

Received: December 2, 1976

REACTIVITE DES PERFLUOROHALOGENO ALCANES EN PRESENCE DE COUPLES
METALLIQUES

I - Préparation du chlorotrifluoroéthylène à partir du trichloro-
1,1,2 trifluoro-1,2,2 éthane dans des solvants aprotiques dissociants

H. BLANCOU, A. COMMEYRAS

Laboratoire de Chimie Organique, E.R.A. 555, "Intermédiaires réactionnels et mécanismes de réaction." Université des Sciences et Techniques du Languedoc - Place E. Bataillon - 34060 Montpellier Cédex.

SUMMARY : A new preparation of chlorotrifluoroethylen by reaction at room temperature of 1,1,2-trichloro 1,2,2-trifluoro ethan on metallic couple (Zn-Cu,Zn-Hg, Zn-Cd,Zu-Pb) in aprotic and dissociant solvents (DMSO,DMF,HMPT, acetonitrile) is reported. The influence of solvent and couple is discussed.

RESUME : Nous décrivons une nouvelle préparation du chlorotrifluoroéthylène par réaction à température ambiante du trichloro-1,1,2 trifluoro-1,2,2 éthane sur des couples métalliques (Zn-Cu,Zn-Hg,Zu-Cd,Zn-Pb) dans des solvants aprotiques et dissociants (DMSO,DMF,HMPT,acétonitrile) ; le rôle du solvant et du couple métallique est discuté.

Précurseur de polymères fluorés, le chlorotrifluoroéthylène $CF_2=CFCl$ (I), est en général préparé à partir du trichloro-1,1,2 trifluoro-1,2,2 éthane $CFC1_2-CF_2Cl$ (II) selon trois procédés différents :

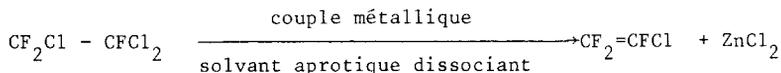
1/ - En entraînant (II) à l'état gazeux par un courant d'hydrogène sur des métaux, des alliages métalliques ou des mélanges de métaux et d'oxydes métalliques à des températures comprises entre 200°C et 600°C (1).

2/ - En phase liquide (2) par action sur (II) d'un métal (fer ou zinc) ou d'alliages métalliques finement divisés au reflux d'un solvant (eau, éthanol, méthanol) pendant plusieurs heures. Dans ce cas, des tentatives d'amélioration de ce procédé ont consisté, soit à utiliser des agents mouillants comme additifs (3), soit à activer la surface métallique par décapage en milieu acide. (4)

3/ - par réduction électrochimique de (II) sur mercure à potentiel contrôlé (- 1,57 V, *vs*, ECS) dans un solvant mixte (eau - éthanol) (5).

Nous décrivons dans cette note de nouvelles conditions opératoires permettant d'améliorer sensiblement la préparation de (I).

(I) est, en effet, préparé par addition lente de (II) à une dispersion de couple zinc-cuivre dans du diméthylsulfoxyde (DMSO) à température ambiante. La réaction instantanée, très exothermique qui se produit conduit à un dégagement gazeux qui, à l'analyse, est constitué par 80% de chlorotrifluoroéthylène (I), et 20% de produit de départ entraîné par le dégagement de (I). Ces deux produits sont séparables par distillation fractionnée. Le rendement de la formation de (I) à partir de (II) ayant effectivement réagi est quantitatif.



L'utilisation de couples métalliques autres que zinc-cuivre, par exemple, zinc-plomb, zinc-cadmium, zinc-mercure conduit à des résultats similaires. Dans le cadre d'une préparation à petite échelle, l'emploi de l'amalgame de zinc paraît plus pratique du fait de sa possible préparation in-situ.

L'utilisation de solvants dissociants autres que le diméthylsulfoxyde, comme le diméthylformamide (DMF), l'héxaméthylène phosphotriamide (HMPT) ou l'acétonitrile conduit au même type de réaction avec des rendements identiques.

L'amélioration de la production de (I) à partir de (II) (temps de réaction très court, réaction à température ambiante, rendements quantitatifs) permet de mettre en évidence l'action conjuguée sur (II) d'un couple métallique et d'un solvant aprotique dissociant.

Les solvants aprotiques polaires, capables de s'associer aux métaux sans pour autant être de bons solvants pour les réactifs perhalogénés, nous paraissent jouer plusieurs rôles :

. Associés aux métaux, ils permettent vraisemblablement une excellente approche du réactif perhalogéné (II) de la surface métallique.

. Peu solvatants de (II), ils ne peuvent gêner celui-ci dans ce même processus d'approche du métal.

. Excellents solvants ionisants, les solvants aprotiques polaires jouent certainement un rôle complémentaire dans la poursuite de la réaction, en maintenant constante l'activité de la surface métallique par dissolution des halogénures métalliques formés au cours de la réaction.

. C'est, probablement, lors du contact réactif-surface métallique, qu'apparaît la différence de réactivité entre le métal unique et le couple métallique.

Par analogie avec le processus électrochimique (5), il nous paraît possible d'associer la meilleure réactivité du couple, par rapport au métal unique, à l'existence d'un potentiel de jonction entre les deux métaux.

Ces hypothèses émises sur les rôles respectifs des solvants aprotiques dissociants et des couples métalliques, ainsi qu'une étude du mécanisme d'action de ces derniers, sont développées dans des mémoires ultérieurs. (6) (7) (8).

PREPARATION DES COUPLES METALLIQUES :

1^{ère} méthode : A une solution de 0,2 g d'acétate de cuivre (0,001 mole) dans 10 cm³ d'acide acétique portée à ébullition, on ajoute par petites fractions 6,5 g de zinc en poudre fine. Le couple ainsi préparé, lavé 3 fois avec 40 cm³ de DMSO anhydre est prêt à l'emploi.

2^{ème} méthode : A une "solution solide" de 0,2 g d'acétate de cuivre (0,001 mole) dans 6,5 g de zinc en poudre fine violemment agitée, on ajoute rapidement 10 cm³ d'acide acétique bouillant ; après 2 mn d'agitation, l'acide acétique est extrait à chaud sous pression réduite. Le couple métallique imprégné du DMSO anhydre est prêt à l'emploi.

PREPARATION DES COUPLES CADMIUM-ZINC, PLOMB-ZINC, MERCURE-ZINC :

A une solution d'acétate de cadmium ou de plomb ou de chlorure mercurique (0,001 mole) dans 10 cm³ de DMSO, à 80°C, on ajoute, en agitant vigoureusement, 6,5 g de zinc en poudre fine. 0,5 cc d'acide acétique permettent de déplacer le cadmium, le plomb ou le mercure sur le zinc. Le couple est alors lavé avec 3 fois 20 cm³ de DMSO, avant d'être mis en réaction.

PURIFICATION DES SOLVANTS :

Le diméthylsulfoxyde (DMSO) maintenu à l'abri de l'humidité subit peu d'altération au cours de sa conservation.

Nous ne l'avons pas soumis à des purifications particulières.

Le diméthyl formamide (DMF) comme l'héxéméthylène phosphore triamide (HMPT) présentent une légère décomposition en produits aminés ; ils ont été, de ce fait, purifiés par "dégazage" prolongé à l'azote (2 heures) et sont conservés sous atmosphère d'azote

PREPARATION DU CHLORO-TRIFLUORO-ETHYLENE :

15 g (environ 0,1 mole) de CF₂ClCFCl₂ sont ajoutés goutte à goutte à une dispersion de 6,9 g de couple métallique zinc-cuivre, zinc-mercure, zinc-plomb ou zinc-cadmium. Dans 30 cm³ soit de DMSO, soit de DMF ou d'HMPT, la réaction est fortement exothermique ; le produit de la réaction, 15 g, est recueilli à basse température et distillé. Nous avons ainsi obtenu 8g de CF₂=CFCl identifié par spectroscopie RMN ¹⁹F.

Remerciements : Nous remercions vivement la D.G.R.S.T. (contrat N° 74.7.1416, salaire de H. Blancou) et par l'intermédiaire de MM. FOULLETIER et LANTZ, la Société des Produits Chimiques Ugine Kuhlmann.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) A.F. BENNING et E.G. YOUNG,
U.S. Patent, 2 615 926, 28 oct. 1952.
C.A. BORDNER,
U.S. Patent, 2 615 925, 28 oct. 1952.
R.M. MANTEL,
U.S. Patent, 2 697 124, 14 déc. 1954.
J.W. CLARK,
U.S. Patent, 2 685 606, 3 août 1954.
J.W. CLARK,
U.S. Patent, 6 983 86, 14 oct. 1953.
U.T. RUCKER et D.B. STROMON,
U.S. Patent, 2 760 997, 28 août 1956.
G.B. MILLER et L.B. SMITH,
U.S. Patent, 2 864 873, 16 déc. 1958.
R.M. MANKELL et W.S. BARNHART,
Brit. 823 998, 19 nov. 1959.
L.B. SMITH et C. WOOLF,
U.S. Patent 3 043 889, 22 mars 1960.
E.L. GARDNER,
U.S. Patent, 3 636 172, 12 janvier 1972.
- (2) H.S. BOOTH, P.E. BURCHFIELD, E.M. BIXBY et J.B. Mc KELVEY,
J. amer. chem. Soc., 55, (1933) 2231.
J. SÖLL,
Ger, 816 992, 15 oct. 1951.
L.B. SMITH et C.B. MILLER,
U.S. Patent, 2 635 121, 14 avril 1953.
L. MEISTER et BRUNING,
Brit. 756 027, 29 août 1956.
Ger. 907 173, 22 mars 1954.
H. MADAY,
Ger (East) 12 182, 6 oct. 1956.
J.W. JEWELL,
U.S. Patent, 2 877 275, 10 mars 1959.
TERAKAWA, AKIRA ; SHOOJI ; YOSHITAKA,
Japan 72 42 804, 28 oct. 1972.
Abst. 1973, 78, p.57, 716c.
- (3) H.R. DAVIS et S.H.K. CHIANG,
U.S. Patent 2 774 798, 18 déc. 1956.
M. ILGENFRITZ et R.O. RUH,
U.S. Patent 2 996 556, 24 déc. 1958.
- (4) O.A. BLUM,
U.S. Patent, 2 590 433, 25 mars 1952.
J. G. ABRAMO et R.H. REINHARD,
U.S. Patent 2 903 489, 8 sept. 1959.
- (5) MONTECATINI-EDISON, S.P.A.
Ital. 852 487, 15 nov. 1969.
- (6) H. BLANCOU, P. MOREAU, A. COMMEYRAS,
Tetrahedron, accepté pour publication.
- (7) H. BLANCOU, P. MOREAU, A. COMMEYRAS.
J. chem. Soc. Chem. Comm. (1976) 885.
- (8) P. CALAS, P. MOREAU, A. COMMEYRAS.
J. Electroanal. chem. inter. électrochem.
sous presse.