



SYNTHÈSE DE N-AROXY(ALCOXY)SULFONYLCARBAMATES DE 1-F-OCTYL-2-FLUOROÉTHYLE

H. Rmedi ^a, M. Beji ^b, A. Baklouti ^{a*}

^a *Laboratoire de Chimie Organique Structurale, Faculté des Sciences de Tunis,
Campus Universitaire, 1092 Tunis, Tunisie*

^b *Institut Préparatoire aux Études d'Ingénieur de Tunis*

(Reçu le 25 Février 2004, accepté le 22 Novembre 2004)

ABSTRACT: The action of 1-*F*-octyl-2-fluoroethanol on the Aroxy(alcoxy)sulfonyl isocyanates gives corresponding carbamates. The reaction takes place in anhydrous ether at 0°C.

RESUME : L'action du 1-*F*-octyl-2-fluoroéthanol sur les isocyanates d'aroxy(alcoxy) sulfonyle dans l'éther anhydre à 0°C conduit aux carbamates correspondants avec des rendements satisfaisants.

INTRODUCTION

L'addition de composés hydroxylés, notamment les alcools, sur les isocyanates, conduit généralement aux carbamates dont les propriétés pesticides, bactéricides et anti-cancéreuses ont fait l'objet de plusieurs études [1-7].

Lors de nos travaux précédents, nous avons étudié la réactivité des isocyanates d'aroxy(alcoxy) sulfonyle vis-à-vis d'alcools et de thiols hautement fluorés [8,9], de diols *F*-alkylé [10], d'amines hautement fluorés [11] et d'aminoalcools polyfluorés [12].

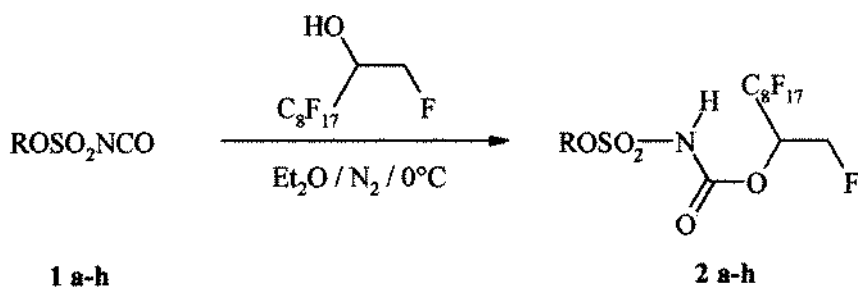
Le présent travail est relatif à la synthèse d'un nouveau type de carbamates comportant une chaîne *F*-alkylée et un groupement monofluoré, obtenus par addition du 1-*F*-octyl-2-fluoroéthanol sur les isocyanates d'aroxy et d'alcoxysulfonyle.

RESULTATS ET DISCUSSION

L'intérêt principal de ce travail réside dans la synthèse des premiers carbamates ayant une partie contenant une chaîne polyfluorée avec un groupement monofluoré. Cette particularité structurale peut conférer à ces uréthanes les propriétés dont sont pourvus les composés hautement fluorés, en l'occurrence une grande stabilité thermique et chimique, ainsi que les caractéristiques propres aux composés monofluorés à savoir les nombreuses propriétés biologiques et pharmacologiques. Ces carbamates feront ultérieurement l'objet de tests biologiques.

La synthèse de ces uréthanes a été réalisée dans des conditions strictement anhydres et à basse température (0°C). La réaction mise en jeu correspond à une addition équimolaire du 1-*F*-octyl-2-fluoroéthanol en solution dans l'éther anhydre sur les isocyanates d'aroxy et d'alcoxysulfonyle (**1a-h**), conduisant ainsi aux N-aroxy(alcoxy)sulfonylcarbamates de 1-*F*-octyl-2-fluoroéthyle (**2a-h**), obtenus avec de bons rendements (schéma 1).

* correspondant



R = phényle	a
4-méthylphényle	b
2, 4,6-triméthylphényle	c
4-chlorophényle	d
2, 4,6-trichlorophényle	e
4-nitrophényle	f
2, 3, 4, 5,6-pentafluorophényle	g
2, 2,2-trichloroéthyle	h

Schéma 1 : Action de 1-*F*-octyl-2-fluoroéthanol sur les isocyanates d'aroxy(alcoxy)sulfonyle.

La vitesse de la réaction dépend essentiellement de la structure des isocyanates. En effet nous avons noté que dans le cas des isocyanates dérivés des phénols substitués par des atomes ou des groupements électroattracteurs (**1d**, **1f**, **1g**, **1h**), la réaction est pratiquement instantanée, alors que dans le cas des isocyanates renfermant des substituants électrodonneurs (**1b**, **1c**), la réaction s'achève au bout de quelques minutes.

Il est important de signaler la stabilité thermique et chimique de ces carbamates. Nous n'avons pas en effet constaté une décarboxylation de ces produits même par chauffage prolongé à 130°C. Nous n'avons pas non plus détecté des produits d'élimination de HF par action d'une base comme c'est le cas pour d'autres structures possédant une chaîne *F*-alkylée avec un groupement monofluoré (schéma 2).

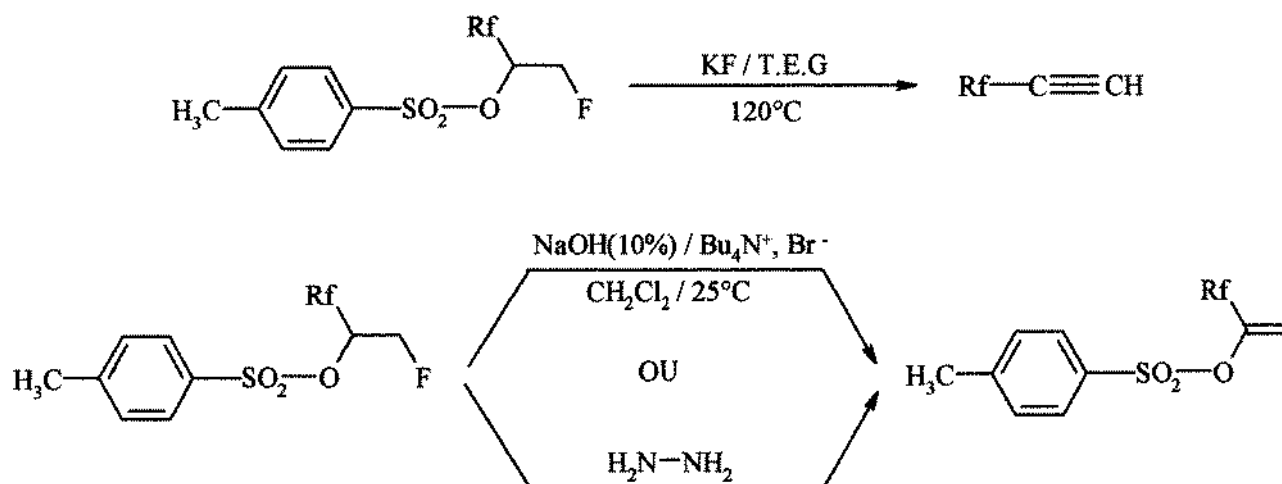


Schéma 2 : Réactivité de 1-*F*-alkyl-2-fluorotosyléthane vis-à-vis de composés à caractère basique.

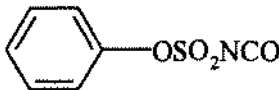
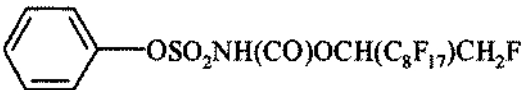
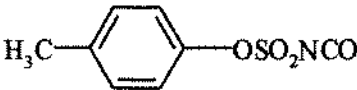
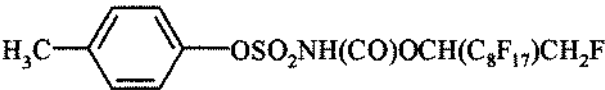
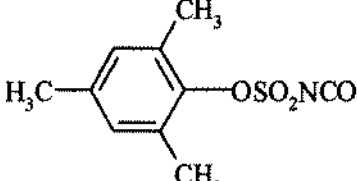
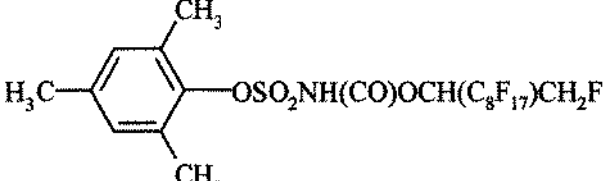
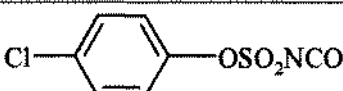
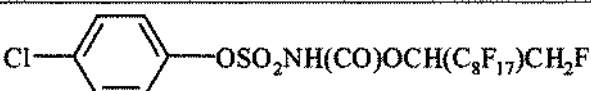
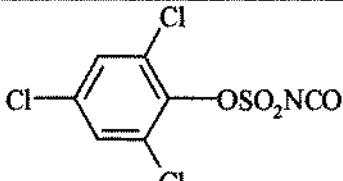
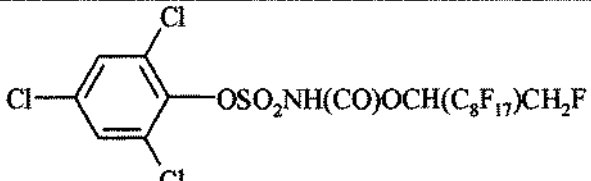

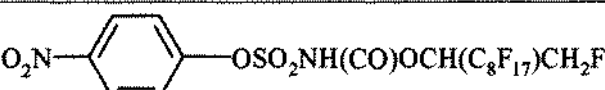
Ceci est probablement dû à la plus faible mobilité de l'hydrogène, lié au carbone portant le groupe *F*-alkyle, à cause de l'effet électrodonneur par mésomérie de l'azote au niveau de la fonction carbamate.

Le tableau regroupe les *N*-aroxy(alcoxy)sulfonylcarbammates de 1-*F*-octyl-2-fluoroéthyle synthétisés.

L'étude de la réactivité de ces carbammates confirme la contribution à la stabilité thermique et chimique de la chaîne *F*-alkylée comme c'est le cas pour d'autres types de carbammates *F*-alkylés que nous avons synthétisés dans de précédents travaux [8,9].

L'élimination de HF qui n'a pas eu lieu nous aurait permis d'obtenir des dérivés *F*-alkylés avec la formation d'une insaturation qui peut être considérée comme étant un centre polymérisable permettant l'accès à de nouveaux matériaux.

Tableau : *N*-aroxy(alcoxy)sulfonylcarbammates de 1-*F*-octyl-2-fluoroéthyle préparés.

Isocyanates	Carbammates	Durée (min)	Rdt (%)
		15	75
		15	72
		20	68
		5	78
		5	80
		2	88
$C_6F_5OSO_2NCO$	$C_6F_5OSO_2NH(CO)OCH(C_8F_{17})CH_2F$	2	90
$CCl_3CH_2OSO_2NCO$	$CCl_3CH_2OSO_2NH(CO)OCH(C_8F_{17})CH_2F$	5	85



Partie expérimentale

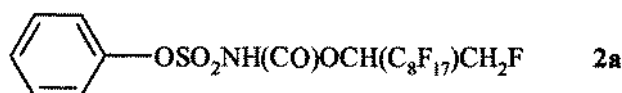
Les spectres RMN ont été réalisés sur un appareil Bruker AC 300, à 300 MHz pour ^1H et à 282 MHz pour ^{19}F . Le TMS a été utilisé comme référence interne pour ^1H et le CFCl_3 pour ^{19}F . Les spectres IR (CHCl_3) ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer Paragon 1000 PC. Les spectres de masse ont été réalisés par la méthode ionisation électro-spray en mode ESI NEG.

Les isocyanates d'aroxy et d'alcoxysulfonyl (1a-h) ont été préparés par l'action des phénols et des alcools correspondants sur l'isocyanate de chlorosulfonyl [13,14], le 1-*F*-octyl-2-fluoroéthanol a été préparé selon la méthode décrite dans littérature [15].

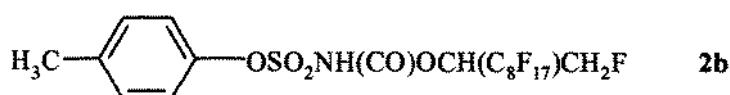
Synthèse des *N*-aroxy(alcoxy)sulfonylcarbammates de 1-*F*-octyl-2-fluoroéthyle :

Mode opératoire général

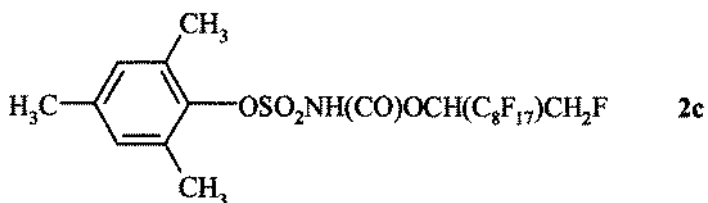
A 10 mmol d'isocyanate (1a-h) dissous dans 10ml d'éther anhydre, on ajoute 10 mmol de 1-*F*-octyl-2-fluoroéthanol dissous dans 10 ml du même solvant. Le milieu réactionnel est ensuite maintenu sous agitation pendant 30 min (selon la nature de l'isocyanate de départ) à la température ambiante. On évapore le solvant sous vide et on sépare les produits par chromatographie sur colonne de silice (éluant : 30% éther éthylique, 70% éther de pétrole). On recristallise enfin le carbamate dans le cyclohexane.



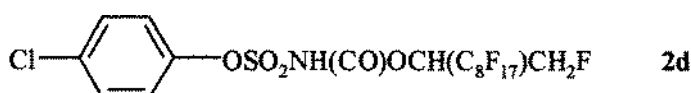
F, 83, 2 °C. IR (ν , cm^{-1}): 3341 (NH); 1762 (C=O); 1378-1175 (SO_2); 1300-1100 (CF). RMN ^1H (δ ppm): 8, 3 (1H, NH); 7, 35 (5H arom); 5, 73 (1H, CH-O); 4, 75 (2H, $\text{CH}_2\text{-F}$). RMN ^{19}F (δ ppm): 81, 2 (3F, CF_3); 42, 3 (2F, CF_2); 40, 1 (8F, (4 CF_2)); 39, 3 (2F, CF_2); 35, 9 (2F, CF_2); -73, 2 (1F, $\text{CH}_2\text{-F}$). SM: 680, 2922 (100).



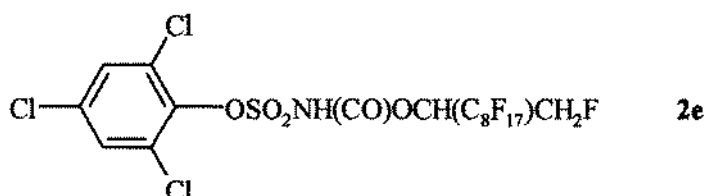
F, 56, 2 °C. IR (ν , cm^{-1}): 3325 (NH); 1768 (C=O); 1375-1180 (SO_2); 1300-1100 (CF). RMN ^1H (δ ppm): 8, 45 (1H, NH); 7, 2 (4H, arom); 5, 75 (1H, CH-O); 4, 8 (2H, $\text{CH}_2\text{-F}$); 2, 35 (3H, CH_3). RMN ^{19}F (δ ppm) : 81,2 (3F, CF_3); 42,3 (2F, CF_2); 40 (8F, 4 (CF_2)); 39,3 (2F, CF_2); 35,8 (2F, CF_2) ; - 73,2 (1F, $\text{CH}_2\text{-F}$). SM: 694, 3193 (100).



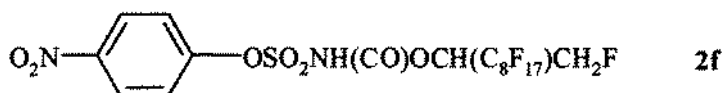
F, 78, 5 °C. IR (ν , cm^{-1}): 3346 (NH); 1765 (C=O); 1380-1190 (SO_2); 1300-1100 (CF). RMN ^1H (δ ppm): 8, 4 (1H, NH); 6, 87 (2H, arom); 5, 7 (1H, CH-O); 4, 73 (2H, $\text{CH}_2\text{-F}$); 2, 3 (6H, 2(CH_3)); 2, 25 (3H, CH_3). RMN ^{19}F (δ ppm) 81, 2 (3F, CF_3); 42, 3 (2F, CF_2); 40 (8F, (4 CF_2)); 39, 3 (2F, CF_2); 35, 8 (2F, CF_2); -73,2 (1F, $\text{CH}_2\text{-F}$). SM: 722, 0305 (100).



F, 97, 6 °C. IR (ν , cm^{-1}): 3335 (NH); 1770 (C=O); 1390 -1195 (SO_2); 1300 -1100 (CF). RMN ^1H (δ ppm): 8, 6 (1H, NH); 7, 3 (4H, arom); 5, 75 (1H, CH-O); 4, 8 (2H, $\text{CH}_2\text{-F}$). RMN ^{19}F (δ ppm): 80, 9(3F, CF_3); 42, 1(2F, CF_2); 39, 9 (8F, 4 (CF_2)); 39 (2F, CF_2); 35, 6 (2F, CF_2); -73, 8 (1F, $\text{CH}_2\text{-F}$). SM: 714, 7372 (100).



F, 90, 5 °C. IR (ν , cm^{-1}): 3348 (NH); 1770 (C=O); 1395-1174 (SO_2); 1300-1100 (CF). RMN ^1H (δ ppm): 8, 65 (1H, NH); 7, 4 (2H, arom); 5, 73 (1H, CH-O); 4, 8 (2H, $\text{CH}_2\text{-F}$). RMN ^{19}F (δ ppm): 81, 1 (3F, CF_3); 42, 4(2F, CF_2); 40, 1 (8F, 4 (CF_2)); 39, 2 (2F, CF_2); 35, 8 (2F, CF_2); -73 (1F, $\text{CH}_2\text{-F}$). SM: 783, 6273 (100).



F, 80 °C. IR (ν , cm^{-1}): 3362 (NH); 1770 (C=O); 1400-1170 (SO_2); 1300-1100 (CF). RMN ^1H (δ ppm): 8, 6 (1H, NH); 8 (4H, arom); 5, 9 (1H, CH-O); 5 (2H, $\text{CH}_2\text{-F}$). RMN ^{19}F (δ ppm): 85, 6 (3F, CF_3); 47, 1(2F, CF_2); 44, 8(8F, 4 (CF_2)); 44 (2F, CF_2); 40, 5 (2F, CF_2); -69, 5 (1F, $\text{CH}_2\text{-F}$). SM: 725, 2897 (100).



F, 91, 2 °C. IR (ν , cm^{-1}): 3350 (NH); 1772 (C=O); 1398-1167 (SO_2); 1300-1100 (CF). RMN ^1H (δ ppm): 8, 8 (1H, NH); 5, 78 (1H, CH-O); 4, 88 (2H, $\text{CH}_2\text{-F}$). RMN ^{19}F (δ ppm): 80, 8 (3F, CF_3); 42(2F, CF_2); 39, 8 (8F, 4(CF_2)); 39, 3 (2F, CF_2); 35, 5 (2F, CF_2); 10, 32 to -0, 71 (5F arom); -74 (1F, $\text{CH}_2\text{-F}$). SM: 770, 2443 (100).



F, 121 °C. IR (ν , cm^{-1}): 3340 (NH); 1760 (C=O); 1405-1173 (SO_2); 1300-1100 (CF). RMN ^1H (δ ppm): 8, 35 (1H, NH); 5, 74 (1H, CH-O); 4, 8 (2H, $\text{CH}_2\text{-F}$); 2, 28 (2H, $\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{-O}$). RMN ^{19}F (δ ppm): 81, 2 (3F, CF_3); 41, 3 (2F, CF_2); 39, 8 (8F, 4(CF_2)); 39, 3 (2F, CF_2); 35, 9 (2F, CF_2); -73, 3 (1F, $\text{CH}_2\text{-F}$). SM : 735, 5827 (100).

Références

- [1] D. B. Kallander, *Diss. Abstr. Int. B.* 54 1994, 11, 5495.
- [2] L. H. Machemer and M. Pickel, *Toxicology.* 1994, 91 1, 29-36.
- [3] E. F. Hill, *Handbook Ecotoxicology.* , 1995, pp. 243-74.
- [4] R. Andree, M. W. Drewes, A. Merhold, H. J. Santel and M. Dolliger. *Ger Offen. DE* 4, 412, 079 (Cl. C07D 239/54) 23 fev 1995.
- [5] L. H. Machemer and M. Pickel. *Toxicology.* 1994, 91 1, 105-109.



- [6] M. N. R. Arasaki, H. Ishitsuka, I. Kuruma, M. M. C. Miwa, N. Shimma. Umeda. Isao *Imperial Higashihak. Eur. Pat. Appl.* Ep 602, 454 (Cl. C07H 19/067), 22 juin **1994**.
- [7] M. A. D. Collins, M. I Chicarelli-Robinson, J. S. Bryans, S. J. Brocchini and C. J. Lartham. *PCT Int. Appl.* W O. 97 04,513 (Cl C07d 241/08) 3 mars **1994**.
- [8] M. El Kateb, M. Beji, A. Baklouti, *Journal of Fluorine Chemistry* **1997**, 81, 139.
- [9] M. Beji, H. Sbihi, A. Baklouti, A. Cambon, *Journal of Fluorine Chemistry* **1999**, 99, 17.
- [10] H. Sbihi, M. Beji, A. Baklouti, *Journal of Fluorine Chemistry* **2000**, 105/1, 103.
- [11] M. El Kateb, M. Beji, A. Baklouti, *Journal of Fluorine Chemistry* **1999**, 94, 119.
- [12] H. Sbihi, M. Beji, A. Baklouti, *Journal of Fluorine Chemistry* **2002**, 115, 161- 164.
- [13] G. Lohau, *Chem. Ber* **1972**, 105, 2791.
- [14] M. Hedayatullah, J.F. Brault, *C.R. Acad. Sci.* **1977**, C 285, 153.
- [15] C. Coudures, R. Pastor, S. Szonyi, A. Combon, *J. Fluorine Chem* **1984**, 24, 105.