

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 *N*-Alkyl et *N*-Aroxysulfonylcarbamates de 1-*F*-Alkyl-2-Thiophenylethyle

I. Chehidi^a; H. Zoghلامي^a; A. Baklouti^a

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

To cite this Article Chehidi, I. , Zoghلامي, H. and Baklouti, A.(2008) '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

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426500701566980

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500701566980>

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 *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-aroxysulfonylcarbamates 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-sida⁷ ont été bien établies. De nombreux travaux réalisés dans notre laboratoire ont été consacrés à l'étude de la réactivité des isocyanates d'aropy 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 polyfluorés¹² 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:



R = alkyle, aryle

R₁ = alkyle, aryle, aroxysulfonyl, chlorosulfonyl

SCHÉMA 1

Lorsque l'alcool est tertiaire et encombré comme l'adamantan-1-ol¹⁴ ou le tertibutanol¹⁵ et en présence d'isocyanates *N*-sulfonylés, les carbamates obtenus subissent une décarboxylation et se transforment en sulfamates.

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

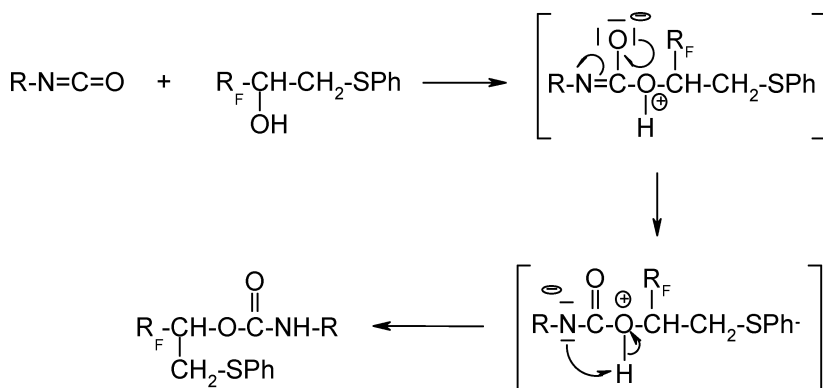


SCHÉMA 2

Le schéma 2 ci-dessous résume les résultats obtenus:

Vis-à-vis du chlorosulfonylisocyanate, le comportement de ces 1-*F*-alkyl-2-thiophényléthanol 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:

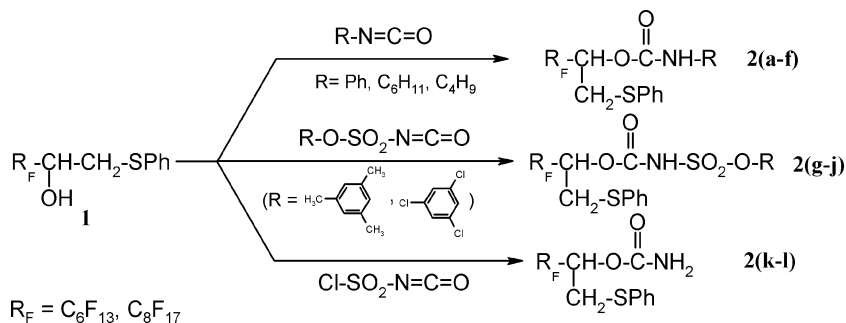


SCHÉMA 3

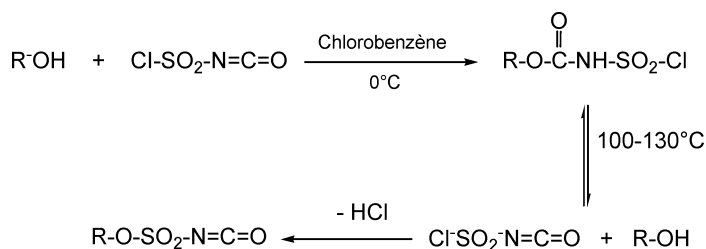


SCHÉMA 4

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.

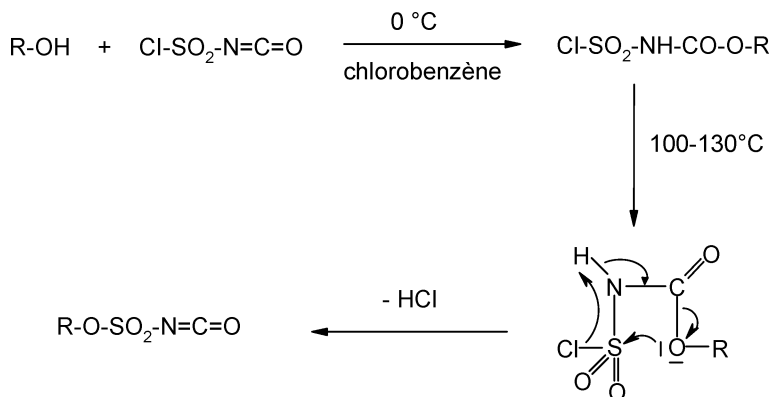
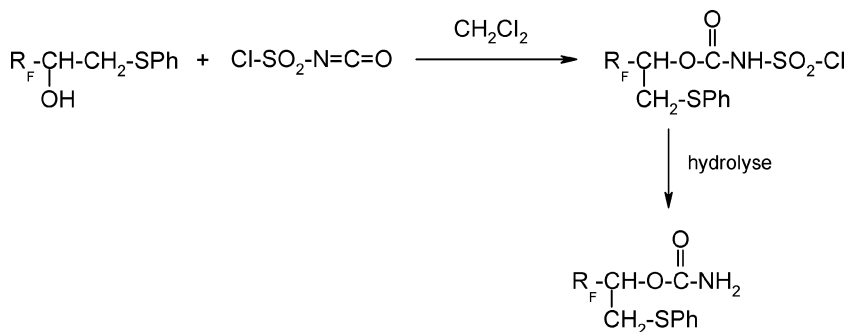


SCHÉMA 5

Cette transformation qui débute par une S_Ni n'a pas lieu avec les 1-*F*-alkyl-2-thiophényl-éthanol 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 chlorosulfonyl, conformément au schéma:



SCHEMA 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 sulfonyl qui augmente le caractère électrophile du carbone de l'isocyanate.¹⁴

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres RMN ont été réalisés sur un appareil Bruker 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: $\text{CF}_3\text{-CF}_{2(7)}\text{-CF}_{2(6)}\text{-CF}_{2(5)}\text{-CF}_{2(4)}\text{-CF}_{2(3)}\text{-CF}_{2(2)}\text{-CF}_{2(1)}$. 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 chlorosulfonyl.^{16,17} Les 1-*F*-alkyl-2-thiophényléthanol sont obtenus par réaction d'ouverture des époxypropanes *F*-alkylés par le thiophénol en présence de triton B.¹⁸

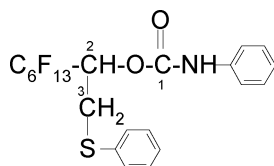
TABLEAU I Carbamates Préparés

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

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

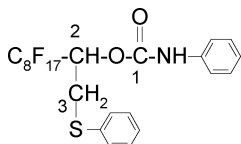
A 10 mmol d'isocyanate dissous dans 10 mL de dichlorométhane anhydre, on ajoute 10 mmol de 1-*F*-alkyl-2-thiophényléthanol dissous dans 10 mL du même solvant. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation à la température ambiante et sous atmosphère d'azote, pendant trois heures pour les alkylisocyanates 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 (CHCl₃), ν (cm⁻¹): 3369 (NH); 1771 (C=O); 1300–1100 (CF); RMN ¹H (CDCl₃, TMS): δ = 3.19 (syst AB, J_{AB} = 14.0 Hz, $^3J_{AX}$ = 10.2 Hz, $^3J_{BX}$ = 4.5 Hz, 2H, –SCH₂–); 5.55 (m, 1H, –CH–O); 6.46 (s, 1H, –NH); 7.17 (m, 10H_{arom}); RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃, TMS): δ = 33.7 (s, C₃); 69.2 (m, C₂); 114–137 (m, C_{arom}), 153.0 (s, C₁); RMN ¹⁹F (CDCl₃, CFCl₃): δ = –81.1 (t, 3F, CF₃); –120.7 (m, 2F, CF₂₍₁₎, J_{FF} = 289.0 Hz); –121.9 (m, 2F, CF₂₍₂₎); –123.6 (m, 2F, CF₂₍₃₎); –124.9 (m, 2F, CF₂₍₄₎); –126.1 (m, 2F, CF₂₍₅₎); HRMS: M⁺ calculée 591.0537, trouvée 591.0559.

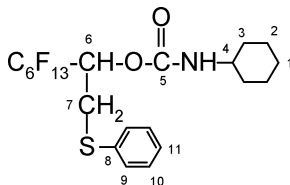
N-Phénylcarbamate de 1-Heptadécafluorooctyl-2-thiophényléthyle (**2b**)



P. F.: 102–103°C; IR (CHCl₃), ν (cm⁻¹): 3351 (NH); 1778 (C=O); 1300–1100 (CF); RMN ¹H (CDCl₃, TMS): δ = 3.21 (syst AB, J_{AB} = 14.0 Hz, $^3J_{AX}$ = 10.2 Hz, $^3J_{BX}$ = 4.4 Hz, 2H, –SCH₂–); 5.58 (m, 1H, –CH–O); 6.47 (s, 1H, –NH); 7.21 (m, 10H_{arom}); RMN ¹³C (CDCl₃, TMS): δ = 33.7

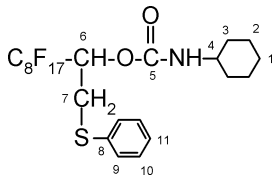
(s, C₃); 69.3 (m, C₂); 115.0–137.2 (m, C_{arom}); 151.1 (s, C₁); RMN ¹⁹F (CDCl₃, CFCl₃): δ = −81.6 (t, 3F, CF₃), −119.2 (m, 2F, CF₂₍₁₎, J_{FF} = 285.0 Hz); −122.2 (m, 2F, CF₂₍₂₎); −122.6 (m, 6F, CF_{2(3–5)}); −123.5 (m, 2F, CF₂₍₆₎), −127.6 (m, 2F, CF₂₍₇₎). HRMS: M⁺ calculée 691.0473, trouvée 691.0450.

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



P. F.: 97–98°C; IR (CHCl₃), ν(cm^{−1}): 3374 (NH); 1760 (C=O); 1300–1100 (CF); RMN ¹H (CDCl₃, TMS): δ 1.05–1.83 (m, 10H, −(CH₂)₅); 3.12 (syst AB, J_{AB} = 14.0 Hz, ³J_{AX} = 10.5 Hz, ³J_{BX} = 4.9 Hz, 2H, −SCH₂−); 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 ¹³C (CDCl₃, TMS): δ = 24.5 (s, C₁); 25.6 (s, C₂); 29.9 (s, C₃); 33.4 (s, C₇); 50.5 (s, C₄); 68.5 (m, C₆); 127.2 (s, C₁₁); 128.9 (s, C₁₀); 131.8 (s, C₉); 134.8 (s, C₈); 153.6 (s, C₅); RMN ¹⁹F (CDCl₃, CFCl₃): δ = −81.7 (t, 3F, CF₃); −120.7 (m, 2F, CF₂₍₁₎, J_{FF} = 284.0 Hz); −122.0 (m, 2F, CF₂₍₂₎); −123.6 (m, 2F, CF₂₍₃₎); −124.9 (m, 2F, CF₂₍₄₎); −126.8 (m, 2F, CF₂₍₅₎). HRMS: M⁺ calculée 597.1007, trouvée 597.1029.

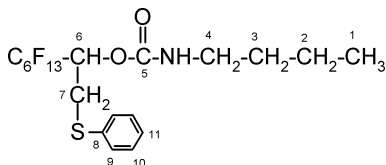
***N*-Cyclohexylcarbamate de 1-Heptadécafluorooctyl-2-thiophényléthyle (2d)**



P. F.: 106–107°C; IR (CHCl₃), ν(cm^{−1}): 3374 (NH); 1762 (C=O); 1300–1100 (CF); RMN ¹H (CDCl₃, TMS): δ = 1.00–1.82 (m, 10H, −(CH₂)₅); 3.12 (syst AB, J_{AB} = 14.0 Hz, ³J_{AX} = 10.5 Hz, ³J_{BX} = 4.8 Hz, 2H, −SCH₂−); 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 ¹³C (CDCl₃, TMS): δ = 24.5 (s, C₁); 25.3 (s, C₂); 29.6 (s, C₃); 33.4 (s, C₇); 50.2 (s, C₄); 68.5 (m, C₆); 127.3 (s, C₁₁); 129.0 (s, C₁₀); 131.2 (s, C₉); 134.4 (s, C₈); 153.0 (s, C₅); RMN ¹⁹F (CDCl₃, CFCl₃): δ = −82.0 (t, 3F, CF₃); −121.7 (m,

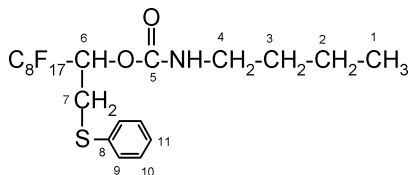
2F, $\text{CF}_{2(1)}$, $J_{\text{FF}} = 286.0$ Hz); -122.8 (m, 8F, $\text{CF}_{2(2-5)}$); -123.7 (m, 2F, $\text{CF}_{2(6)}$); -127.1 (m, 2F, $\text{CF}_{2(7)}$). HRMS: M^+ calculée 697.0943, trouvée 697.0967.

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



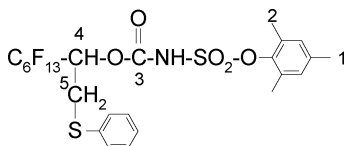
P. F.: $95-96^\circ\text{C}$; IR (CHCl_3), ν (cm^{-1}): 3365 (NH); 1763 ($\text{C}=\text{O}$); 1300–1100 (CF); RMN ^1H (CDCl_3 , TMS): $\delta = 0.85$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 3H, CH_3); 1.20 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$); 1.32 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$); 3.17 (m, 4H, $-\text{NCH}_2-$ et $-\text{SCH}_2-$); 4.65 (s, 1H, $-\text{NH}$); 5.53 (m, 1H, $-\text{CH}-\text{O}$); 7.20 (m, 5H); RMN ^{13}C (CDCl_3 , TMS): $\delta = 13.5$ (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): $\delta = -81.4$ (t, 3F, CF_3); -119.7 (m, $J_{\text{FF}} = 285.0$ Hz, 2F, $\text{CF}_{2(1)}$); -122.8 (m, 2F, $\text{CF}_{2(2)}$); -123.6 (m, 2F, $\text{CF}_{2(3)}$); -124.3 (m, 2F, $\text{CF}_{2(4)}$); -126.2 (m, 2F, $\text{CF}_{2(5)}$); HRMS: M^+ calculée 571.0850, trouvée 571.0879.

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



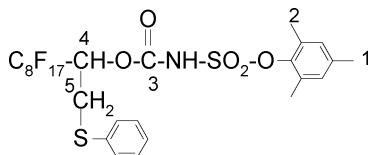
P. F.: $100-101^\circ\text{C}$; IR (CHCl_3), ν (cm^{-1}): 3370 (NH); 1771 ($\text{C}=\text{O}$); 1300–1100 (CF); RMN ^1H (CDCl_3 , TMS): $\delta = 0.85$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 3H, CH_3); 1.23 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$); 1.34 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$); 3.25 (m, 2H, $-\text{NCH}_2-$ et $-\text{SCH}_2-$); 4.65 (s, 1H, $-\text{NH}$); 5.60 (m, 1H, $-\text{CH}-\text{O}$); 7.25 (m, 5H); RMN ^{13}C (CDCl_3 , TMS): $\delta = 13.6$ (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): $\delta = -81.7$ (t, 3F, CF_3); -118.7 (m, $J_{\text{FF}} = 286.0$ Hz, 2F, $\text{CF}_{2(1)}$); -122.5 (m, 8F, $\text{CF}_{2(2-5)}$); -123.6 (m, 2F, $\text{CF}_{2(6)}$); -127.0 (m, 2F, $\text{CF}_{2(7)}$). HRMS: M^+ calculée 671.0786, trouvée 647.0797.

***N*-(2,4,6)-Triméthylphénoxy-sulfonylcarbamate de 1-Tridécafluorooctyl-2-thiophényl-éthyle (2g)**



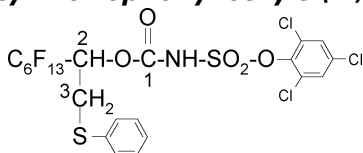
P. F.: 80–81°C; IR (CHCl₃), ν (cm⁻¹): 3374 (NH); 1763 (C=O); 1384 et 1171 (SO₂); 1300–1100 (CF); RMN ¹H (CDCl₃, TMS): δ = 2.20 (s, 3H, CH₃); 2.35 (s, 6H, CH₃); 3.23 (syst AB, J_{AB} = 13.9 Hz, $^3J_{AX}$ = 10.5 Hz, $^3J_{BX}$ = 4.8 Hz, 2H, –SCH₂–); 5.54 (m, 1H, –CH–O); 6.94 (s, 1H, –NH); 7.43 (m, 7H_{arom}); RMN ¹³C (CDCl₃, TMS): δ = 16.9 (s, C₁); 20.6 (s, C₂); 33.5 (s, C₅); 71.1 (m, C₄); 127.7–137.2 (m, C_{arom}); 148.6 (s, C₃); RMN ¹⁹F (CDCl₃, CFCl₃): δ = –81.6 (t, 3F, CF₃); –120.4 (m, J_{FF} = 286.0 Hz, 2F, CF₂₍₁₎); –123.1 (m, 2F, CF₂₍₂₎); –123.6 (m, 2F, CF₂₍₃₎); –124.5 (m, 2F, CF₂₍₄₎); –126.1 (m, 2F, CF₂₍₅₎). HRMS: M⁺ calculée 713.0575, trouvée 713.0596.

***N*-(2,4,6)-Triméthylphénoxy-sulfonylcarbamate de 1-Heptadécafluorooctyl-2-thiophényl-éthyle (2h)**



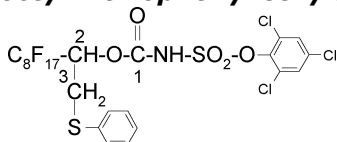
P. F.: 89–90°C; IR (CHCl₃), ν (cm⁻¹): 3362 (NH); 1779 (C=O); 1376 et 1141 (SO₂); 1300–1100 (CF); RMN ¹H: (CDCl₃, TMS): δ = 2.22 (s, 3H, CH₃); 2.35 (s, 6H, CH₃); 3.28 (syst AB, J_{AB} = 13.8 Hz, $^3J_{AX}$ = 10.5 Hz, $^3J_{BX}$ = 4.6 Hz, 2H, –SCH₂–); 5.53 (m, 1H, –CH–O); 6.9 (s, 1H, NH); 7.4 (m, 7H_{arom}); RMN ¹³C (CDCl₃, TMS): δ = 17.0 (s, C₁); 20.7 (s, C₂); 33.6 (s, C₅); 71.1 (m, C₄); 127.6–137.3 (m, C_{arom}); 148.2 (s, C₃); RMN ¹⁹F (CDCl₃, CFCl₃): δ = –81.6 (t, 3F, CF₃); –120.7 (m, J_{FF} = 286.0 Hz, 2F, CF₂₍₁₎); –122.1 (m, 2F, CF₂₍₂₎); –122.6 (m, 6F, CF_{2(3–5)}); –123.5 (m, 2F, CF₂₍₆₎); –126.9 (m, 2F, CF₂₍₇₎). HRMS: M⁺ calculée 813.0511, trouvée 813.0538.

***N*-(2,4,6)-Trichlorophénoxy-sulfonylcarbamate de 1-Tridécafluorooctyl-2-thiophényl-éthyle (2i)**



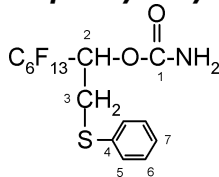
P. F.: 110–111°C; IR (CHCl₃), $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3374 (NH); 1763 (C=O); 1384 et 1173 (SO₂); 1300–1100 (CF); RMN ¹H (CDCl₃, TMS): δ = 3.25 (syst AB, J_{AB} = 14.0 Hz, $^3J_{AX}$ = 10.5 Hz, $^3J_{BX}$ = 4.6 Hz, 2H, –SCH₂–); 5.42 (m, 1H, –CH–O); 7.27 (m, 7H_{arom}); 8.21 (s, 1H, –NH); RMN ¹³C (CDCl₃, TMS): δ = 33.6 (s, C₃); 71.4 (m, C₂); 128.2–148.1 (m, C_{arom}); 156.2 (s, C₁); RMN ¹⁹F (CDCl₃, CFCl₃): δ = –81.2 (t, 3F, CF₃); –120.4 (m, J_{FF} = 285.0 Hz, 2F, CF₂₍₁₎); –122.3 (m, 2F, CF₂₍₂₎); –123.1 (m, 2F, CF₂₍₃₎); –123.8 (m, 2F, CF₂₍₄₎); –127.2 (m, 2F, CF₂₍₅₎). HRMS: M⁺ calculée 772.8936, trouvée 772.8967.

***N*-(2,4,6)-Trichlorophénoxy-sulfonylcarbamate de 1-Heptadécafluorooctyl-2-thiophényl-éthyle (2j)**

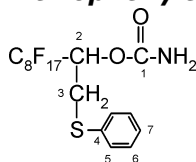


P. F.: 119–120°C; IR (CHCl₃), $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3364 (NH); 1777 (C=O); 1402 et 1172 (SO₂); 1300–1100 (CF); RMN ¹H (CDCl₃, TMS): δ = 3.20 (syst AB, J_{AB} = 14.0 Hz, $^3J_{AX}$ = 10.5 Hz, $^3J_{BX}$ = 4.6 Hz, 2H, –SCH₂–); 5.45 (m, 1H, –CH–O); 7.3 (m, 7H_{arom}); 8.15 (s, 1H, –NH); RMN ¹³C (CDCl₃, TMS): δ = 33.6 (s, C₃); 71.4 (m, C₂); 128.3–142.3 (m, C_{arom}); 156.3 (s, C₁); RMN ¹⁹F (CDCl₃, CFCl₃): δ = –81.6 (t, 3F, CF₃); –120.7 (m, J_{FF} = 286.0 Hz, 2F, CF₂₍₁₎); –122.0 (m, 2F, CF₂₍₂₎); –122.6 (m, 6F, CF_{2(3–5)}); –123.5 (m, 2F, CF₂₍₆₎); –126.9 (m, 2F, CF₂₍₇₎). HRMS: M⁺ calculée 872.8872, trouvée 872.8897.

***N*-(2-Thiophényl-éthyl)-1-Tridécafluorooctyl-2-thiophényl-éthylcarbamate (2k)**



P. F.: 127–128°C; IR (CHCl₃), $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3457 et 3353 (NH₂); 1778 (C=O); 1300–1100 (CF); RMN ¹H (CDCl₃, TMS): δ = 3.25 (syst AB, J_{AB} = 14.5 Hz, $^3J_{AX}$ = 10.0 Hz, $^3J_{BX}$ = 4.5 Hz, 2H, –SCH₂–); 4.77 (s, 2H, –NH₂); 5.46 (m, 1H, –CH–O); 7.30 (m, 5H_{arom}); RMN ¹³C (CDCl₃, TMS): δ = 33.5 (s, C₃); 69.2 (m, C₂); 127.6 (m, C₇); 129.6 (s, C₆); 131.3 (s, C₅); 134.3 (s, C₄); 154.5 (s, C₁); RMN ¹⁹F (CDCl₃, CFCl₃): δ = –81.3 (t, 3F, CF₃); –120.7 (m, J_{FF} = 293.0 Hz, 2F, CF₂₍₁₎); –123.4 (m, 2F, CF₂₍₂₎); –124.5 (m, 2F, CF₂₍₃₎); –124.9 (m, 2F, CF₂₍₄₎); –127.1 (m, 2F, CF₂₍₅₎). HRMS: M⁺ calculée 515.0224, trouvée 515.0251.

1-Heptadécafluorooctyl-2-thiophényléthylcarbamate (2I)

P. F.: 144–145°C; IR (CHCl₃), $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3455 et 3354 (NH₂); 1778 (C=O); 1300–1100 (CF); RMN ¹H (CDCl₃, TMS): δ = 3.22 (syst AB, J_{AB} = 14.5 Hz, $^3J_{\text{AX}}$ = 10.0 Hz, $^3J_{\text{BX}}$ = 4.5 Hz, 2H, –SCH₂–); 4.85 (s, 2H, –NH₂); 5.51 (m, 1H, –CH–O); 7.30 (m, 5H_{arom}); RMN ¹³C (CDCl₃, TMS): δ = 33.5 (s, C₃); 69.2 (m, C₂); 127.6 (s, C₇); 129.6 (s, C₆); 131.4 (s, C₅); 134.2 (s, C₄); 154.4 (s, C₁); RMN ¹⁹F (CDCl₃, CFCl₃): δ = –81.6 (t, 3F, CF₃); –119.7 (m, J_{FF} = 298.0 Hz, 2F, CF₂₍₁₎); –122.6 (m, 8F, CF_{2(2–5)}); –123.7 (m, 2F, CF₂₍₆₎); –126.9 (m, 2F, CF₂₍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).