

Received: June 28, 1979

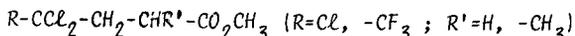
ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ DU FLUORURE DE POTASSIUM SUR DES ESTERS POLYHALOGÉNÉS

Alain BATAIS, Bernard BOUTEVIN et Yves PIETRASANTA

Laboratoire de Chimie Appliquée
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier
8, rue Ecole Normale - 34075 MONTPELLIER Cédex (France)

SUMMARY

Reactions of polyhalogenated esters with potassium fluoride in polar solvents have been studied. Two kinds of reactions are possible depending on the starting compound: the hydrochlorinated esters



give the corresponding α - β unsaturated derivatives. Moreover when using ethylene glycol as a solvent, a transesterification reaction occurs after the dehydrohalogenation.

From perhalogenated esters, mainly decarboxylation products are formed; for example in DMSO as a solvent, the fluorination of the telomers $Cl-(CFCl-CF_2)_n-CO_2CH_3$ yields the corresponding perfluoroalkenes $C_{2n}F_{4n}$. Some mechanistic interpretations are given in order to explain the formation of the different compounds.

RÉSUMÉ

Les réactions d'esters polyhalogénés avec le fluorure de potassium, en milieu polaire ont été étudiées. Deux types de réactions sont invoquées suivant la nature du produit de départ: les esters hydrogénéochlorés $R-CCl_2-CH_2-CHR'-CO_2CH_3$ ($R=Cl, -CF_3$; $R'=H, -CH_3$) conduisent aux dérivés α - β insaturés correspondants. Si l'on utilise l'éthylène glycol comme solvant, la deshydrohalogénéation s'accompagne en outre d'une transesterification.

Les esters perhalogénés conduisent principalement à la formation de produits de décarboxylation; par exemple en présence de DMSO, la fluoration des télomères $Cl-(CFCl-CF_2)_n-CO_2CH_3$ permet d'obtenir les perfluoroalcènes $C_{2n}F_{4n}$ correspondants. Des mécanismes sont proposés pour expliquer la formation des différents produits.

INTRODUCTION

Dans un précédent mémoire (1), nous avons étudié la fluoration d'alcanes perhalogénés par le fluorure de potassium. Cette étude nous a permis de mettre en évidence le comportement de ce sel qui en milieu polaire agit à la fois comme une base forte et comme un agent nucléophile.

Nous rapportons dans le présent mémoire les résultats relatifs à l'étude de la réactivité de ce fluorure sur des esters polyhalogénés. Bien que de nombreux travaux sur la fluoration par le fluorure de potassium d'esters halogénés soient cités (2 à 9), aucune réaction n'a été effectuée à notre connaissance sur des esters perhalogénés. La synthèse de ces produits est délicate, aussi avons nous dans un premier temps, abordé cette étude sur des esters hydrogénéochlorés plus simples à préparer.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

A - REACTIVITE DU FLUORURE DE POTASSIUM SUR LES ESTERS HYDROGENOCHLORESa - synthèse des esters hydrogénéochlorés

Les esters (I) et (II) ont été préparés par télo-mérisation par catalyse rédox, plus particulièrement avec les sels de cuivre ($\text{CuCl} + \text{CuCl}_2$) qui conduisent sélectivement aux composés de monoaddition. Ces esters ont pour formule :

. $\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl-CO}_2\text{CH}_3$ (I) provenant de la télo-mérisation de l'acrylate de méthyle avec le tétrachlorure de carbone.

. $\text{CF}_3\text{-CCl}_2\text{-CH}_2\text{-C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{Cl} \end{array} \text{-CO}_2\text{CH}_3$ (II) provenant de la télo-mérisation du méthacrylate de

méthyle avec le 1,1,1 trifluorotrichloroéthane.

b - réactivité du fluorure de potassium sur les esters hydrogénéochlorés

La réaction de substitution halogène-fluor par le fluorure de potassium nécessite l'emploi de solvants polaires, dont la constante diélectrique est supérieure à 20 (10,11). Le milieu réactionnel utilisé est soit l'éthylène glycol (E.G.), soit le diméthylsulfoxyde (DMSO). Les conditions opératoires, la nature et le rendement des divers produits obtenus sont indiqués dans le tableau I. Les caractéristiques spectrales de ces produits sont données dans la partie expérimentale.

TABLEAU I . REACTIVITE DU FLUORURE DE POTASSIUM SUR LES ESTERS HYDROGENOCHLORES

Ester de départ	Produits	Rendement %	Solvant	Température °C	Temps heure
$\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl-CO}_2\text{CH}_3$ (I)	$\text{CCl}_3\text{-CH=CH-CO}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ (III)	90	EG	150	1
$\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl-CO}_2\text{CH}_3$ (I)	$\text{CCl}_3\text{-CH=OH-CO}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ (III)	76	EG	100	1
	$\text{CCl}_3\text{-CH=CH-CO}_2\text{CH}_3$ (IV)	10			
$\text{CF}_3\text{-CCl}_2\text{-CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)(Cl)-CO}_2\text{CH}_3$ (II)	$\text{CF}_3\text{-CCl}_2\text{-CH=C(CH}_3\text{)-CO}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ (V)	55	EG	100	1
	$\text{CF}_3\text{-CCl}_2\text{-CH=C(CH}_3\text{)-CO}_2\text{CH}_3$ (VI)	16			
	Produit de départ (II)	25			
$\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl-CO}_2\text{CH}_3$ (I)	$\text{CCl}_3\text{-CH=CH-CO}_2\text{CH}_3$ (IV)	96	DMSO	110	1

*D'une manière générale, sauf dans le cas de la réaction avec le DMSO, le fluorure de potassium est utilisé avec un excès molaire de 100%.

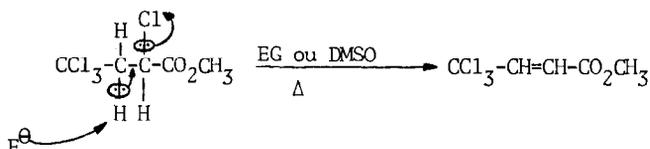
L'examen des résultats exposés dans le tableau I conduit à faire les remarques suivantes :

- en aucun cas on observe la formation de produits fluorés ;
- l'action du fluorure de potassium en milieu polaire sur des esters α -chlorés conduit d'une manière générale aux esters α - β insaturés. Si l'on opère en présence d'éthylène glycol on obtient le composé transestérifié de façon prépondérante.

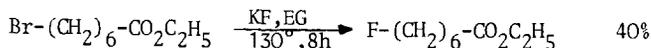
c - interprétation des résultats

La déshydrohalogénéation provient vraisemblablement de la présence du fluorure de potassium, c'est-à-dire de l'ion fluorure F^{\ominus} qui agit en milieu polaire comme une base très forte (1). En effet, le chlorure de potassium en milieu éthylène glycol est sans action sur l'ester (I). Ce résultat confirme les travaux de REMPP et coll. (12,13) : le chlorure de potassium en milieu polaire est sans action sur une chaîne hydrogénéochlorée.

L'ion fluorure est donc responsable de la déshydrohalogénéation qui se fait d'autant plus facilement que la double liaison ainsi formée est stabilisée par la présence de la fonction carbonylée. On peut proposer le mécanisme suivant



Ce mécanisme est par ailleurs démontré par la mise en évidence en fin de réaction de KHF_2 . Ceci tend à prouver que les réactions de fluoration décrites dans la littérature (14,15) procèdent par un mécanisme d'élimination d'acide chlorhydrique ou bromhydrique suivi d'une addition d'acide fluorhydrique. Ainsi par exemple, avec le 7 bromo heptanoate d'éthyle, la réaction conduit au 7 fluoro heptanoate d'éthyle (15).

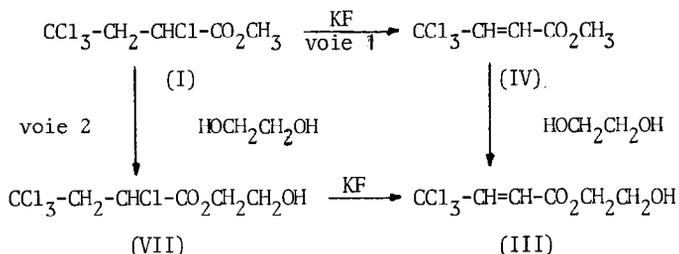


Dans notre cas, les effets électroniques et stériques empêchent l'addition de l'acide fluorhydrique.

La polarité du solvant affecte considérablement l'orientation de la réaction. En effet, le diméthylsulfoxyde conduit exclusivement au composé déshydrohalogéné (IV), ce qui indique que ce solvant exalte la basicité de l'ion

F^θ. Un solvant moins polaire tel que l'éthylène glycol favorise également la déshydrohalogénéation qui s'accompagne alors d'une transestérification (16). Les hydroxyéthyl esters sont toujours majoritaires.

L'obtention de ces produits peut procéder selon les deux voies concurrentes schématisées ci-dessous :



L'intermédiaire (VII) n'a jamais été isolé alors que l'ester (IV) est toujours présent quelles que soient les conditions de la réaction. D'autre part, les proportions de ce composé diminuent quand le temps et la température de la réaction augmentent. Enfin, la présence d'atomes de chlore en α de la fonction ester inhibe la réaction de transestérification (17). Ceci nous permet de dire que la voie 1 est le processus le plus vraisemblable.

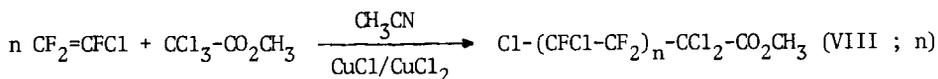
B - REACTIVITE DU FLUORURE DE POTASSIUM SUR LES ESTERS PERHALOGENES

a - Synthèse des esters perhalogénés

Nous avons mis au point la télomérisation du chlorotrifluoroéthylène (taxogène) et du trichloroacétate de méthyle (télogène) par catalyse rédox, d'après les précédents travaux de RABAT et coll. (18). Le degré de polymérisation des télomères obtenus dépend essentiellement du système catalytique (voir partie expérimentale) et des rapports molaires

$$r = (\text{taxogène})/(\text{télogène}) \text{ et } c = (\text{catalyseur})/(\text{taxogène})$$

La catalyse aux sels de cuivre (CuCl + CuCl₂) nous permet d'obtenir les trois premiers adducts avec des rendements de l'ordre de 80%.



$$n = 1 \text{ à } 3$$

Le composé de monoaddition, obtenu dans des proportions supérieures à 60%, est séparé par distillation, et l'on dispose ainsi en une seule étape d'un ester à chaîne chlorofluorée susceptible de conduire par fluoration à son homologue perfluoré.

Nous avons également utilisé pour cette étude les esters $\text{Cl}-(\text{CFCl}-\text{CF}_2)_n-\text{CO}_2\text{CH}_3$ (IX ; n) (n = 2,3,4 et 5). Ces composés sont préparés à partir des télomères du chlorotrifluoroéthylène et du tétrachlorure de carbone (19) de formule générale $\text{Cl}-(\text{CFCl}-\text{CF}_2)_n-\text{CCl}_3$ (X ; n), par hydrolyse à l'oléum 20% du groupement trichlorométhyle (20), suivie d'une estérification.

b - réactivité du fluorure de potassium sur les esters perhalogénés

Les réactions du fluorure de potassium sur les esters (VIII ; n) et (IX ; n) ont été effectuées comme précédemment par le fluorure de potassium dans l'éthylène glycol ou dans le diméthylsulfoxyde. Les conditions opératoires, la nature et le rendement des divers produits obtenus sont indiqués dans le tableau II.

L'examen des résultats exposés dans ce tableau conduit à faire les remarques suivantes :

- les esters perhalogénés se comportent d'une façon tout-à-fait différente que les esters hydrogénochlorés.
- la réaction de substitution chlore-fluor n'intervient que dans deux cas précis (réactions 5 et 6).
- seul, l'ester (VIII ; n=1) possédant un groupement dichlorométhylène en α de la fonction carbonylée conduit à des produits fonctionnels.
- il y a formation de produits de décarboxylation quels que soient le produit de départ et les conditions de la réaction.

Les composés (XII) et (XIII) de la réaction 2 sont séparés par décantation dès la fin de la réaction. Les sels de potassium (XIV) sont isolés par filtration après précipitation à l'éther de la partie éthylène glycol. Il ne nous a pas été possible d'identifier ces sels, car ils contiennent en mélange du fluorure et du chlorure de potassium.

Afin de les purifier on acidifie leur solution aqueuse avec un large excès d'acide sulfurique. Les acides carboxyliques correspondants sont mis en évidence en IR par la présence des bandes ν_{OH} et $\nu_{\text{C=O}}$. Cependant, la détermination de leurs structures par RMN du ^{19}F et du ^1H ne nous a pas été possible du fait de la complexité des spectres obtenus. Il semble que l'action de l'acide sulfurique dégrade ces produits et donne des mélanges de composés instables.

TABLEAU II. FLUORATION PAR LE FLUORURE DE POTASSIUM D'ESTERS PERHALOGENES.*

Ester de départ	Produits	Rendement %	Solvant	Température °C	Temps heure	Réaction
$\text{CCl}_3-\text{CO}_2\text{CH}_3$	CCl_3H (XI)	75	EG	150	2	1
$\text{Cl}_2\text{CF}-\text{CF}_2-\text{CCl}_2-\text{CO}_2\text{CH}_3$ (VIII; n=1)	$\text{Cl}_2\text{CF}-\text{CF}_2-\text{CCl}_2\text{H}$ (XII)	36				
	$\text{Cl}_2\text{CF}-\text{CF}=\text{CCl}_2$ (XIII)	24	EG	90	14	2
	$\text{R}_F, \text{Cl}-\text{CO}_2\text{K}$ (XIV)	30				
$\text{Cl}_2\text{CF}-\text{CF}_2-\text{CCl}_2-\text{CO}_2\text{CH}_3$ (VIII; n=1)	$\text{Cl}_2\text{CF}-\text{CF}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{array}$ (XV)	70	DMSO	110	5	3
	$\text{Cl}_2\text{CF}-\text{CF}=\text{CCl}_2$ (XIII)	30				
$\text{Cl}-\text{(CFCl}-\text{CF}_2)_n-\text{CO}_2\text{CH}_3$ (IX; n=3,4)	$\text{Cl}-\text{(CFCl}-\text{CF}_2)_n-\text{H}$ (XVI; n=3,4)	20	EG	150	7	4
$\text{Cl}-\text{(CFCl}-\text{CF}_2)_n-\text{CO}_2\text{CH}_3$ (IX; n=3)	C_6F_{12} mélange d'isomères (XVII)	90				
	$\text{Cl}-\text{(CFCl}-\text{CF}_2)_n-\text{H}$ (XVI; n=3)	5	DMSO	160	4	5
$\text{Cl}-\text{(CFCl}-\text{CF}_2)_n-\text{CO}_2\text{CH}_3$ (IX; n=4)	C_8F_{16} mélange d'isomères (XVIII)	90				
	$\text{Cl}-\text{(CFCl}-\text{CF}_2)_n-\text{H}$ (XVI; n=4)	5	DMSO	170	4	6

* Le fluorure de potassium est utilisé avec un excès molaire de 10%.

c - interprétation des résultats

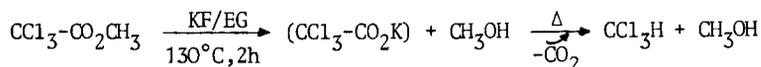
Les points essentiels à relever des résultats exposés ci-dessus nous paraissent être les suivants :

- la formation des sels de potassium (XIV)
- l'obtention toujours prépondérante de produits de décarboxylation de type alcène (XIII, XVII, XVIII) ou alcane (XI, XII, XVI) comportant un atome d'hydrogène en bout de chaîne.

La production de sels de potassium par cette voie est tout-à-fait inattendue et semble liée à l'utilisation d'esters perhalogénés. En effet, la littérature sur la fluoration des esters hydrogénéochlorés (5,7,15,21), ne fait pas mention de tels résultats.

Il apparaît cependant que ces sels se forment dès que l'on met en présence un ester perhalogéné, du fluorure de potassium et le solvant, car dans chaque cas, on observe la présence de méthanol dans le milieu après réaction.

En outre, l'obtention des produits de décarboxylation (XI, XII, XIII, XVI, XVII, XVIII) ne peut s'expliquer que si l'on fait intervenir des sels de potassium comme intermédiaires réactionnels. Ainsi par exemple, la réaction 1 conduit à la formation de chloroforme provenant de la décarboxylation du sel de potassium de l'ester de départ formé in situ au cours de la manipulation :



L'obtention des composés (XII) et (XIII) s'explique de la même façon et nous permet de proposer un mécanisme.

Mécanisme de formation des produits de décarboxylation

La décarboxylation des sels de potassium conduit à un carbanion intermédiaire qui peut se stabiliser de différentes manières suivant que l'on se trouve en milieu protique ou non. Pour la réaction 2 le mécanisme proposé s'écrit :

En milieu protique (EG), la réaction de fluoration des télomères (IX ; n) conduit à la formation des produits (XVI ; n) comportant un atome d'hydrogène en bout de chaîne. Cependant, le pourcentage des composés de ce type est plus faible que dans le cas de la fluoration des télomères du trichloroacétate de méthyle (VIII ; n). Ceci est vraisemblablement dû à la stabilisation de la fonction carbonyle par les deux atomes de fluor en α .

La décarboxylation intervient donc chaque fois que l'on met en présence un ester perhalogéné, du fluorure de potassium et l'éthylène glycol. Ce résultat se généralise aux sels d'acides chlorofluorés. En effet, la réaction de fluoration effectuée dans les mêmes conditions sur le sel d'anilinium $\text{Cl}_2\text{CF}-\text{CF}_2-\overset{\ominus}{\text{C}}\text{O}_2\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5$ conduit à la décomposition du sel, qui libère de l'aniline et un produit volatil, vraisemblablement le 2,2 dichloro 1,1,2 trifluoro 1 hydrogénéthane : $\text{Cl}_2\text{CF}-\text{CF}_2\text{H}$. Cependant ce composé n'a pas été identifié.

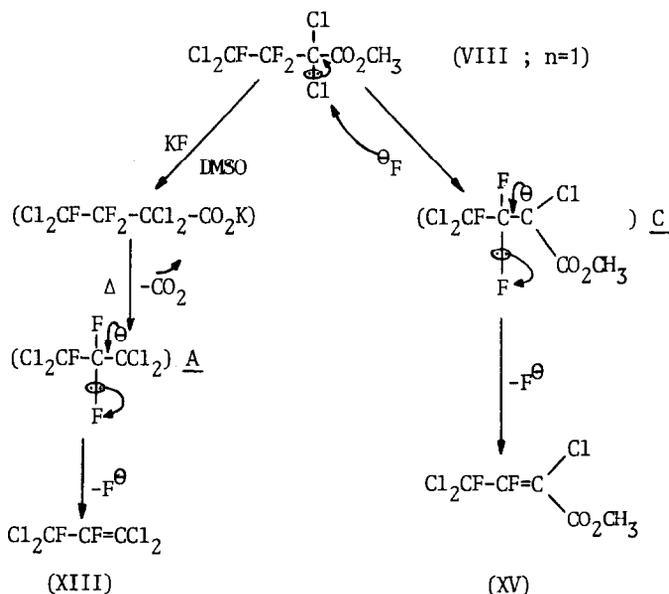
En milieu aprotique (DMSO), le carbanion B se stabilise, soit en captant un proton au solvant (1) (processus minoritaire), soit en formant l'oléfine chlorofluorée terminale. La formation des oléfines perfluorées par cette voie a été détaillée dans un précédent mémoire (1).

Le cas particulier de la réaction 3 peut s'expliquer si l'on envisage la compétition entre deux mécanismes :

- d'une part la formation du sel de potassium chlorofluoré $\text{Cl}_2\text{CF}-\text{CF}_2-\text{CCl}_2-\text{CO}_2\text{K}$ qui se décompose suivant les étapes décrites ci-dessus,
- d'autre part, l'action du fluorure de potassium qui en milieu diméthylsulfoxyde agit en tant que base forte (1) capable de capter un atome de chlore en α de la fonction carbonylée. Le carbanion C intermédiaire formé se stabilise par perte d'un ion fluorure pour donner l'ester α - β insaturé (XV).

Il faut remarquer que ni l'oléfine (XIII) ni l'ester α - β insaturé (XV) n'ont pas la possibilité de se fluorer. En effet, l'action d'un ion fluorure sur ces composés conduit respectivement aux carbanions $(\text{Cl}_2\text{CF}-\overset{\ominus}{\text{C}}-\text{CCl}_2\text{F})$ (D) et $(\text{Cl}_2\text{CF}-\overset{\ominus}{\text{C}}-\text{CF}_2-\text{CO}_2\text{CH}_3)$ (C) qui se stabilisent en redonnant les produits (XIII) et (XV) (1).

* Le mécanisme de cette réaction a été exposé dans un précédent mémoire (1)



PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN du ^{19}F ont été enregistrés sur un appareil VARIAN E.M. 390 travaillant à 84,67MHz. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport à CCl_3F et sont comptés positivement à champ croissant.

Les spectres de RMN du ^1H ont été enregistrés sur un spectrographe A.60 ; la référence interne est le TMS.

Les spectrogrammes infrarouges ont été enregistrés sur un spectrophotomètre BECKMANN ACCULAB 6. La position des bandes est donnée en cm^{-1} . Les lettres, F, m et f signifient respectivement, intensité forte, moyenne et faible.

La chromatographie en phase vapeur a été réalisée sur un appareil PERKIN-ELMER F 30 avec un détecteur à ionisation de flamme. Les conditions expérimentales sont les suivantes : colonne SE 30, longueur 1m, phase stationnaire : graisse de silicone, gaz vecteur-azote, débit : 30ml/s, températures de l'injection 300°C , du détecteur 300°C , de la colonne : 1mm à 60°C puis programmation linéaire de 60°C à 290°C ($30^\circ\text{C}/\text{mm}$).

Les analyses ont été effectuées au Service Central de Microanalyse du C.N.R.S. division de Montpellier - E.N.S.C.M.

- Tetrachloro-2,4,4,4 butanoate de méthyle (I)
- $T_{\text{eb}}/20 \text{ torr} = 115^{\circ}\text{C}$
- Analyse : $\text{C}_5\text{H}_6\text{Cl}_4\text{O}_2$ Calc % C 25,00 ; H 2,50 ; Cl 59,16 ;
Tr. C 24,92 ; H 2,44 ; Cl 59,41
- IR dans CCl_4 : 2980m, 2920f, 1760FF, 1500f, 1430m, 1410m, 1360m, 1310F,
1290m, 1260m, 1230m, 1190m, 1160FF, 1100f, 1130m, 995m,
950f, 860f, 830m, 700m, 675m.
- RMN du ^1H : Singulet (3H) à 3,83ppm
Système ABX : partie AB (2H) ; $\nu_{\text{A}} = 3,77 \text{ ppm}$, $\nu_{\text{B}} = 3,23 \text{ ppm}$, $J_{\text{AB}} = 15 \text{ Hz}$
partie X (1H) à 4,58 ppm. $J_{\text{AX}} = 7,35 \text{ Hz}$ $J_{\text{BX}} = 3,65 \text{ Hz}$
- Trichloro-2,4,4 trifluoro-5,5,5 methyl 2 pentanoate de méthyle (II)
- Analyse : $\text{C}_7\text{H}_8\text{Cl}_3\text{F}_3\text{O}_2$ Calc % C 29,22 ; H 2,78 ; Cl 37,04 ; F 19,82
Tr C 29,72 ; H 2,90 ; Cl 37,18 ; F 19,50
- IR dans CCl_4 : 2990m, 1755FF, 1455m, 1440m, 1390m, 1325m, 1260FF, 1230F,
1215FF, 1185FF, 1130FF, 1075F, 995m, 930m, 900F
- RMN du ^1H : Singulet (3H) à 2,09ppm
Singulet (3H) à 3,84ppm
Système AB (2H) centré à 3,27ppm
 $\nu_{\text{A}} = 3,58\text{ppm}$, $\nu_{\text{B}} = 2,95\text{ppm}$
 $J_{\text{AB}} = 15\text{Hz}$
- Trichloro-4,4,4 buténoate 2 d'hydroxyéthyl ester (III)
- Analyse : $\text{C}_6\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_3$ Calc % C 30,83 ; H 3,00 ; Cl 45,61
Tr C 30,13 ; H 3,31 ; Cl 44,97
- IR dans CCl_4 : 3600m, 3600-3100 (bande large), 2975m, 2935m, 1735FF, 1650F,
1380m, 1305FF, 1270FF, 1170FF, 1090F, 1035m, 970F, 890m
- RMN du ^1H : Système AB (2H) centré à 6,85ppm
 $\nu_{\text{A}} = 7,35\text{ppm}$, $\nu_{\text{B}} = 6,48\text{ppm}$
 $J_{\text{AB}} = 14,5\text{Hz}$
Singulet (1H) à 3,9ppm ; disparaît après addition d'acide

trifluoroacétique

Système A₂B₂ (4H) centré à 4,1ppm- Trichloro-4,4,4 buténoate 2 de méthyle (IV)- T_{éb}/20 torrs = 87°C- Analyse : C₅H₅Cl₃O₂ Calc % C 29,48 ; H 2,46 ; Cl 52,33

Tr C 29,21 ; H 2,37 ; Cl 52,14

- IR dans CCl₄ : 2980m, 2935f, 1730FF, 1650m, 1500f, 1430m, 1400m, 1310FF, 1270FF, 1200F, 1170F, 1090m, 1040m, 1010f, 960m, 925f, 870m- RMN du ¹H : Singulet (3H) à 3,78ppm

Système AB (2H) centré à 6,77ppm

 $\nu_A = 7,19\text{ppm}$, $\nu_B = 6,34\text{ppm}$ $J_{AB} = 14,5\text{Hz}$ - Dichloro-4,4 trifluoro-5,5,5 buténoate 2 d'hydroxyéthyl ester (V)- Analyse : C₈H₉Cl₂F₃O₃ Calc % C 34,16 ; H 3,20 ; Cl 25,26 ; F 20,28

Tr C 33,92 ; H 3,02 ; Cl 25,75 ; F 20,84

- IR dans CCl₄ : 3600m, 3600-3100 (bande large), 2975m, 2935m, 1730FF, 1650m, 1450m, 1440m, 1390m, 1370m, 1290F, 1255FF, 1215FF, 1190FF, 1130FF, 1110F, 1080F, 1020m, 980m, 920m, 890F- RMN du ¹H : Singulet (3H) à 2,31ppmSystème A₂B₂ (4H) centré à 4,03ppm

Singulet (1H) à 7,71ppm

Singulet (1H) à 4,2ppm qui disparaît après addition d'acide trifluoroacétique.

- Dichloro-4,4 trifluoro-5,5,5 méthyl 2 penténoate de méthyle (VI)- Analyse : C₇H₇Cl₂F₃O₂ Calc % C 33,46 ; H 2,79 ; Cl 28,28 ; F 22,70

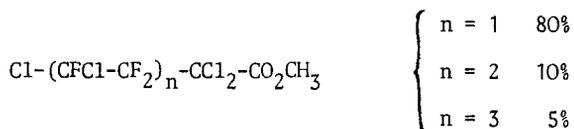
Tr C 33,31 ; H 2,87 ; Cl 28,55 ; F 22,96

- IR dans CCl₄ : 2995m, 2970m, 1730FF, 1650m, 1460m, 1440m, 1390m, 1365m, 1330m, 1290F, 1260FF, 1215FF, 1190FF, 1130F, 1080F, 1000m, 960m, 930m, 900F

- RMN du ^1H Singulet (1H) à 7,08ppm
 Singulet (3H) à 3,82ppm
 Singulet (3H) à 2,30ppm

SYNTHESE DES TELOMERES CHLOROFLUORES

Les réactions de télomérisation du chlorotrifluoroéthylène (taxogène) et du trichloroacétate de méthyle (télogène) sont effectuées dans des tubes de CARIUS en verre pyrex scellés pendant 48h à 130-150°C. L'agitation du mélange réactionnel est obtenue par balancement. La répartition des degrés de polymérisation est fonction du système catalytique. Avec les rapports molaires $r = \{\text{taxogène}\}/\{\text{télogène}\} = 1$ et $c = \{\text{catalyseur}\}/\{\text{taxogène}\} = 10^{-2}$, la catalyse aux chlorures cuivriques et cuivreux conduit à la répartition suivante déterminée par C.P.V. :



Le rendement global est de 80%.

Lorsqu'on emploie le mélange trichlorure ferrique/benzoïne en quantité équimolaire comme catalyseur, on obtient la répartition suivante :

n	1	2	3	4	5
%	42	26	16	9	7

Le rendement global est alors de 60%.

- Tetrachloro-2,2,4,4 trifluoro-3,3,4 butanoate de méthyle (VIII ; n=1)

- $T_{\text{eb}/20 \text{ torrs}} = 99^\circ\text{C}$

- Analyse : $\text{C}_5\text{H}_3\text{Cl}_4\text{F}_3\text{O}_2$ Calc % C 20,40 ; H 1,02 ; Cl 48,29 ; F 19,38
 Tr C 20,32 ; H 1,18 ; Cl 48,01 ; F 19,13

- IR dans CS_2 : 2940m, 1770f, 1440f, 1245ff, 1200m, 1170m, 1115f, 1095m,
 1075m, 1015m, 945f, 905f, 885f, 775f, 750m, 660m, 610f

- IR dans CCl_4 : 3000f, 2940m, 2920f, 1775FF, 1440F, 1250FF, 1200m, 1175m, 1100m, 1080f, 1020m, 950m, 895F, 850f, 670m, 620f
- RMN du ^1H Singulet (3H) à 3,95ppm
- RMN du ^{19}F Triplet (1F) à 65ppm $J = 6,8\text{Hz}$
Doublet (2F) à 104,2ppm $J = 6,8\text{Hz}$

ESTERS CHLOROFLUORES (IX, n)

Les caractéristiques spectrales du 2,2,3,4,4,5,6,6,7 nonafluoro 3,5,7,7 tétrachloro heptanoate de méthyle (II ; n = 3) ont été décrites dans un précédent mémoire²⁵.

- Dodécafluoro-2,2,3,4,4,5,6,6,7,8,8,9 pentachloro-3,5,7,9,9 nonanoate de méthyle (IX ; n=4)
- $T_{\text{éb}}/0,4 \text{ torr} = 84^\circ\text{C}$
- Analyse : $\text{C}_{10}\text{H}_3\text{Cl}_5\text{F}_{12}\text{O}_2$ Calc C 21,40 ; Cl 31,67 ; F 40,67
Tr C 21,75 ; Cl 30,82 ; F 40,10
- IR dans CHCl_3 2955m, 2845f, 1775FF, 1440F, 1310F, 1205FF, 1180FF, 1120FF, 1100f, 960F, 895m, 710m
- RMN du ^1H Singulet (3H) à 4,1ppm
- Pentadécafluoro-2,2,3,4,4,5,6,6,7,8,8,9,10,10,11 hexachloro-3,5,7,9,11,11 undécanoate de méthyle (IX, n=5)
- $T_{\text{éb}}/0,01 \text{ torr} = 140^\circ\text{C}$
- Analyse : $\text{C}_{12}\text{H}_3\text{Cl}_6\text{F}_{15}\text{O}_2$ Calc % C 21,27 ; Cl 31,46 ; F 42,09
Tr C 21,92 ; Cl 30,01 ; F 41,70
- IR identique au composé (IX ; n=4)
- Tétrachloro-1,1,3,3 trifluoro-2,2,3 hydrogène 1 propane (XII) (25)
- IR dans CS_2 3015m, 1270F, 1205m, 1120FF, 1080F, 1005F, 960F, 900m, 870m, 810FF, 690FF
- RMN du ^1H Triplet (1H) à 6,3ppm $J = 9\text{Hz}$
- RMN du ^{19}F Triplet (1F) à 68 ppm $J = 7,35\text{Hz}$
Doublet dédoublé (2F) à 113,8ppm $J = 9\text{Hz}$
 $J = 7,35\text{Hz}$

- Tetrachloro-1,1,3,3 difluoro-2,3 propene 1 (XIII)- Analyse : $C_3Cl_4F_2$ Calc % C 16,66 ; Cl 65,74 ; F 17,59

Tr C 16,75 ; Cl 65,80 ; F 17,42

- IR dans CS_2 1740f, 1715f, 1630m, 1270f, 1120ff, 1010f, 970ff, 910m,
880m, 825ff, 770m, 710ff, 590m- RMN du ^{19}F Doublet (1F) à 62ppm J = 18,3Hz

Doublet (1F) à 105,4ppm J = 18,3Hz

- Trichloro-2,4,4 difluoro-3,4 butenoate 2 de méthyle (XV)- Analyse : $C_5H_3Cl_3F_2O_2$ Calc % C 25,05 ; H 1,25 ; F 15,86 ; Cl 44,47

Tr C 25,03 ; H 1,20 ; F 16,26 ; Cl 44,48

- IR dans CCl_4 2970m, 2910f, 1755ff, 1675m, 1435f, 1275ff, 1190f, 1170f,
1115ff, 1060ff, 1015f, 930f, 835ff, 690ff- RMN du 1H Singulet (3H) à 3,83ppm- RMN du ^{19}F Doublet (1F) à 62,4ppm J = 25,4Hz

Doublet (1F) à 106ppm J = 25,4Hz

- Tetrachloro-2,4,6,6 nonafluoro-1,1,2,3,3,4,5,5,6 hydrogène 1 hexane(XVI ; n=3) et pentachloro-2,4,6,8,8 dodécafluoro-1,1,2,3,3,4,5,5,6,7,7,8hydrogène 1 octane(XVI ; n=4)

Ces deux composés ont été identifiés par RMN du proton.

- RMN du 1H Triplet dédoublé centré à 6,22ppm $J^2 = 54Hz$ - Perfluorohexène (XVII) et perfluorooctène (XVIII) $J^3 = 4Hz$

Ces alcènes sont en fait obtenus sous forme d'un mélange d'isomères d'oléfines perfluorées de configuration cis.

Ainsi, à partir du télomère (IX ; n=3) on obtient un mélange de perfluorohexène 2 et 3 cis dans les proportions respectives 30/70.

A partir du télomère (IX ; n=4) on obtient un mélange de perfluorooctène 2,3 et 4 cis dans les proportions respectives 6/30/64.

- IR dans $CHCl_3$ 1620f, 1340m, 1250-1200ff, 1135m, 1080f, 1000f, 980m, 910f, 87La RMN du ^{19}F de ces composés a été décrite dans un précédent mémoire (24).

CONCLUSION

La réaction du fluorure de potassium sur des esters polyhalogénés par le fluorure de potassium en présence d'éthylène glycol ou de diméthylsulfoxyde ne conduit pas aux esters fluorés attendus. Le fluorure de potassium en milieu polaire se comporte comme une base forte qui agit sur les esters hydrogénéochlorés possédant un atome d'hydrogène acide en β de la fonction carbonylée en donnant les esters α - β conjugués. Cette réaction effectuée en présence d'éthylène glycol conduit en outre à la synthèse de produits transes-térifiés.

Les esters perhalogénés qui ne possèdent pas d'atomes réactifs conduisent d'une manière générale à des sels de potassium qui se décomposent au cours de la réaction. Le mécanisme de cette décomposition fait intervenir un carbanion qui se stabilise de deux façons, suivant que l'on se trouve en milieu protique ou non, pour donner respectivement des alcanes chlorofluorés ou des alcènes perfluorés lorsque la longueur de la chaîne permet la substitution chlore-fluor.

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

- 1 A. BATAIS, B. BOUDEVIN, L. COT, W. GRANIER et V. PIETRASANTA, *J. Fluorine. Chem.*, 13, (1979), 531.
- 2 F. J. BUCKLE, F. L. M. PATTISON et B. C. SAUNDERS, *J. Chem. Soc.*, (1949), 1471.
- 3 F. L. M. PATTISON et B. C. SAUNDERS, *J. Chem. Soc.*, (1949), 2745.
- 4 N. N. YAROVENKO, S. P. MOTORNYI et L. I. KIRENSKAYA, *Zh. Obshch. Kim.*, 27 (1957), 2796.
- 5 E. D. BERGMAN et I. BLANK, *J. Chem. Soc.*, (1953), 3786.
- 6 E. GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, A. SPORZYNSKI et J. WNUK, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, 66, (1947), 413.
- 7 J. C. BACON, C. W. BRADLEY, E. J. HOEBERG, P. TARRANT et J. T. CASSADAY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, (1948), 2653.
- 8 S. NAKANISHI, T. MYERS et E. V. JENSEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, (1955), 3099.
- 9 G. OLAH et A. PAVLATH, *Acta. Chim. Acad. Sci. Hung.*, 3, (1953), 191.
- 10 O. R. PIERCE et G. W. HOLBROOK, *U.S. Pat 196-512*, (1962) *Fr. Pat 935-413*, (1963)
- 11 F. W. HOFFMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, (1948), 2596.
- 12 J. P. ROTH, P. REMPP et J. PARROD, *C. R. Acad. Sci.*, 255, (1962), 2970.
- 13 J. P. ROTH, P. REMPP et J. PARROD, *J. Polym. Sci.*, C-4, (1964), 1347.
- 14 Y. S. KIM et K. S. KIM, *Daehan Hwahak Hwoeje*, 13, (1969), 68. *Chem. Abst.*, 71, (1969), 12375c
- 15 F. L. M. PATTISON, S. B. D. HUNT et J. B. STOTHERS, *J. Org. Chem.*, 21, (1956), 883.
- 16 F. L. M. PATTISON, W. C. HOWELL, A. J. Mc. NAMARA, J. C. SCHNEIDER et J. F. WALKER, *J. Org. Chem.*, 21, (1956), 739.

- 17 B. BOUTEVIN, E. B. DONGALA et Y. PIETRASANTA, *J. Polym. Sci.*, (soumis à publication)
- 18 Y. PIETRASANTA, J. P. RABAT et J. L. VERNET, *Europ. Polym. J.*, 10, (1973), 663.
- 19 B. BOUTEVIN et Y. PIETRASANTA, *Europ. Polym. J.*, 12, (1976), 219.
- 20 B. BOUTEVIN et Y. PIETRASANTA, *Europ. Polym. J.*, 12, (1976), 231.
- 21 E. GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, A. GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI et R. LEVY, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1953), 462.
- 22 J. D. LAZERTE, L. J. HALS, T. S. REID et G. H. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, (1953), 4525.
- 23 S. ANDREADES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, (1964), 2003.
- 24 A. BATAIS, B. BOUTEVIN et P. MOREAU, *J. Fluorine. Chem.*, 13, (1979), 391.
- 25 B. BOUTEVIN, M. DOHEIM, Y. PIETRASANTA et G. RIGAL, *J. Fluorine. Chem.*, 14, (1979), 29.