

Received: August 5, 1980

LES FLUORATIONS COMPAREES DES CHLOROPYRIMIDINES ET DE LA CHLORO-S-TRIAZINE
EN MILIEU DE FLUORURE DE POTASSIUM SOLIDE

J. HITZKE

Institut Universitaire de Technologie, 67400 Strasbourg-Illkirch (France)

SUMMARY

The fluorinations of tetrachloropyrimidine, 2,4,6-trichloropyrimidine and trichloro-s-triazine were carried out in sealed tubes with KF in presence of inert gas and then compared. The fluorinated derivatives $C_4^x F_x Cl_y N_2$ with $x + y = 4$, $0 \leq x < 4$, $C_4^x HF_x Cl_y N_2$ with $x + y = 3$, $0 \leq x \leq 3$ and $C_3^x F_x Cl_y N_3$ with $x + y = 3$, $0 \leq x \leq 3$ were obtained. The influence of contact time, temperature and concentration of the ion F^- were investigated and compared; the molar yields were found to be always higher than 50% in our experimental conditions. We compare with the fluorinations of 2,4 and 4,6-dichloropyrimidine. It is possible to obtain directly, in good proportions, such fluorinated derivatives as 5-chlorotrifluoropyrimidine, trifluoropyrimidine and others. At high temperature ($400^\circ C$ for 16^h), tetrachloropyrimidine, in presence of KF, gave products of pyrolysis and condensation such as the fluorinated derivatives of $C_6 Cl_6$ and $C_5 Cl_5 N$: $C_6 F Cl_5$, $C_6 F_2 Cl_4 \dots$ or $C_5 F Cl_4 N$, $C_5 F_2 Cl_3 N \dots$

INTRODUCTION

Les méthodes de fluoration utilisant KF

Les divers procédés de fluoration déjà mentionnés pour fluorer $C_6 Cl_6$ et $C_5 Cl_5 N$ [1] [2] [3] [4] ont été appliqués avec plus ou moins de succès aux pyrimidines et triazines [5] [6]. Pour les chloropyrimidines on a utilisé KF dans l'éthylèneglycol [7] ou le tétraméthylène-sulfone ($115^\circ C$ à $160^\circ C$ durant 7^h) [8].

Cependant, afin d'obtenir des fluorations plus poussées avec KF, il est nécessaire de travailler à des températures plus élevées et en absence

de solvant. Ainsi pour le trichloro-s-triazine il faut travailler à 310°C (rendement = 64,1% dont 5,4% de trifluoro-s-triazine) [9] [10] [11]; l'addition de Sb_2O_3 ou l'emploi de NH_4F augmentent le rendement (90%) [9]. Le mélange de tétrafluoropyrimidine et de 5-chloro-2,4,6-trifluoropyrimidine est obtenu avec KF solide [12] [13]. La tétrafluoropyrimidine a de même été obtenue avec KF à 500°C (avec un rendement de 35%) [14] ou à 480°C (durant 42^h) [15].

La trifluoropyrimidine peut de même être préparée avec KF anhydre en présence de Sb_2O_3 [16]; le rendement augmente de 48 à 71% en augmentant la température de 260°C à 310°C. Boudakian et al. [17], à 300 - 310°C à partir de la 2,4,6-trichloropyrimidine, obtiennent essentiellement la trifluoropyrimidine (90%) (KF = 32g, trichloropyrimidine = 25g, 2^h de réaction).

Méthodes de fluoration diverses

Là aussi la plupart des procédés de fluoration pour fluorer C_6Cl_6 et C_5Cl_5N ont été appliqués avec plus ou moins de succès aux pyrimidines et triazines [5]. Ainsi pour la 2,4,6-trichloro-s-triazine, particulièrement activée par les trois atomes d'azote de sa molécule, on emploie SbF_3 en présence de $SbCl_3$ (rendement = 20 % de monofluorotriazine) ou de Cl_2 et $SbCl_3$ (rendement = 91% de trifluorotriazine) [18] ou de $SbCl_5$ (rendement 22 - 24% de tri- et difluorotriazine) [19]. De même AgF et AgF_2 ont été utilisés pour les pyrimidines [19] [20] et les s-triazines [20] [10]; cependant la régénération de ces fluorures d'argent n'a pas été décrite et semble poser des problèmes.

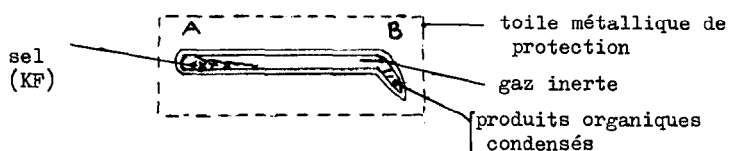
Parmi les méthodes diverses, citons encore la possibilité d'obtenir les dérivés fluorés de $C_3Cl_3N_3$ par l'utilisation de KSO_2F à 120-150°C pour donner 31% de trifluoro- et 11% de difluoro-s-triazine [21]. SF_4 est utilisé en autoclave à 150-250°C pour donner 40% de fluoro-s-triazine. Avec SF_4 et la 4,6-dichloropyrimidine (à 150-250°C), on obtient jusqu'à 70% de 4,6-difluoropyrimidine; de même avec la 2,4,6-trichloropyrimidine, on obtient vers 225°C un mélange de 2-fluoro-4,6-dichloropyrimidine et la 4-fluoro-2,6-dichloropyrimidine [22]. L'utilisation de ClF ou ClF_3 avec $C_3Cl_3N_3$ conduit à 32% de trifluoro-s-triazine ainsi qu'à d'autres produits fluorés [23]. Alles et al. [24] utilisent HF de 300-500°C en présence de Al_2O_3 pour la tétrachloropyrimidine (et la trichloropyrimidine) pour obtenir 61% de 5-chloro-2,4,6-trifluoropyrimidine, 33% de 5,6-dichloro-2,4-difluoropyrimidine et 6% de 4,5,6-trichloro-2-fluoropyrimidine.

Des études précédentes, nous retirons l'impression que chaque produit fluoré peut être préparé par différentes méthodes avec plus ou moins de réussite. De plus, si les rendements chromatographiques sont donnés, il manque souvent le rendement réel par rapport au produit de départ. Ceci nous a engagé à procéder à une certaine mise au point de conditions expérimentales concernant ces produits.

Nous avons par ailleurs déjà donné quelques indications sur l'évolution des propriétés physiques et chimiques en fonction du degré de fluoration des molécules [25].

LES CONDITIONS EXPERIMENTALES

La technologie adoptée est la même que celle dans [1]. Nous utilisons des tubes en pyrex de forte épaisseur avec un volume utile de 7 cm³ pour les pyrimidines et 24 cm³ pour les triazines; nous scellons en présence d'un gaz inerte:



L'identification des composés organiques obtenus est ensuite réalisée par la combinaison des différentes méthodes analytiques: la chromatographie et la méthode du témoin interne, la R.M.N. du fluor et de l'hydrogène et par spectrométrie de masse [26] [27] [2].

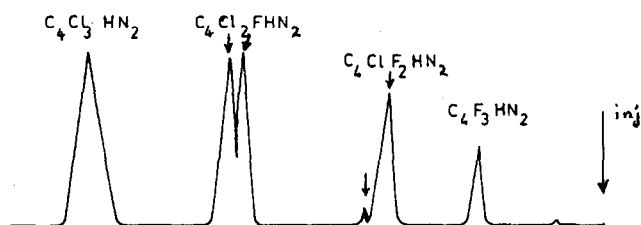


Fig.1 : Un exemple de chromatogramme

Chromatogramme concernant les dérivés fluorés de $C_4Cl_3HN_2$: colonne SE 30 10% W 80/100, longueur = 4 m, gaz vecteur = H_2 , programmation de température de 50 à 170°C. Conditions expérimentales: tube scellé de 7 cm³; KF sec = 1g; $C_4HCl_3N_2$ = 0,5g; température et durée de la réaction: 2^h à 100°C puis 2^h à 300°C; rendement molaire $\geq 85\%$.

Remarquons pour le chromatogramme des dérivés fluorés de $C_4Cl_4N_2$, nous observons deux pics nettement différents concernant $C_4F_2Cl_2N_2$, alors que pour les dérivés fluorés de $C_4Cl_3HN_2$, c'est le cas pour $C_4Cl_2FHN_2$. Le chromatogramme des dérivés fluorés de $C_3Cl_3N_3$ présente 3 pics nets.

Pour l'analyse quantitative en chromatographie en phase gazeuse, nous avons utilisé la méthode dite de "normalisation interne". La colonne utilisée est une SE 30 10% W 80/100 de longueur 4 m en programmation de température. Comme dans [1] et [2], la détection est faite au catharomètre; les variations de conductibilité d'un composé à l'autre doivent être faibles, étant donné que nos dérivés fluorés proviennent toujours de la même famille.

Rappelons les formules des calculs utilisées :

le pourcentage de S_i du $i^{\text{ème}}$ composant du mélange est:

$$S_i = \frac{A_i}{\sum_{i=1}^n A_i} \cdot 100$$

A_i	= aire du $i^{\text{ème}}$ pic
n	= nombre total des pics du chromatogramme

Pour le rendement molaire R_M total de tous les composés obtenus, nous avons effectué le calcul suivant:

$$R_M = \left[\frac{\sum_{i=1}^n R \cdot S_i}{100 \cdot M_i} \right] M_0$$

n	= 3 ou 4 et correspondant au nombre d'atomes de chlore pouvant être substitué;
S_i	= pourcentage d'aire chromatographique;
R	= rendement pondéral (%);
M_i	= masse molaire du composé i
M_0	= masse molaire du composé de départ.

Pour le pourcentage de fluoration P_F :

$$P_F = \frac{\sum_{i=1}^n F_i}{\sum_{i=1}^n A_i} \cdot 100$$

F_i	= aire chromatographique d'un composé fluoré
$\sum A_i$	= $\sum F_i$ + l'aire du produit de départ non transformé en dérivé fluoré.

ETUDE COMPARATIVE DE L'INFLUENCE DES DIFFERENTS PARAMETRES REACTIONNELS

La fluoration en fonction de la température

L'influence sur R_M et P_F

Le simple examen des tableaux Ia, Ib et Ic permet de constater pour R_M et P_F une variation similaire à celle observée pour la pentachloropyridine [1][2]. Les résultats des tableaux Ib et Ic sont très proches.

Pour la tetrachloropyrimidine ($C_4Cl_4N_2$) et la 2,4,6-trichloropyrimidine ($C_4HCl_3N_2$), on ne peut pas conclure, la proportion de sel KF sec variant du simple au double; néanmoins les résultats sont voisins. Sur les tableaux IIIa et IIIb, nous observons des degrés de fluoration analogues pour des proportions molaires similaires: par exemple, pour $C_4Cl_4N_2/KF = 13,5 \cdot 10^{-2}$ (tableau IIIa), il reste 59% de $C_4Cl_4N_2$ non transformée ($\rho_F = 41\%$); pour $C_4HCl_3N_2/KF = 16 \cdot 10^{-2}$ (tableau IIIb), il reste 51% de $C_4HCl_3N_2$ non transformé ($\rho_F = 49\%$). Cette similitude se reproduit pour d'autres valeurs molaires. Cependant les valeurs correspondantes de R_M sont systématiquement plus faibles pour $C_4HCl_3N_2$ que pour $C_4Cl_4N_2$ (tableaux IIIa et IIIb). Un essai avec $C_4H_2Cl_2N_2$ permet de constater que R_M diminue encore avec le nombre d'atomes d'hydrogène mais que ρ_F reste pratiquement constant (cf [27]).

L'influence sur la distribution des dérivés fluorés en fonction de la température

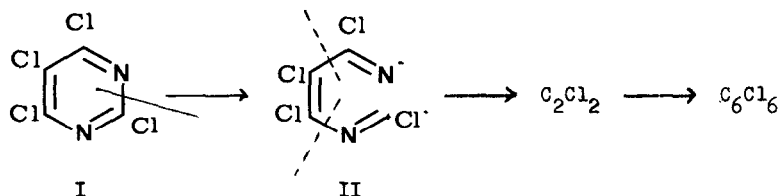
Nous remarquons encore dans les Fig.2a, 2b et 2c, la variation relativement importante dans la nature des produits fluorés obtenus en fonction de la température. Ceci indique qu'aux températures de travail, la cinétique des réactions est telle que l'on atteint très probablement les conditions d'équilibre de la réaction $F \rightarrow Cl$.

En conséquence, nous pouvons préparer des mélanges plus ou moins riches en l'un des des constituants en faisant varier simplement le facteur température. Nous remarquons en particulier que le dérivé trifluoré $C_4ClF_3N_2$ est présent en pourcentage prédominant (66% à 400°C); on peut comparer ceci à $C_5Cl_2F_3N_2$ obtenu à 90% de pureté [1][2]; il est probable qu'on peut augmenter la proportion de $C_4ClF_3N_2$ en laissant réagir plus que 2^h à 400°C.

De même le composé $C_4HClF_2N_2$ est obtenu avec un rendement d'environ 40% à 400°C (Fig.2b). On obtient une prédominance de $C_4HF_3N_2$ avec un temps de réaction plus long à 400°C ou en changeant les proportions comme nous le verrons. Comme pour les positions 3 et 5 de C_5Cl_5N [1], la position 5 de $C_4Cl_4N_2$ est plus difficile à substituer.

Nous avons effectué une expérience durant 15^h30 à 405°C avec $C_4Cl_4N_2/KF = 13,4 \cdot 10^{-2}$ molaire qui a permis d'obtenir $C_4ClF_3N_2$ essentiellement mais aussi $C_4F_4N_2$; cependant en même temps on obtient des produits de thermolyse (masses = 74 et 78) et de condensation: notamment C_6Cl_5F , $C_6Cl_4F_2$, $C_6Cl_3F_3$, $(C_6Cl_2F_3)_2$ (diphényles) et les dérivés perhalogénés de la pyridine. Les diphényles proviennent probablement d'une réaction radicalaire des produits de la thermolyse. La formation de molécules de condensation C_6Cl_6 peut correspondre aux schémas de rupture du type invoqué dans l'étude de la dégradation de ce type de molécule en spectrométrie de masse.

Ainsi $C_4Cl_4N_2$ donne par ouverture du cycle en β de l'atome d'azote en I:



Le composé II conduit, par perte successive de deux fragments $CNCl^*$, à C_2Cl_2 qui peut conduire par polycondensation à C_6Cl_6 . La perte d'un fragment $CNCl^*$ peut conduire à la pyridine.

Chambers et al. [28] pyrolysent la tétrafluoropyridazine (à 800°C) et obtiennent des dérivés fluorés de la pyrimidine et C_6F_6 .

TABLEAU I

Influence comparative sur le rendement (R_M) et le taux de fluoruration (P_F) en fonction de la température

Tableau Ia: $C_4Cl_4N_2$, $C_4Cl_4N_2/KF = 6,7 \cdot 10^{-2}$, $C_4Cl_4N_2 = 1,25 \cdot 10^{-3}$ mole, volume = 7 cm ³ ;	T°C : 200°C : 300°C : 360°C : 400°C :
	R_M : 91% : 88% : 69% : 65% :
	P_F : 44% : 89% : 92% : 98% :
Tableau Ib: $C_4HCl_3N_2$, $C_4HCl_3N_2/KF = 16 \cdot 10^{-2}$, $C_4HCl_3N_2 = 2,7 \cdot 10^{-3}$ mole, volume = 7 cm ³ ;	T°C : 250 : 300 : 400 :
	R_M : 85,5% : 85% : 73% :
	P_F : 42% : 51% : 87% :
Tableau Ic: $C_3Cl_3N_3$, $C_3Cl_3N_3/KF = 16 \cdot 10^{-2}$, $C_3Cl_3N_3 = 5,6 \cdot 10^{-3}$, volume = 24 cm ³ ;	T°C : 250 : 300 : 350 :
	R_M : 75% : 73% : 65% :
	P_F : 57% : 54% : 64% :

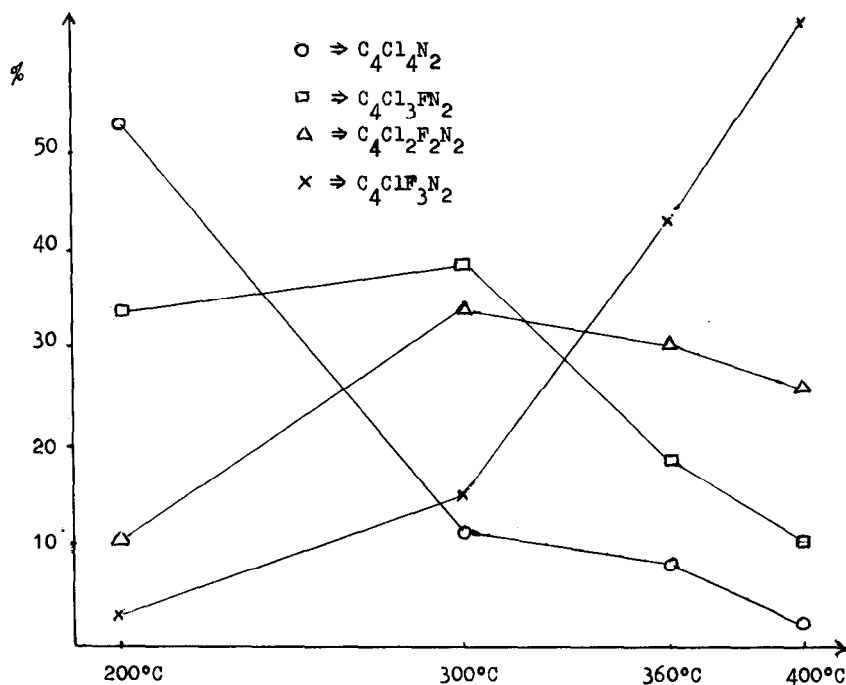


Fig. 2a. Distribution des produits fluorés dérivés de $C_4Cl_4N_2$;
 $C_4Cl_4N_2/KF = 6,7 \cdot 10^{-2}$, $C_4Cl_4N_2 = 1,2 \cdot 10^{-3}$ mole , durée de la
 réaction = 2^h , volume = 7 cm³ .

Banks et al. [15] ont réalisé des expériences dans un autoclave, au-dessus de 410°C avec un large excès de sel plus favorable à la fluoration (410°C , 22^h , $C_4Cl_4N_2 = 0,495$ mole , $KF = 6,90$ mole), pour obtenir 64 g de produit dont 43g (0,283 mole = 57%) de $C_4F_4N_2$; deux autres expériences ont été réalisées par cet auteur , à 475 et 480°C (durée de la réaction 19^h et 42^h) pour obtenir 73 et 85% de $C_4F_4N_2$.

En ce qui concerne $C_3Cl_3N_3$ (Fig. 2c), nous avons des phénomènes analogues. Là , plus que dans les cas précédents ($C_4Cl_4N_2$, $C_4HCl_3N_2$), la concentration du sel a une importance déterminante. Avec la proportion utilisée ($16 \cdot 10^{-2}$ molaire), la fluoration n'avance guère au-delà de $C_3Cl_2FN_3$ et $C_3ClF_2N_3$ quelle que soit la température. Au contraire, la température favorise la décomposition sans qu'il y ait fluoration pour autant. Ce corps donne d'ailleurs des dépôts blanchâtres le long du tube de réaction, tant que la fluoration n'est que partielle; aux perfluorations

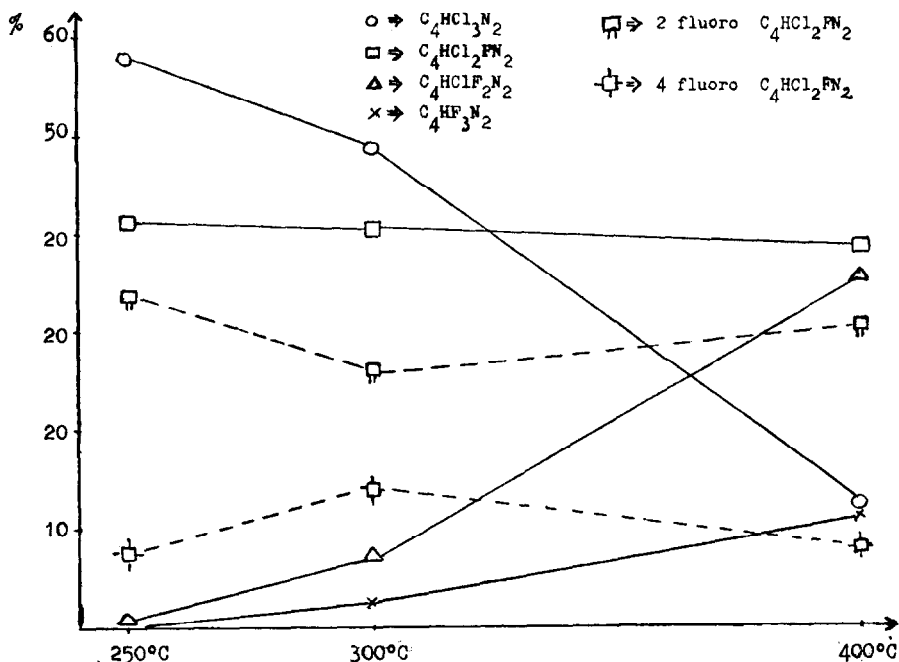


Fig. 2b. Distribution des produits fluorés dérivés de $C_4HCl_3N_2$ en fonction de la température; $C_4HCl_3N_2/KF = 16 \cdot 10^{-2}$, $C_4HCl_3N_2 = 2,7 \cdot 10^{-3}$ mole, durée de la réaction = 2^h, volume = 7 cm³.

(obtention de $C_3F_3N_3$), ce phénomène ne s'observe pratiquement pas. Ceci est probablement dû à des condensations analogues à celles rencontrées pour les molécules $C_6F_xCl_y$ ou $C_5F_xCl_yN$ ($x + y = 6$ ou 5) [1].

La fluoration en fonction du temps à 300°C

L'influence sur R_M et ρ_F (tableaux IIa, IIb et IIc)

Les tableaux II nous permettent de constater que les valeurs de R_M trouvées sont très voisines pour IIa et IIb pour une même durée; pour ρ_F cependant, nous avons des valeurs plus grandes pour IIa ($C_4Cl_4N_2$) car la proportion de sel y est plus élevée que pour IIb ($C_4HCl_3N_2$). Avec un temps de réaction plus long, la décomposition s'accroît (cf. IIa, 70 et 65% pour R_M).

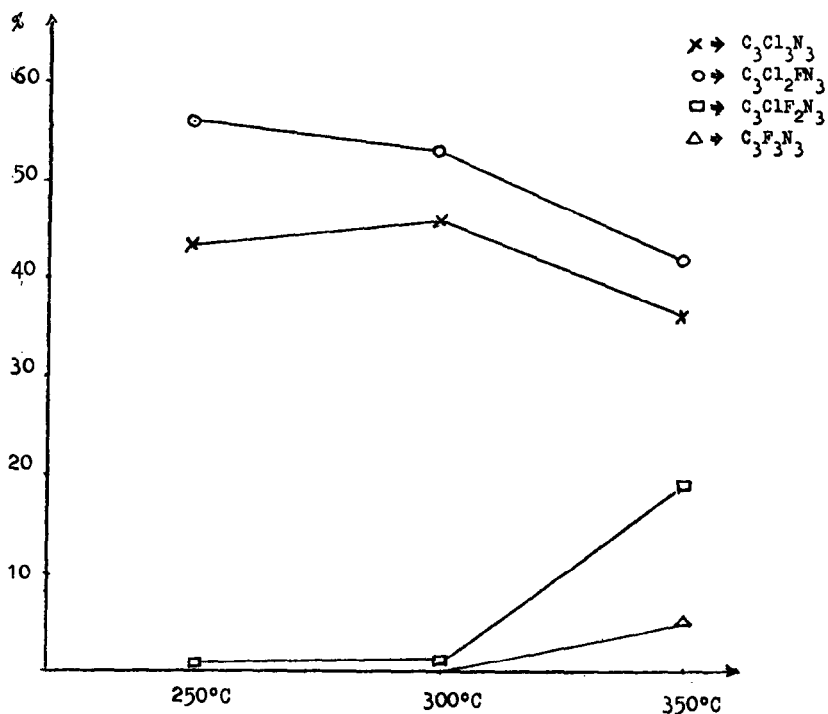


Fig. 20. Distribution des produits fluorés dérivés de $C_3Cl_3N_3$ en fonction de la température; $C_3Cl_3N_3/KF = 16 \cdot 10^{-2}$ molaire, $C_3Cl_3N_3 = 5,6 \cdot 10^{-3}$ mole, durée de la réaction = 2h, volume = 24 cm³.

Pour IIc ($C_3Cl_3N_3$), les valeurs de R_M sont plus faibles; c'est un phénomène que nous avons déjà observé pour l'effet de la température. De même P_F est particulièrement faible pour $C_3Cl_3N_3$ et l'influence du facteur ne joue pas tellement. Nous verrons que la concentration en sel a une importance.

La distribution des dérivés fluorés en fonction du temps (Fig. 3a, b et c)

En opérant avec des proportions molaires suffisantes, il est possible de fluorer et d'obtenir des dérivés préalablement choisis. Ainsi, pour 2^h de réaction, nous obtenons essentiellement le monofluoré (48 % de $C_3FCl_2N_3$, Fig. 3c, 41% de $C_4HCl_2FN_2$, Fig. 3b) ou le mono- et difluoré (38 et 34%, Fig. 3a). Les produits de départ ($C_4Cl_4N_2$, $C_4HCl_3N_2$ et $C_3Cl_3N_3$)

TABLEAU II

Influence comparative sur rendement (R_M) et le taux de fluoruration pour les fluorurations en fonction du temps à 300°C.

Tableau IIa: $C_4Cl_4N_2$, $C_4Cl_4N_2/KF = 6,7 \cdot 10^{-2}$, $C_4Cl_4N_2 = 1,2 \cdot 10^{-3}$ mole, volume = 7 cm ³ ;	: 2 ^h : 4 ^h 15 : 5 ^h : 17 ^h 30 : 22 ^h :
	R_M : 88% : 77% : 71% : 70% : 65% :
	ρ_F : 88% : 94,5% : 96% : 99% : 100% :
Tableau IIb: $C_4HCl_3N_2$, $C_4HCl_3N_2/KF = 16 \cdot 10^{-2}$, $C_4HCl_3N_2 = 2,7 \cdot 10^{-3}$ mole, volume = 7 cm ³ ;	: 2 ^h : 3 ^h 10 : 5 ^h 50 :
	R_M : 85% : 86% : 73% :
	ρ_F : 51% : 73% : 97,5% :
Tableau IIc: $C_3Cl_3N_3$, $C_3Cl_3N_3/KF = 16 \cdot 10^{-2}$, $C_3Cl_3N_3 = 5,6 \cdot 10^{-3}$ mole, volume = 24 cm ³ .	: 2 ^h : 4 ^h : 7 ^h :
	R_M : 75% : 75% : 63% :
	ρ_F : 49% : 50% : 72% :

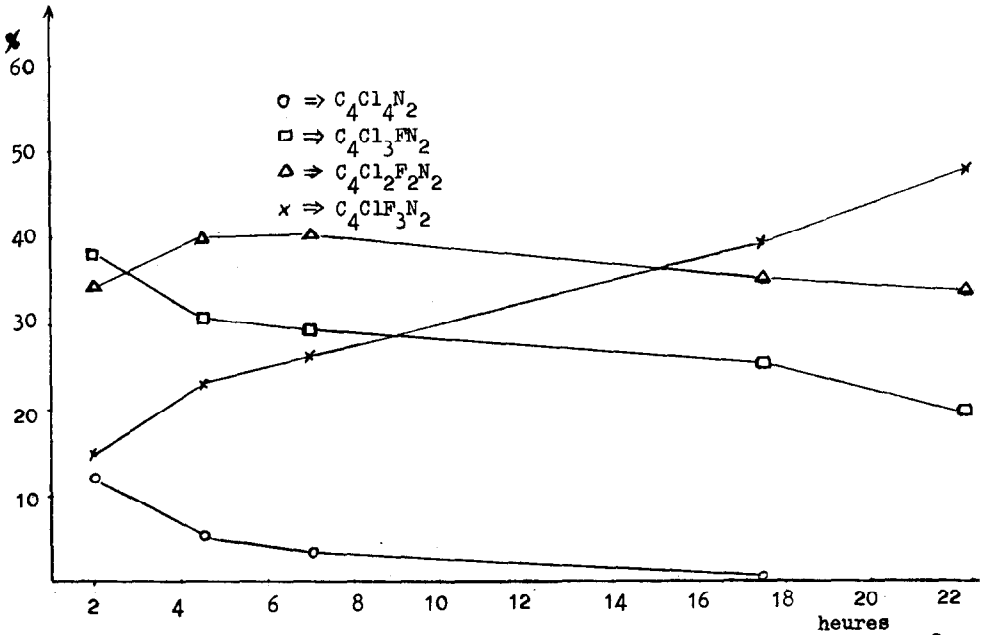


Fig. 3a . La fluoruration de $C_4Cl_4N_2$ en fonction du temps ; $C_4Cl_4N_2/KF = 6,7 \cdot 10^{-2}$,
 $C_4Cl_4N_2 = 1,2 \cdot 10^{-3}$ mole , T = 300°C , volume = 7 cm³ .

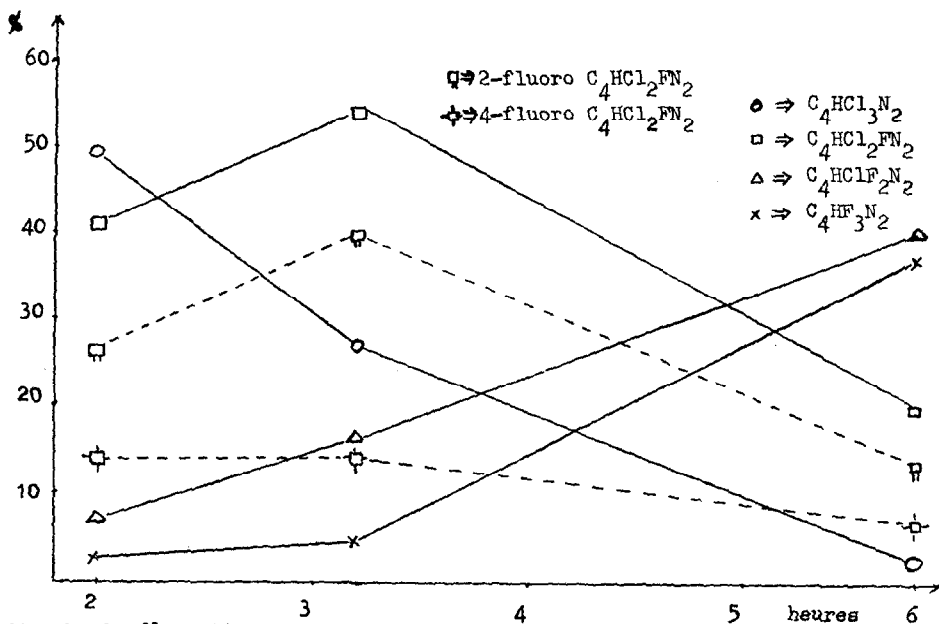


Fig. 3b: La fluoration de $C_4HCl_3N_2$ en fonction du temps à $300^\circ C$;
 $C_4HCl_3N_2/KF = 16 \cdot 10^{-2}$, $C_4HCl_3N_2 = 2,7 \cdot 10^{-3}$ mole, volume = 7 cm^3 .

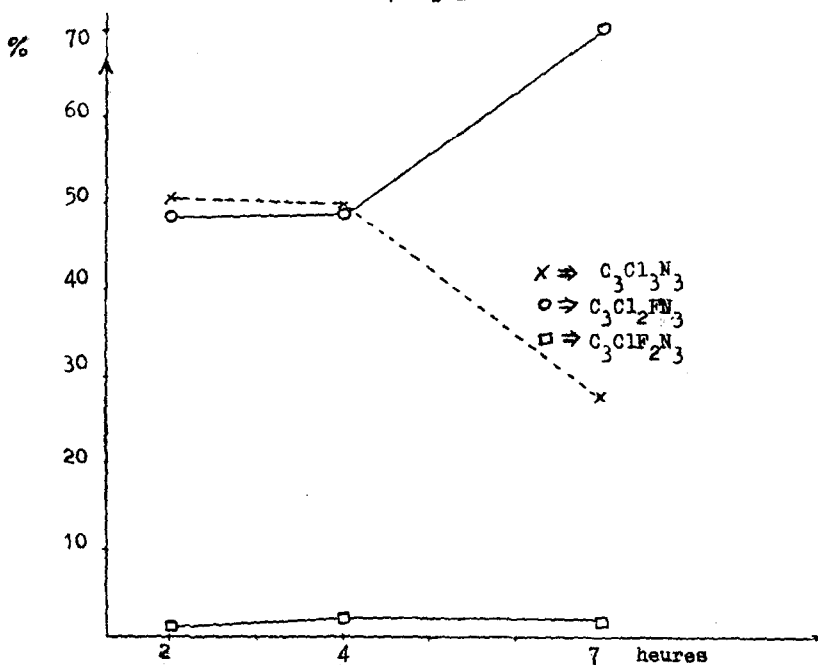


Fig. 3c . La fluoration de $C_3Cl_3N_3$ en fonction du temps à $300^\circ C$;
 $C_3Cl_3N_3/KF = 16 \cdot 10^{-2}$, $C_3Cl_3N_3 = 5,6 \cdot 10^{-3}$ mole, volume = 24 cm^3 .

diminuent régulièrement et n'existent pratiquement plus au bout de 5 à 6 heures, sauf pour $C_3Cl_3N_3$ qui nécessite une concentration plus élevée en sel afin d'obtenir une fluoration plus régulière en fonction du temps. Les produits perfluorés $C_4HF_3N_2$, $C_4ClF_3N_2$ augmentent régulièrement: au bout de 6^h il est possible d'en avoir 25 à 35% pour aboutir vers 50% à 22^h (Fig.3a). Cependant ces valeurs sont très influençables par la quantité et la division du sel présent, comme nous le verrons ci-après.

La fluoration en fonction des proportions relatives produit/sel.

Notons d'abord qu'il n'est pas possible d'obtenir des perfluorations dès que le rapport: substrat organique/KF dépasse une certaine proportion. Par exemple pour $C_4Cl_4N_2/KF > 25 \cdot 10^{-2}$, il n'est pas possible d'obtenir des perfluorations car la quantité de fluor est alors insuffisante.

TABLEAU III

Influence sur le rendement (R_M) et le taux de fluoration (ρ_F) lors de la fluoration en fonction des proportions relatives produit/sel à 300°C durant 2^h.

Tableau IIIa: $C_4Cl_4N_2$, $C_4Cl_4N_2 = 1,2 \cdot 10^{-3}$ mole, volume = 7 cm ³ , T = 300°C ;	rapport :	3,3.	6,7.	13,5.	33,3.
	molaire :	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}
	R_M	: 80	: 88	: 91	: 92
	ρ_F	: 100	: 88	: 41	: 30
Tableau IIIb: $C_4HCl_3N_2$, $C_4HCl_3N_2 = 2,7 \cdot 10^{-3}$ mole, volume = 7 cm ³ , T = 300°C ;	rapport :				
	molaire :	$4 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$16 \cdot 10^{-2}$	2
	R_M	: 65	: 81,7	: 85	:
	ρ_F	: 100	: 88	: 49	:
Tableau IIIc : $C_3Cl_3N_3$, $C_3Cl_3N_3 = 5,6 \cdot 10^{-3}$ mole, volume = 24 cm ³ , T = 300°C ;	rapport :				
	molaire :	$4 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$16 \cdot 10^{-2}$:
	R_M	: 51	: 65	: 75	:
	ρ_F	: 100	: 94	: 45	:

En examinant les tableaux IIIa et IIIb, nous constatons que les valeurs sont très semblables sauf pour $R_M = 65$. Les valeurs de ρ_F pour IIIa et IIIb sont de même très parallèles.

En ce qui concerne IIIc ($C_3Cl_3N_3$), nous retrouvons des valeurs R_M plus faibles que dans IIIa et IIIb. Ceci peut s'expliquer par la valeur plus faible de la liaison C-N par rapport à la liaison C-C.

Distribution des dérivés fluorés en fonction de la quantité de sel présent (Fig.4a, b et c).

Il n'est pas possible d'obtenir des perfluorations pour $C_4Cl_4N_2/KF = 33 \cdot 10^{-2}$, la quantité de fluor présent est insuffisante. Les bonnes fluorations peuvent s'obtenir entre $13,5 \cdot 10^{-2}$ et $6,7 \cdot 10^{-2}$ molaire, c'est à dire 1 mole de chlore pour 2 ou 3 moles de fluor. Les perfluorations s'obtiennent facilement pour $6,7 \cdot 10^{-2}$ molaire et au-delà, c'est à dire pour 1 mole (Cl) contre 4 moles (F).

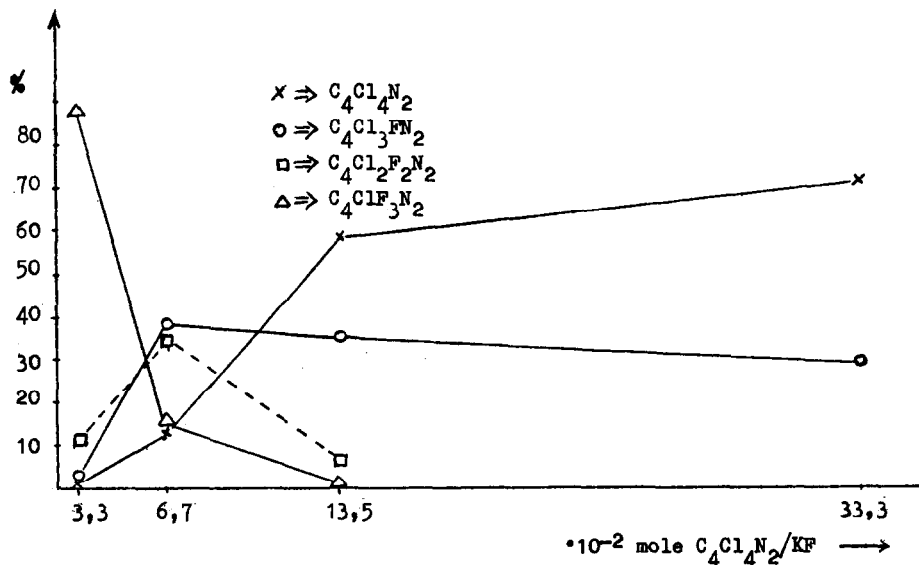


Fig.4a. La fluoration en fonction des proportions croissantes de $C_4Cl_4N_2$;
 $T = 300^\circ C$, $C_4Cl_4N_2 = 1,2 \cdot 10^{-3}$ mole, durée de la réaction = 2h,
 volume = 7 cm^3 .

Les dérivés monofluorés peuvent être obtenus en grand pourcentage ($C_4HCl_2FN_2 = 53\%$, Fig.4b ; $C_4Cl_3FN_2 = 40\%$, Fig.4a). Parmi les isomères monofluorés, c'est la position 2 (Fig.4b) qui se substitue le mieux et le dérivé correspondant est obtenu en grand pourcentage. Nous avons observé ce phénomène pour les fluorations en fonction du temps et de la température. Les dérivés mono- et difluorés de $C_3Cl_3N_3$ peuvent de même être obtenus en pourcentage élevé (Fig.4c , $C_3Cl_2FN_3$ ou $C_3ClF_2N_3 = 48$ à 54%).

Dans les trois cas, aux concentrations élevées en sel , on aboutit aux dérivés trifluorés (Fig.4a , 90% de $C_4ClF_3N_2$; Fig.4b, 37% de $C_4HF_3N_2$; Fig.4c, 96% de $C_3F_3N_3$). Ces valeurs se comparent utilement à celle pour $C_5Cl_2F_3N$ [1] [2] que nous avons aussi obtenu à 90% .

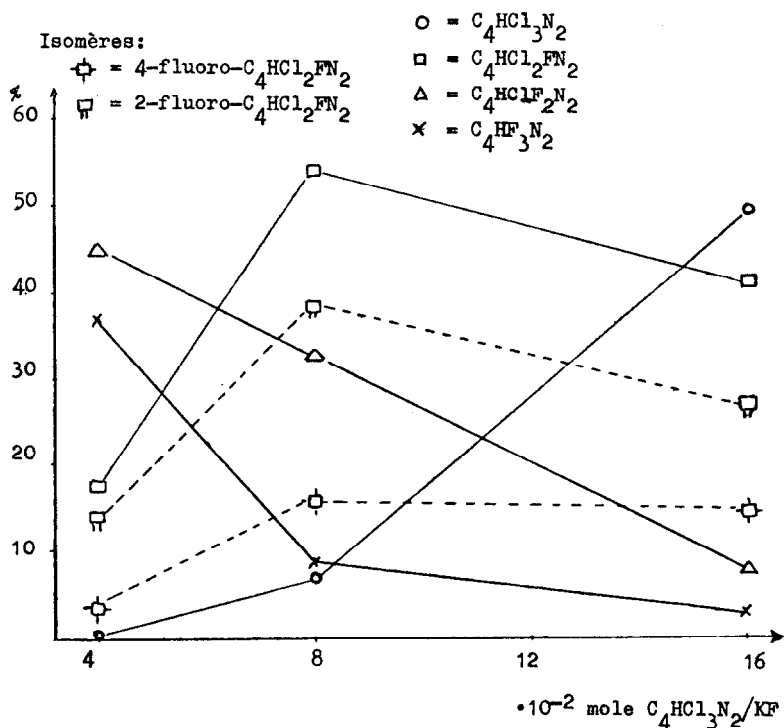
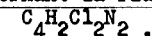


Fig.4b. La fluoration de $C_4HCl_3N_2$ en fonction des proportions relatives croissantes de $C_4HCl_3N_2$; $T = 300^\circ C$, $C_4HCl_3N_2 = 2,7 \cdot 10^{-3}$ mole (on diminue le sel), durée de la réaction = 2^h , volume = 7 cm^3 .

Remarques concernant la fluoruration des isomères répondant à la formule



Nous avons de même testé les deux isomères de $\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_2\text{N}_2$ (la 4,6-dichloro- et la 2,4-dichloropyrimidine) (cf. aussi [27]).

Les deux isomères cités ci-dessus sont mis en même temps dans le four à 300°C durant 1^{h} . Le tube de la 4,6-dichloropyrimidine ne s'est tapissé que très légèrement de carbone provenant de sa décomposition (rendement pondéral = 60%), tandis que le tube de la 2,4-dichloropyrimidine est tapissé très nettement de noir (rendement pondéral = 35%) ce qui prouve une plus grande facilité de décomposition.

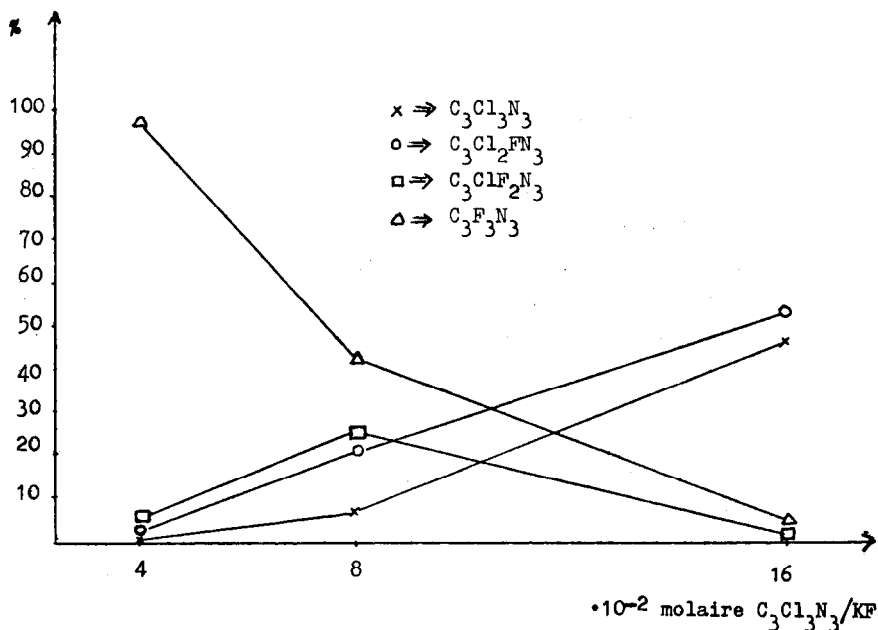


Fig. 4c . La fluoruration de $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3$ en fonction des proportions croissantes de $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3$ relatives à KF ; $T = 300^\circ\text{C}$, $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3 = 5,6 \cdot 10^{-3}$ mole, volume = 24 cm^3 , durée de la réaction = 2^{h} .

A 350°C durant 2^{h} , il n'y a que la molécule avec Cl en position 4,6 qui est stable en partie et se fluore; par contre la 2,4-dichloropyrimidine se décompose presque entièrement.

A 250°C (durant 2^{h}) nous obtenons encore une bonne fluoruration concernant la 2,4-dichloropyrimidine . Ceci est d'ailleurs comparable aux fluorurations faciles des positions 2 éventuellement 4 ou 6 des molécules $\text{C}_4\text{HCl}_3\text{N}$ ou $\text{C}_4\text{HCl}_4\text{N}_2$ dans les mêmes conditions (Fig. 2a et 2b).

Ceci montre aussi la stabilité de la molécule qui augmente avec le nombre d'atomes de fluor substitués et le fait que la position 2 est aussi la plus faible, quand elle est occupée par un atome de chlore ; c'est par là que doit commencer la rupture lors de la pyrolyse.

REFERENCES

- 1 J. Hitzke, *J. Fluorine Chem.*, 16 (1980) 103-129.
- 2 J. Hitzke, Thèse Strasbourg, juin 1976.
- 3 J. Hitzke et J. Guion, *Bull. Soc. Chim. France*, 5-6 (1974) 811-814.
- 4 F. Peter, J. Hitzke et J. Guion, *Bull. Soc. Chim. France*, 2 (1972) 742-747.
- 5 G. Schiemann und B. Cornils, *Chemie und Technologie cyclischer Fluorverbindungen*, 1969 p. 128 et suivantes; édition Enke Stuttgart.
Cet ouvrage donne une revue générale des dérivés cycliques fluorés à cet date.
- 6 R.D. Chambers, *Fluorine in Organic Chemistry*, 1973, Wiley-Intersc.
- 7 W. Nemetz, B. Iwin and W. Slesarew, *Z. Obsch. Chem.*, 35 (1965) 1429.
- 8 M. Boudakian and Ch. W. Kaufmann, U.S. pat. 3 314 955 (1967).
- 9 A. Dolars, *Farbenfabriken Bayer A.G.*, D.A.S. 1 044 091 (1957/1958).
- 10 R.D.W. Kemmit, D.W.A. Sharpe in M. Stacey, J.C. Tatlow, A.G. Sharpe, *Advances in Fluorine Chemistry*, Butterworths, 4 (1965) 142.
- 11 *Farbenfabriken Bayer A.G.*, B.P. 873 251 (1958/1961).
- 12 Belg. P. 660 907/1965.
- 13 R.D. Chambers, J.A.H. McBride and W.K.R. Musgrave, *Chem. and Ind.*, 41 (1966) 1721.
- 14 G. Fuller, 3^e Symposium sur le fluor, Munich (1965), Abstracts p. 146.
- 15 R. E. Banks, D. S. Field and R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc. (C)*, (1967) 1822.
- 16 W. Nemetz, B. Iwin and V. Slesarew, *J. Gen. Chem. (USSR)*, 35 (1965) 1433.
- 17 M. Boudakian, E. H. Kober and E. R. Shipkowski, US 3280 124, oct. 18, (1966).
- 18 E. Kober and C. Grundmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 3769.
- 19 A. F. Maxwell, J. S. Fry, L. A. Bigelow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 548.
- 20 H. Schroeder, E. Kober, H. Ulrich, R. Rätz, H. Agahigan, C. Grundmann, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 2580.
- 21 D. W. Grisley, E. W. Gluesenkamp et S. A. Heininger, *J. Org. Chem.*, 23 (1958) 1802.

- 22 C. W. Tullock, R. A. Carboni, R. J. Harder, W. C. Smith, D. D. Coffmann, J. Amer. Chem. Soc., 82 (1960) 5107.
- 23 G. S. Shaw, D. L. Seaton, F. R. Bissel, J. Org. Chem., 26 (1961) 4765.
- 24 H. U. Alles, E. Klauke, H. S. Bien (Bayer), Ger. Offen. 1931 640 (23 déc. 1970).
- 25 J. Hitzke, L'actualité chimique, 10, 1979, 11-22.
- 26 J. Hitzke, A. Cambon, J. Guion, Organic Mass Spectrometry, 9 (1974) 435-442.
- 27 J. Hitzke, J. Guion, Organic Mass Spectrometry, 11 (1976) 20-30.
- 28 R. D. Chambers, J. A. H. Bride, W. K. R. Musgrave, J. Chem. Soc., (C) 20 (1971) 3384-8.