{C}_2\text{H}_5$

$\text{R}' = \text{Ph}; \text{C}_6\text{F}_{13}\text{-CH}_2\text{-CH}_2; \text{C}_8\text{F}_{17}\text{-CH}_2\text{-CH}_2$

SCHEMA 3

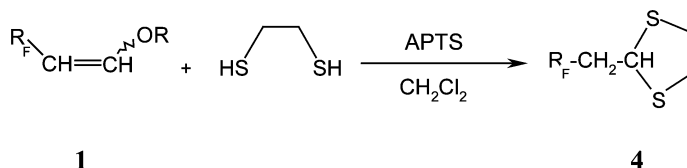
Toujours dans les mêmes conditions nous avons même réussi à synthétiser des 2-(F-alkyl)dithiolanes par action du 1,2-éthanedithiol.

Ces résultats s'expliquent parfaitement si l'on admet qu'il y a formation préalable du thioenol éther correspondant suivie d'une addition

TABLEAU I Synthèse des 2-(F-Alkyl) Thioenol Éthers (2)

Composé n°	R _F	R'	Thioéther	Rdt (%)
2a	C ₆ F ₁₃	Ph	C ₆ F ₁₃ -CH=CH-SPh	72
2b	C ₈ F ₁₇	Ph	C ₈ F ₁₇ -CH=CH-SPh	70
2c	C ₆ F ₁₃	C ₆ F ₁₃ CH ₂ CH ₂	C ₆ F ₁₃ -CH=CH-S-CH ₂ -CH ₂ -C ₆ F ₁₃	70
2d	C ₈ F ₁₇	C ₆ F ₁₃ CH ₂ CH ₂	C ₈ F ₁₇ -CH=CH-S-CH ₂ -CH ₂ -C ₆ F ₁₃	75
2e	C ₆ F ₁₃	C ₈ F ₁₇ CH ₂ CH ₂	C ₆ F ₁₃ -CH=CH-S-CH ₂ -CH ₂ -C ₈ F ₁₇	76
2f	C ₈ F ₁₇	C ₈ F ₁₇ CH ₂ CH ₂	C ₈ F ₁₇ -CH=CH-S-CH ₂ -CH ₂ -C ₈ F ₁₇	80

d'une autre molécule de thiol ou du deuxième groupement -SH dans le cas de l'action d'un dithiol (Schéma 4)



$\text{R}_F = \text{C}_6\text{F}_{13}; \text{C}_8\text{F}_{17}$

$\text{R} = \text{CH}_3; \text{C}_2\text{H}_5$

SCHEMA 4

Le Tableau II groupe les différents 2-(*F*-alkyl)thioacétals synthétisés.

Les divers composés soufrés synthétisés peuvent être utilisés comme précurseurs dans la synthèse de systèmes moléculaires plus élaborés contenant à la fois le soufre et une ou deux chaînes *F*-alkylées. C'est dans ce sens que va être orientée l'étude de leur réactivité.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres RMN ont été réalisés sur un appareil Bruker AC 300, à 300 MHz pour ^1H , 75 MHz pour ^{13}C et 282 MHz pour ^{19}F . L'attribution des signaux des groupements difluorométhylènes des chaînes R_F est effectuée selon: $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2$.

Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Perkin Elmer Paragon 1000 PC. Les spectres de masse (Tableau III) ont été obtenus

TABLEAU II Synthèse des 2-(*F*-Alkyl) Thioacétals (3) et des 2-(*F*-Alkyl) Dithiolanes (4)

Composé n°	R_F	R'	Thioacétal	Rdt (%)
3a	C_6F_{13}	Ph	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-CH}_2\text{-CH(SPh)}_2$	86
3b	C_8F_{17}	Ph	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{-CH}_2\text{-CH(SPh)}_2$	83
3c	C_6F_{13}	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2$	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{-CH}_2\text{-CH(S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_8\text{F}_{17})_2$	60
3d	C_8F_{17}	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-CH}_2\text{-CH(S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{F}_{13})_2$	60
4a	C_6F_{13}	$\text{HS-CH}_2\text{CH}_2$		82
4b	C_8F_{17}	$\text{HS-CH}_2\text{CH}_2$		79

TABLEAU III Données Relatives à l'Analyse Élémentaire des 2-(*F*-Alkyl)thioénol éthers (2), 2-(*F*-Alkyl)thioacétals (3) et 2-(*F*-Alkyl)dithiolanes (4)

Composé n°	Formule Moléculaire Masse Molaire	Masse Calculée/ Trouvée (%)	
		C	H
2a	C ₁₄ H ₇ F ₁₃ S	37.00	1.55
	454.01	37.28	1.40
2b	C ₁₆ H ₇ F ₁₇ S	34.66	1.27
	553.10	34.40	1.39
2c	C ₁₆ H ₆ F ₂₆ S	26.52	0.84
	723.98	26.41	0.63
2d	C ₁₈ H ₆ F ₃₀ S	26.21	0.73
	823.97	26.32	0.94
2e	C ₁₈ H ₆ F ₃₀ S	26.21	0.73
	823.97	26.37	0.57
2f	C ₂₀ H ₆ F ₃₄ S	25.98	0.65
	923.96	25.71	0.79
3a	C ₂₀ H ₁₃ F ₁₃ S ₂	42.55	2.32
	564.03	42.77	2.15
3b	C ₂₂ H ₁₃ F ₁₇ S ₂	39.76	1.97
	664.02	39.96	2.35
3c	C ₂₄ H ₁₁ F ₃₉ S ₂	26.09	1.00
	1103.97	25.85	1.24
3d	C ₃₀ H ₁₁ F ₅₁ S ₂	25.64	0.79
	1403.95	25.47	0.70
4a	C ₁₀ H ₇ F ₁₃ S ₂	27.40	1.61
	437.98	27.53	1.45
4b	C ₁₂ H ₇ F ₁₇ S ₂	26.77	1.31
	537.97	26.91	1.09

à partir d'un appareil MAT 95 SBE. Les 2-(*F*-alkyl)énoléthers ont été préparés par action d'alcools sur des 1-bromo-1-*F*-alkyl-éthylènes.¹

Préparation des 2-(*F*-alkyl) thioénol éthers

Dans un erlenmeyer rodé de 20 mL surmonté d'un réfrigérant on introduit 10 mmol de 2-(*F*-alkyl) éno l éther, 10 mmol de thiol et 0,5 mmol d'acide paratoluène sulfonique dans 10 mL de dichlorométhane. Le mélange est ensuite chauffé à reflux pendant 24 h. Après évaporation du solvant le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice en utilisant comme éluant le mélange dichlorométhane/éther de pétrole (50/50).

2-Tridécafluorohexyl-1-phénylthioéthylène (2a)

Huile; IR (ν (cm⁻¹), CHCl₃): 1665 (C=C); RMN ¹H [CDCl₃, δ (ppm/TMS)]: 5.76 (m, 1H); 7.13 (d, 1H, ³J_{HH} = 16,3 Hz); 7.47 (m, 5H); RMN ¹³C [CDCl₃, δ (ppm/TMS)]: 107.9 (t, CF₂ - CH =, ²J_{CF} = 23.5 Hz); 128.0, 128.8, 130.4, 131.4 (4s, C_{arom}); 138.4 (t, CH = CH, ³J_{CF} = 9.5 Hz); RMN ¹⁹F [CDCl₃, δ (ppm/CFCl₃)]: -82.21 (m, 3F, CF₃); -112.30 (m, 2F, CF₂₍₁₎); -122.43 (m, 2F, CF₂₍₂₎); -123.56 (m, 2F, CF₂₍₃₎); -125.02 (m, 2F, CF₂₍₄₎); -127.59 (m, 2F, CF₂₍₅₎). SMHR (IE): m/z% = 185(100), 454 (3).

2-Heptadécafluorooctyl-1-phénylthioéthylène (2b)

Huile; IR (ν (cm⁻¹), CHCl₃): 1665 (C=C); RMN ¹H [CDCl₃, δ (ppm/TMS)]: 5.77 (m, 1H); 7.16 (d, 1H, ³J_{HH} = 16.1 Hz); 7.46 (m, 5H); RMN ¹³C [CDCl₃, δ (ppm/TMS)]: 107.9 (t, CF₂ - CH =, ²J_{CF} = 22.6 Hz); 127.8, 128.4, 130.5, 131.3 (4s, C_{arom}); 138.4 (t, CH = CH, ³J_{CF} = 9.2 Hz); RMN ¹⁹F [CDCl₃, δ (ppm/CFCl₃)]: -82.91 (m, 3F, CF₃); -113.60 (m, 2F, CF₂₍₁₎); -122.61 (m, 2F, CF₂₍₂₎); -122.95 (m, 2F, CF₂₍₃₎); -122.95 (m, 2F, CF₂₍₄₎); -123.77 (m, 2F, CF₂₍₅₎); -124.57 (m, 2F, CF₂₍₆₎); -127.19 (m, 2F, CF₂₍₇₎). SMHR (IE): m/z(%) = 185(100), 554 (2).

2-Tridécafluorohexyl-1-(2-tridécafluorohexyléthyl)thioéthylène (2c)

Huile; IR (ν (cm⁻¹), CHCl₃): 1669 (C=C); RMN ¹H [CDCl₃, δ (ppm/TMS)]: 2.44 (m, 2H); 3.01 (m, 2H); 5.51 (m, 1H); 6.95 (d, 1H, ³J_{HH} = 15.6 Hz); RMN ¹³C [CDCl₃, δ (ppm/TMS)]: 29.7 (s, S-CH₂); 30.6 (t, CH₂-CF₂, ²J_{CF} = 22.4 Hz); 110.4 (t, CF₂ - CH =, ²J_{CF} = 24.3 Hz); 137.7 (t, CH = CH, ³J_{CF} = 10.2 Hz); RMN ¹⁹F [CDCl₃, δ (ppm/CFCl₃)]: -110.65 (m, CF₂ - CH=); -115.45 (m, CH₂-CF₂). SMHR (IE): m/z(%) = 455(100), 724 (2).

2-Heptadécafluorooctyl-1-(2-tridécafluorooctyléthyl)-thioéthylène (2d)

Huile; IR (ν (cm⁻¹), CHCl₃): 1670 (C=C); RMN ¹H [CDCl₃, δ (ppm/TMS)]: 2.46 (m, 2H); 3.01 (m, 2H); 5.49 (m, 1H); 7.01 (d, 1H, ³J_{HH} = 15.4 Hz); RMN ¹³C [CDCl₃, δ (ppm/TMS)]: 29.7 (s, S-CH₂); 30.8 (t, CH₂-CF₂, ²J_{CF} = 22.0 Hz); 107.7 (t, CF₂ - CH=, ²J_{CF} = 23.7 Hz); 137.5 (t, CH = CH, ³J_{CF} = 9.6 Hz); RMN ¹⁹F [CDCl₃, δ (ppm/CFCl₃)]: -110.57 (m, CF₂-CH=); -114.08 (m, CH₂-CF₂). SMHR (IE): m/z(%) = 455 (100), 824.

2-Tridécafluorohexyl-1-(2-heptadécafluorooctyléthyl)-thioéthylène (2e)

Huile; IR (ν (cm⁻¹), CHCl₃): 1666 (C=C); RMN ¹H [CDCl₃, δ (ppm/TMS)]: 2.42 (m, 2H); 3.03 (m, 2H); 5.46 (m, 1H); 7.03 (d, 1H, ³J_{HH} = 15.6 Hz); RMN ¹³C [CDCl₃, δ (ppm/TMS)]: 29.7 (s, S—CH₂); 30.8 (t, CH₂—CF₂, ²J_{CF} = 22.3 Hz); 107.6 (t, CF₂ — CH=, ²J_{CF} = 23.5 Hz); 137.2 (t, CH = CH, ³J_{CF} = 9.5 Hz); RMN ¹⁹F [CDCl₃, δ (ppm/CFCl₃)]: -111.52 (m, CF₂—CH=); -114.18 (m, CH₂—CF₂). SMHR (IE): m/z(%) = 555 (100), 824 (3).

2-Heptadécafluorooctyl-1-(2-heptadécafluorooctyléthyl)-thioéthylène (2f)

Huile; IR (ν (cm⁻¹), CHCl₃): 1668 (C=C); RMN ¹H [CDCl₃, δ (ppm/TMS)]: 2.45 (m, 2H); 3.03 (m, 2H); 5.49 (m, 1H); 6.95 (d, 1H, ³J_{HH} = 15.4 Hz); RMN ¹³C [CDCl₃, δ (ppm/TMS)]: 29.7 (s, S—CH₂); 30.8 (t, CH₂—CF₂, ²J_{CF} = 22.6 Hz); 110.8 (t, CF₂ — CH=, ²J_{CF} = 24.3 Hz); 137.4 (t, CH = CH, ³J_{CF} = 10.1 Hz); RMN ¹⁹F [CDCl₃, δ (ppm/CFCl₃)]: -110.85 (m, CF₂—CH=); -115.64 (m, CH₂—CF₂). SMHR (IE): m/z(%) = 555(100), 924 (2).

Préparation des 2-(F-alkyl)thioacétals

Dans un erlenmeyer rodé de 20 mL surmonté d'un réfrigérant on introduit 10 mmol de 2-(F-alkyl)énol éther, 20 mmol de thiol et 1 mmol d'acide paratoluène sulfonique dans 10 mL de dichlorométhane. Le mélange est ensuite chauffé à reflux pendant 24 h. Après évaporation du solvant le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice en utilisant comme éluant le mélange dichlorométhane/éther de pétrole (50/50).

2-Tridécafluorohexyl-1,1-dithiophényléthane (3a)

F: 79–81°C; RMN ¹H [CDCl₃, δ (ppm/TMS)]: 2.62 (td, 2H, ³J_{HH} = 6.5 Hz, ³J_{HF} = 18.2 Hz); 4.69 (t, 1H, ³J_{HH} = 6.5 Hz); 7.36 (m, 10H); RMN ¹³C [CDCl₃, δ (ppm/TMS)]: 36.8 (t, CF₂ — CH₂, ²J_{CF} = 21.5 Hz); 49.9 (s, CH₂ — CH); 129.8, 130.5, 133.8, 134.6, (4s, C_{arom}); RMN ¹⁹F [CDCl₃, δ (ppm/CFCl₃)]: -82.56 (m, 3F, CF₃); -114.57 (m, 2F, CF₂₍₁₎); -123.87 (m, 2F, CF₂₍₂₎); -124.82 (m, 2F, CF₂₍₃₎); -125.34 (m, 2F, CF₂₍₄₎); -127.34 (m, 2F, CF₂₍₅₎). SMHR (IE): m/z(%) = 231(100), 564 (39).

2-Heptadécafluorooctyl-1,1-dithiophényléthane (3b).

F: 79–82°C; RMN ¹H [CDCl₃, δ (ppm/TMS)]: 2.61 (td, 2H, ³J_{HH} = 6.6 Hz, ³J_{HF} = 18.3 Hz); 4.67 (t, 1H, ³J_{HH} = 6.6 Hz); 7.34 (m, 10H); RMN ¹³C [CDCl₃, δ (ppm/TMS)]: 36.7 (t, CF₂ — CH₂, ²J_{CF} = 21.5 Hz); 49.7 (s,

$\text{CH}_2 - \underline{\text{CH}}$; 129.5, 130.0, 134.4, 135.5 (4s, C_{arom}); RMN ^{19}F [CDCl_3 , δ (ppm/ CFCl_3): -82.17 (m, 3F, CF_3); -113.74 (m, 2F, $\text{CF}_{2(1)}$); -122.68 (m, 2F, $\text{CF}_{2(2)}$); -123.05 (m, 2F, $\text{CF}_{2(3)}$); -123.05 (m, 2F, $\text{CF}_{2(4)}$); -123.89 (m, 2F, $\text{CF}_{2(5)}$); -124.65 (m, 2F, $\text{CF}_{2(6)}$); -127.38 (m, 2F, $\text{CF}_{2(7)}$). SMHR (IE): $m/z(\%) = 231(100)$, 664 (40).

2-Tridécafluorohexyl-1,1-di(2-tridécafluorohexylthioéthyl)-éthane (3c)

F: 64–66°C; RMN ^1H [CDCl_3 , δ (ppm/TMS)]: 2.42 (m, 4H); 2.71 (td, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 18.6$ Hz); 3.03 (m, 4H); 4.73 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz); RMN ^{13}C [CDCl_3 , δ (ppm/TMS)]: 29.9(s, S- CH_2); 31.3 (t, $\underline{\text{CH}_2}\text{-CF}_2$, $^2J_{\text{CF}} = 22.5$ Hz); 38.2 (t, $\text{CF}_2 - \underline{\text{CH}_2}$, $^2J_{\text{CF}} = 22.4$ Hz); 44.8 (s, $\text{CH}_2 - \underline{\text{CH-S}}$); RMN ^{19}F [CDCl_3 , δ (ppm/ CFCl_3): -82.53 (m, 9F, 3x CF_3); -114.82 (m, 6F, 3x $\text{CF}_{2(1)}$); -123.1 (m, 6F, 3x $\text{CF}_{2(2)}$); -124.24 (m, 6F, 3x $\text{CF}_{2(3)}$); -125.12 (m, 6F, 3x $\text{CF}_{2(4)}$); -127.32 (m, 6F, $\text{CF}_{2(5)}$). SMHR (IE): $m/z(\%) = 771(100)$, 1104 (38).

2-Heptadécafluorooctyl-1,1-di(2-heptadécafluorooctylthioéthyl)éthane (3d)

F: 69–71°C; RMN ^1H [CDCl_3 , δ (ppm/TMS)]: 2.45 (m, 4H); 2.72 (td, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 18.5$ Hz); 3.02 (m, 4H); 4.72 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz); RMN ^{13}C [CDCl_3 , δ (ppm/TMS)]: 29.8 (s, S- CH_2); 31.2 (t, $\text{CH}_2\text{-CF}_2$, $^2J_{\text{CF}} = 22.5$ Hz); 38.17 (t, $\text{CF}_2 - \underline{\text{CH}_2}$, $^2J_{\text{CF}} = 22.3$ Hz); 44.9 (s, $\text{CH}_2 - \underline{\text{CH-S}}$); RMN ^{19}F [CDCl_3 , δ (ppm/ CFCl_3): -82.53 (m, 9F, 3x CF_3); -115.51 (m, 6F, 3x $\text{CF}_{2(1)}$); -123.28 (m, 6F, 3x $\text{CF}_{2(2)}$); -123.04 (m, 6F, 6x $\text{CF}_{2(3)}$); -123.04 (m, 6F, 6x $\text{CF}_{2(4)}$); -123.87 (m, 6F, 3x $\text{CF}_{2(5)}$); -124.58 (m, 6F, $\text{CF}_{2(6)}$); -127.31 (m, 6F, $\text{CF}_{2(7)}$). SMHR (IE): $m/z(\%) = 971(100)$, 1404 (40).

Préparation des 2-(F-alkyl)dithiolanes

Dans un erlenmeyer rodé de 20 mL surmonté d'un réfrigérant on introduit 10 mmol de 2-(F-alkyl) énoles éthers, 10 mmol de 1,2-éthanedithiol et 0,5 mmol d'acide paratoluène sulfonique dans 10 mL de dichlorométhane. Le mélange est ensuite chauffé à reflux pendant 24 h. Après évaporation du solvant le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice en utilisant comme éluant le mélange dichlorométhane/éther de pétrole (50/50).

2-Tridécafluorohexylméthyl-1,3-dithiane (4a)

F: 59–61°C; RMN ^1H [CDCl_3 , δ (ppm/TMS)]: 2.67 (td, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 18.7$ Hz); 3.27 (m, 4H); 4.76 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz); RMN ^{13}C [CDCl_3 , δ (ppm/TMS)]: 39.0 (s, S- CH_2); 40.5 (t, $\text{CF}_2 - \underline{\text{CH}_2}$,

$^2J_{\text{CF}} = 19.7$ Hz); 44.1 (s, $\text{CH}_2 - \underline{\text{CH}}$); RMN ^{19}F [CDCl_3 , δ (ppm/ CFCl_3)]: -82.42 (m, 3F, CF_3); -114.56 (m, 2F, $\text{CF}_{2(1)}$); -123.14 (m, 2F, $\text{CF}_{2(2)}$); -124.22 (m, 2F, $\text{CF}_{2(3)}$); -125.02 (m, 2F, $\text{CF}_{2(4)}$); -127.58 (m, 2F, $\text{CF}_{2(5)}$). SMHR (IE): $m/z(\%) = 105(100), 438(38)$.

2-Heptadécafluorohexylméthyl-1,3-dithiane (4b)

F: $59\text{--}62^\circ\text{C}$; RMN ^1H [CDCl_3 , δ (ppm/TMS)]: 2.68 (td, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 18.3$ Hz); 3.28 (m, 4H); 4.78 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz); RMN ^{13}C [CDCl_3 , δ (ppm/TMS)]: 38.9 (s, $\text{S}-\text{CH}_2$); 40.5 (t, $\text{CF}_2 - \underline{\text{CH}_2}$, $^2J_{\text{CF}} = 20.3$ Hz); 44.1 (s, $\text{CH}_2 - \text{CH}$); RMN ^{19}F [CDCl_3 , δ (ppm/ CFCl_3)]: -82.05 (m, 3F, CF_3); -114.67 (m, 2F, $\text{CF}_{2(1)}$); -122.68 (m, 2F, $\text{CF}_{2(2)}$); -123.01 (m, 2F, $\text{CF}_{2(3)}$); -123.01 (m, 2F, $\text{CF}_{2(4)}$); -123.84 (m, 2F, $\text{CF}_{2(5)}$); -124.60 (m, 2F, $\text{CF}_{2(6)}$); -127.27 (m, 2F, $\text{CF}_{2(7)}$). SMHR (IE): $m/z(\%) = 105(100), 538(39)$.

REFERENCES

- [1] H. Zoghلامي, I. Chehidi, M. M. Chaabouni, and A. Baklouti, *J. Fluorine Chem.*, **125**, 1887 (2004).
- [2] E. Magnier, M. Tordeux, R. Goumont, K. Magder, and C. Wakselman, *J. Fluorine Chem.*, **124**, 55 (2003).
- [3] A. J. Laurent, I. M. Le Drean, and A. Selmi, *Tetrahedron Lett.*, **32**, 3071 (1991).
- [4] H. Uno, M. Tanaka, T. Inoue, and N. Ono, *Synthesis*, 471 (1999).
- [5] A. Chauvin, J. Greiner, R. Pastor, and A. Cambon, *Tetrahedron*, **42**, 663 (1986).
- [6] J. P. Bégué, D. Bonnet-Delpon, and A. M'Bida, *Tetrahedron Lett.*, **34**, 7753 (1993).
- [7] Y. C. Shen and J. H. Zheng, *J. Fluorine Chem.*, **35**, 513 (1987).
- [8] C. L. Bumgardner, J. E. Bunch, and M.-H. Whangbo, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 1883 (1986).
- [9] C. L. Bumgardner, J. E. Bunch, and M.-H. Whangbo, *J. Org. Chem.*, **51**, 4082 (1986).
- [10] H. Gunther, *NMR spectroscopy: An introduction* (Wiley, New York, 1980).