

Received: June 26, 1981

REACTIVITE DES PERFLUOROHALOGENOALCANES EN PRESENCE DE COUPLES METALLIQUES.  
REACTIVITE DE PERFLUOROiodoALCANES SUR DES DERIVES HALOGENES DANS DES  
SOLVANTS APROTIQUES DISSOCIANTS (DMSO,DMF).

H. BLANCOU et A. COMMEYRAS

Laboratoire de Chimie Organique, équipe de recherche associée au CNRS N°555,  
 Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place E. Bataillon,  
 34060 - Montpellier Cédex, (France).

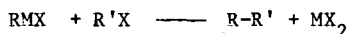
## SUMMARY

Perfluoroalkyl iodides ( $R_F I$ ) react with organic halide in dissociants solvents (DMF, DMSO) in the presence of zinc-copper couple through an organometallic route; in this way  $C_6F_{13}Cl$ ,  $C_6F_{13}CH_2CH_2I$ ,  $(C_6F_{13})_2Zn$  have been prepared.

## RESUME

Une réactivité de type organométallique des iodoperfluoroalcanes ( $R_F I$ ) en présence de couple zinc-cuivre sur des dérivés halogénés est mise en évidence dans des solvants dissociants (DMSO, DMF). Des produits hautement fluorés ont pu être ainsi préparés  $C_6F_{13}Cl$ ,  $C_6F_{13}CH_2CH_2I$ ,  $(C_6F_{13})_2Zn$ .

La réactivité des organométalliques sur des dérivés halogénés covalents suivant le processus:



est bien connue pour divers organométalliques en série hydrogénée [1].

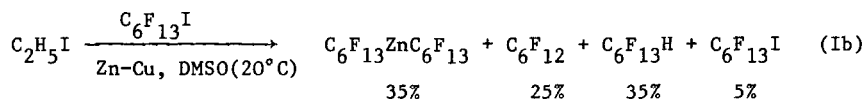
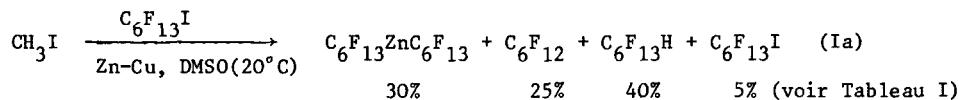
La transposition de ce type de réaction en chimie perfluorée s'est principalement heurtée au problème général, soit de la trop grande réactivité de ces organométalliques (magnésiens, lithiens), soit à leur trop grande stabilité (cuivreux, zinciques, mercuriques).

Ainsi, la réactivité des perfluoroorganozinciques n'a été envisagée que dans certains cas particuliers [2] [7]; (réaction sur le gaz carbonique, sur les chlorures ou les anhydrides d'acides, sur les halogénures) mais elle s'est avérée décevante.

Cependant, dans des publications précédentes [8] [9], nous avons montré la réactivité particulière des iodoperfluoroalcanes ( $R_F I$ ) sur des couples métalliques (Zn-Cu, Zn-Pb, Zn-Hg) dans des solvants dissociants (diméthylsulfoxyde (DMSO), diméthylformamide (DMF), hexaméthylène phosphotriamide (HMPT)); dans ce cas, nous avons admis et vérifié l'hypothèse de la formation intermédiaire d'un perfluoroorganozincique ( $R_F ZnI$ ) adsorbé et activé au niveau de la surface métallique.

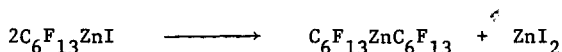
Dans ce mémoire, nous étudions successivement les réactions de dérivés halogénés organiques sur le système ( $R_F I$ , couple zinc-cuivre, DMSO ou DMF)

### Réaction d'iodures d'alcoyles



Les réactions de  $CH_3I$  et de  $C_2H_5I$  sur  $R_F I$  en présence de couple Zn/Cu dans le DMSO conduisent à l'obtention d'un mélange de perfluorohydroalcane ( $R_F H$ ), de perfluorooléfines isomères et à la formation, dans des proportions relativement importantes, de bis perfluorohexyl-zinc :  $C_6F_{13}ZnC_6F_{13}$  qui apparaît stable dans le milieu réactionnel.

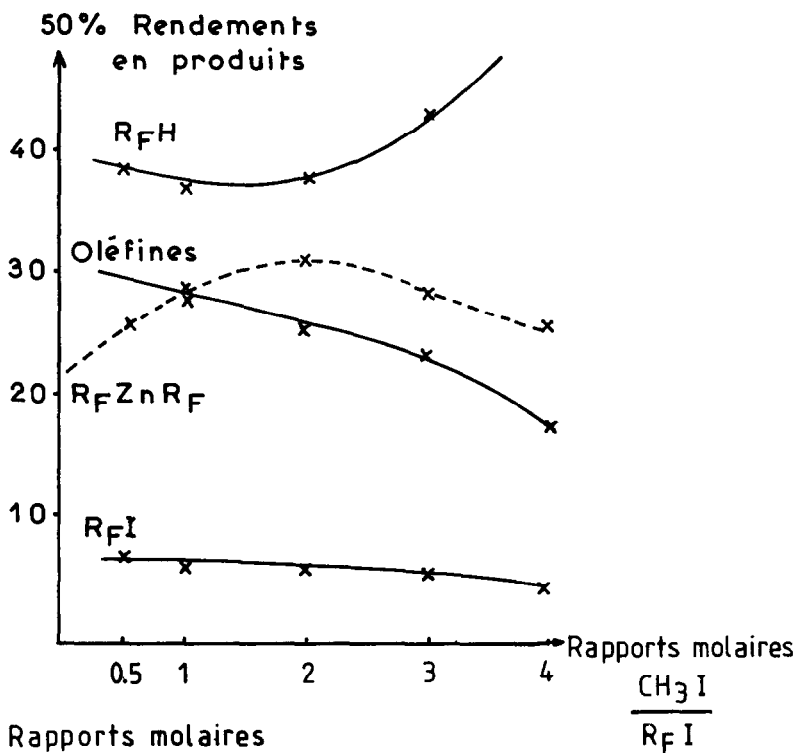
L'obtention surprenante du bis perfluorohexyl-zinc\* peut cependant s'expliquer dans le cadre des hypothèses évoquées précédemment [8,9] en faisant intervenir une désorption\*\* de l'organozincique  $C_6F_{13}ZnI$  suivie d'une réaction de redistribution :



Ce type de réaction est à rapprocher de celui, mis en évidence par SCHLENK puis étudié par divers auteurs dans le cas des organomagnésiens [13] ; dans ce contexte, le rôle de l'halogénure d'alcoyle en solution, se limiterait alors, à celui de "cosolvant" permettant la désorption de l'organozincique  $R_F ZnI$  et éliminant par là, en partie, la réaction de type nucléophile qui produit les oléfines perfluorées isomères [5] .

\* Les dérivés organozinciques symétriques perfluorés  $R_F ZnR_F$  n'avaient pu être mis en évidence que dans le cas où  $R_F$  est un radical perfluoroaromatique [10] . MILLER et Coll. [3] ont cependant suggéré la présence de  $(C_3F_7)_2Zn$  dans les produits de pyrolyse de l'organozincique  $C_3F_7ZnI$ .

\*\* Il est à noter que dans le cas des perfluoroorganomercuriques, seul  $R_F HgI$  est adsorbé sur nappe de mercure dans des solvants dissociants. Par contre, dans les mêmes conditions,  $R_F HgR_F$  n'est apparemment pas adsorbé [11] .



Rapports molaires	0,5	1	2	3	4
$\frac{\text{CH}_3\text{I}}{\text{R}_\text{F}\text{I}}$	0,5	1	2	3	4
$\frac{\text{CH}_3\text{I}}{\text{DMSO}}$	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8
Produits	Pourcentage des produits obtenus				
R <sub>F</sub> I	6,4	5,7	5,6	5	4,5
R <sub>F</sub> H	38,5	37,2	37,8	42,8	51,9
Oléfines 2.3	19,2	18,9	16,6	16,4	13,6
Oléfines 1.2	0	0	0	0	0
Oléfines 3.4	10,3	9,1	8,9	7,1	3,9
Oléfines (Total)	29,5	28	25,5	23,5	17,5
R <sub>F</sub> ZnR <sub>F</sub>	25,6	28,5	31	28,6	26

Tableau I

GRAPHIQUE A: EVOLUTION DES RENDEMENTS EN FONCTION DES PROPORTIONS EN REACTIFS ET SOLVANT.

L'absence de formation de produits de "couplage" dans ce cas, et contrairement aux réactions en série hydrocarbonée, pourrait être liée au caractère polaire de ces réactifs ( $\text{CH}_3\text{I}$  ou  $\text{C}_2\text{H}_2\text{I}$ ), entraînant leur forte solvatation par le DMSO ou le DMF et par là, une mauvaise approche du site réactionnel sur la surface métallique.

Par ailleurs, le rapport des concentrations respectives en  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$  et DMSO apparaît déterminant dans l'orientation de la réaction vers la formation de  $(\text{C}_6\text{F}_{13})_2\text{Zn}$ , de  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{H}$  ou de  $\text{C}_6\text{F}_{12}$ . (voir graphique A).

La formation de  $(\text{C}_6\text{F}_{13})_2\text{Zn}$  nécessite, en effet, l'utilisation de quantités de solvant relativement faibles ; les rapports des concentrations molaires du  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$  au DMSO, par exemple, doivent être compris entre 10 et 30% ( $0,3 > |\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}| / |\text{DMSO}| > 0,1$ ).

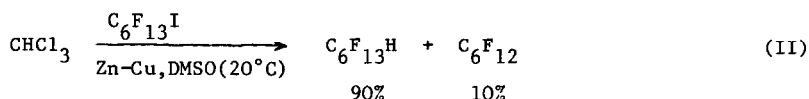
. Quand ce rapport devient inférieur à 10%,  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$  est totalement transformé en un mélange de perfluorooléfines et de perfluorohydroalcane.

. Quand ce rapport devient supérieur à 30%,  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$  ne réagit pas totalement, le mélange de perfluorooléfines et de perfluorohydroalcane est formé en faible proportion (20% par rapport au  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$  de départ).

Au niveau d'un rapport de concentration compris entre 10 et 30% les quantités relatives de  $\text{R}_F\text{I}$  et d'halogénure d'alcoyle jouent aussi un rôle dans l'orientation de la réaction : ceci apparaît dans le tableau I et le graphique A ; par exemple, pour des rapports molaires de  $\text{CH}_3\text{I}$  à  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$  supérieurs à 2, (valeur pour laquelle la formation de  $(\text{C}_6\text{F}_{13})_2\text{Zn}$  est maximum nous obtenons des quantités croissantes de perfluorohydroalcane ( $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{H}$ ) au détriment des perfluorooléfines ( $\text{C}_6\text{F}_{12}$ ).

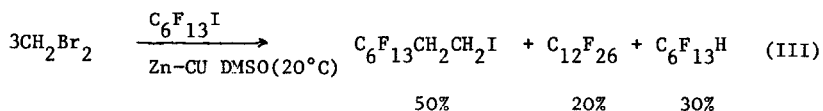
Ce phénomène, reliant les concentrations respectives des réactifs, se retrouvera au niveau de la réaction (III) étudiée par la suite.

#### Réaction du chloroforme



Cette réaction conduit à la formation exclusive de perfluorohydroalcane  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{H}$  et de perfluorooléfines isomères. La forte proportion de  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{H}$  par rapport aux perfluorooléfines peut s'expliquer par la relative disponibilité de l'atome d'hydrogène de la molécule  $\text{CHCl}_3$ .

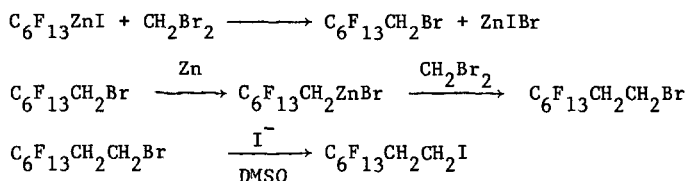
#### Réaction du dibromométhane



Cette réaction conduit entre autres au dérivé  $C_6F_{13}CH_2CH_2I$  ; la formation de ce produit est toutefois tributaire d'un large excès de dérivé dihalogéné  $CH_2Br_2$  par rapport à  $C_6F_{13}I$  : elle est maximum pour un rapport molaire  $|CH_2Br_2| / |C_6F_{13}I| = 3$  ; les produits de la réaction sont alors un mélange de dimère  $(C_6F_{13})_2$  et de dérivé de couplage  $C_6F_{13}CH_2CH_2I$ .

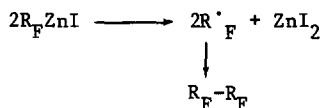
Lorsque ce rapport devient inférieur à 3 nous observons la formation exclusive de perfluorooléfines et de perfluorohydroalcane.

L'obtention du produit  $C_6F_{13}CH_2CH_2I$  peut être interprétée par la suite de réactions suivantes :

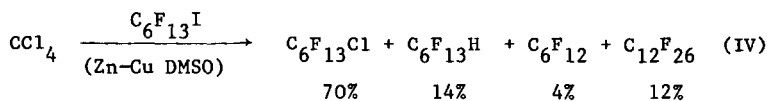


L'organozincique  $C_6F_{13}CH_2ZnBr$ , vraisemblablement plus réactif que  $C_6F_{13}ZnI$ , réagit sur une nouvelle molécule de  $CH_2Br_2$  aboutissant à la formation intermédiaire de  $C_6F_{13}CH_2CH_2Br^*$  qui conduit à  $C_6F_{13}CH_2CH_2I$  par une substitution nucléophile due aux ions  $I^-$  présents dans le milieu.

L'obtention, en quantité relativement importante dans ce cas, du dérivé  $C_6F_{13}-C_6F_{13}$  peut être expliquée par une réaction de type organométallique sous forme radicalaire.



Réaction du tétrachlorure de carbone :



Cette réaction conduit avec un bon rendement au dérivé perfluorochloré  $C_6F_{13}Cl$ .

\* Il est à noter, à ce propos, que la formation d'un dérivé de type  $RCH_2CH_2Br$  a été observée par VILLIERAS [12] dans la réaction d'organo-magnésiens ( $R_MgX$ ) avec le dibromométhane.

La formation de ce produit peut s'expliquer par une réaction d'échange halogène-zinc suivant :



Nous pouvons ici aussi établir un parallèle avec les réactions similaires des organomagnésiens en série hydrocarbonée [12] ; toutefois, ici, le dérivé halogéné  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{Cl}$ , étant peu soluble dans le DMSO, est effectivement obtenu, alors que dans la réaction en série hydrocarbonée, il subit des réactions organomagnésiennes subséquentes.

Il apparaît donc, que les dérivés chlorés ou bromés ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ) réagissent avec de bons rendements sur le système organométallique ( $\text{R}_\text{F}\text{I}$ , couple zinc-cuivre, DMSO). Les dérivés iodés ( $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ) ne réagissent pas directement ; ils paraissent jouer le rôle de cosolvant, permettant la désorption de l'organométallique  $\text{R}_\text{F}\text{ZnI}$  et son réarrangement sous forme de bisperfluoroalcoyl zinc  $\text{R}_\text{F}\text{ZnR}_\text{F}$ .

#### Réaction de divers halogène et halogénures

Les réactions de divers halogènes ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ) et de divers halogénures (chlorures d'acides ( $\text{CH}_3\text{COCl}$ ), bromure d'allyle, N-bromosuccinimides, halogénures aromatiques, halogénures de sulfuryle ( $\text{SO}_2\text{Cl}$ ,  $\text{SO}_2\text{FCl}$ ,  $\text{SO}_2\text{F}_2$ ) ont été tentées sur le système ( $\text{R}_\text{F}\text{I}$ , couple Zn-Cu, solvant DMSO ou DMF). Elles ont conduit dans tous les cas à la formation d'un mélange de perfluorooléfines isomères et de perfluorohydroalcane ( $\text{R}_\text{F}\text{H}$ ).

Nous avons observé que certains réactifs réagissent vivement sur le solvant DMSO (chlorures d'acides, N-bromosuccinimide) et sur le couple métallique (chlorure d'acide, N-bromosuccinimide, bromure d'allyle dans le DMF) ; ceci, indépendamment de la présence ou non de perfluoroiodoalcane ( $\text{R}_\text{F}\text{I}$ ) ; enfin, les halogénures de sulfuryle ne sont réactifs ni sur le solvant, ni sur le couple métallique, ni sur le  $\text{R}_\text{F}\text{I}$  dans le solvant dissociant en présence de couple. De ce fait, dans tous ces cas  $\text{R}_\text{F}\text{I}$  réagit en fait sur le couple métallique en milieu solvant dissociant (DMSO, DMF) pour produire comme nous l'avions montré par ailleurs, le perfluorohydroalcane ( $\text{R}_\text{F}\text{H}$ ) et les perfluorooléfines.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de R.M.N. ont été obtenus au laboratoire sur un appareil VARIAN T60 (proton à 60 MHz, fluor à 56,4 MHz) ainsi que sur un appareil VARIAN EM 390 (84,7 MHz) au laboratoire de Résonance Magnétique Nucléaire de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc de Montpellier.

Les spectres de masse ont été enregistrés au moyen d'un appareil JEOL JMS D100 au laboratoire de Spectroscopie de masse de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc.

Les iodures de perfluoroalcoyle  $R_{\text{F}}\text{I}$  nous sont fournis par la Société des Produits chimiques Ugine Kuhlmann.

Réaction |Ia| : Préparation de  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{ZnC}_6\text{F}_{13}$

22,3 g de  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$  (0,05 mole) et 14 g de  $\text{CH}_3\text{I}$  (0,1 mole) sont ajoutés lentement à 3,5 g de couple zinc-cuivre préparé dans l'acide acétique [9] (0,5 mole dispersée dans 20  $\text{cm}^3$  de DMSO (0,28 mole)). Le mélange est vivement agité durant 1 heure après l'addition, puis extrait directement à l'éther de pétrole (2 fois 15  $\text{cm}^3$ ) (éther de pétrole et DMSO sont très peu miscibles). Par la suite, l'éther de pétrole est évaporé sous vide, le résidu pâteux est repris avec 2 fois 10  $\text{cm}^3$  de tétrachlorure de carbone pour éliminer le DMSO.

Le produit est peu soluble dans  $\text{CCl}_4$ . Il est séché sous vide et a été identifié comme étant  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{ZnC}_6\text{F}_{13}$ . Rdt.  $\sim$  30%.

\*

. Masse : 702 ( $^{64}\text{Zn}$ ), 706 ( $^{68}\text{Zn}$ ) :

Massifs isotopiques : 383 - 387 ( $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{Zn}$ ) ;  
433 - 437 ( $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{ZnCF}_2$ )  
464 - 468 ( $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{ZnCF}$ )

. RMN  $^{19}\text{F}$  : (solvant DMSO, réf. ext.  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ )

$\delta_{\text{ppm/CFCl}_3}$   $\text{F}_\alpha\text{-Zn}$  : 125,5

Le produit est hydrolysé en milieu basique (NaOH 10%), il conduit au perfluorohydroalcano. ( $\text{R}_{\text{F}}\text{H}$ ).

Réaction (Ia) : tableau I

Les diverses réactions ont été effectuées avec des quantités fixes de couple métallique (Zn-Cu) : 1,5 g, de DMSO 2  $\text{cm}^3$  (0,028 mole), de  $\text{C}_6\text{F}_{13}$  2,23 g (0,005 mole). Les quantités de  $\text{CH}_3\text{I}$  utilisées étant respectivement de 0,35 g (0,0025 mole), 0,70 g (0,005 mole), 1,4 g (0,01 mole) 2,1 g (0,015 mole), 2,8 g (0,020 mole), 3,5 g (0,025 mole).

\* Ces massifs isotopiques sont classés par intensité décroissante. Il est fait abstraction des masses caractéristiques de la chaîne perfluorée.

Les pourcentages en produits formés sont mesurés par intégration des signaux caractéristiques en RMN  $^{19}\text{F}$  (milieu réactionnel, réf. ext  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ).

- perfluorooléfines : signaux pris en considération:

$\text{CF}_3$ $\text{CF}_2$ $\text{CF}_2$ $\text{CF}_2$ $\text{CF} = \text{CF}_2$	$\delta\text{ppm}/\text{CFCl}_3$	CF(f) : 91,7
(a) (b) (c) (d) (e) (f)		
$\text{CF}_3$ $\text{CF}_2$ $\text{CF}_2$ $\text{CF} = \text{CF} - \text{CF}_3$	$\delta\text{ppm}/\text{CFCl}_3$	CF(f) : 72,3
(a) (b) (c) (d) (e) (f)		
$\text{CF}_3$ $\text{CF}_2$ $\text{CF} = \text{CF}$ $\text{CF}_2$ $\text{CF}_3$	$\delta\text{ppm}/\text{CFCl}_3$	CF(c et d) : 158,9
(a) (b) (c) (d) (e) (f)		

- perfluorohydroalcane

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4 \text{CF}_2 \text{H}$	$\delta\text{ppm}/\text{CFCl}_3$	$\text{F}_\alpha\text{H}$ : 141,3
---	----------------------------------	-----------------------------------

-bisperfluoroalcoylzinc

$ \text{CF}_3(\text{CF}_2)_4 \text{CF}_2$ $\left  \text{Zn} \right.$	$\delta\text{ppm}/\text{CFCl}_3$	$\text{F}_\alpha\text{Zn}$ : 125,5
2		

Les pourcentages sont donnés avec une bonne précision par la formule  $P_i = 100 (h_i/N_i) / \Sigma(h_i/N_i)$  ou  $h_i$  est la hauteur de la vague d'intégration du signal considéré  $i$ ,  $N_i$  le nombre d'atomes de fluor correspondant à ce signal.

Réaction (Ib) : La réaction en présence de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  est conduite de façon identique à la réaction (Ia). Elle conduit aux mêmes produits.

Réaction (II) : Elle est conduite comme la réaction (Ia). Elle a été effectuée avec diverses concentrations de  $\text{CHCl}_3$  : les oléfines et le perfluorohydroalcane formés sont identifiés par RMN  $^{19}\text{F}$ .

Réaction (III) : Préparation de  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ .

22,3 g de  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$  (0,05 mole) et 26 g de  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  (0,15 mole) sont ajoutés à 6 g de couple Zn-Cu dispersé dans 30  $\text{cm}^3$  de DMSO, le mélange réactionnel est ensuite traité par 30  $\text{cm}^3$  de solution acide (HCl 10%) ; le mélange des produits fluorés décante (il est constitué de  $(\text{C}_6\text{F}_{13}\text{H})$  (30%) de dimère  $(\text{C}_{12}\text{F}_{26})$  (20%) et de  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$  (50%).

Le perfluorohydroalcane  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{H}$  est distillé ( $\text{Eb}_{760}$  : 71°C) et identifié par spectre RMN  $^{19}\text{F}$ .



Les deux derniers produits sont séparés par trois précipitations successives dans  $\text{CCl}_4$  (en effet  $\text{C}_{12}\text{F}_{26}$  n'est pratiquement pas soluble dans  $\text{CCl}_4$  et précipite sous forme de feuillets incolores), le dérivé  $\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2)_2\text{I}$  est séparé du  $\text{CCl}_4$  par distillation Eb.  $760;112^\circ$ .

- perfluorohexyl-2 iodo-1 éthane

$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$  a été identifié par comparaison avec un échantillon authentique fourni par la Société PCUK.

- perfluorododécane  $\text{C}_{12}\text{F}_{26}$

. Masse : 638

638( $\text{C}_{12}\text{F}_{26}$ ) ; 619 ( $\text{C}_{12}\text{F}_{25}$ )

. RMN  $^{19}\text{F}$  : (solvant  $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$  réf. ext.  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ )

$\delta\text{ppm}/\text{CFCl}_3$  ( $\text{CF}_3$ ) : 82,  $\text{CF}_2$  : 123, 9-129.

Réaction (IV) : Préparation de  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{Cl}$

44,6gde  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$  (0,1 mole) et 20 g (0,15 mole) de  $\text{CCl}_4$  dissous dans  $30\text{ cm}^3$  de DMSO sont ajoutés lentement à une suspension violemment agitée dans 10 g de couple zinc-cuivre dans  $40\text{ cm}^3$  de DMSO. L'addition est effectuée sur deux heures. 35 g de produit incolore décantent dans le milieu réactionnel, lavé avec une solution HCl (5%),  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{Cl}$  Rdt. : 70%.

- chloro-1 perfluorohexane  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{Cl}$

Eb.  $760; 82^\circ$

. Masse : 356 ( $\text{C}_6\text{F}_{13}^{37}\text{Cl}$ ) 354 ( $\text{C}_6\text{F}_{13}^{35}\text{Cl}$ )

319( $\text{C}_6\text{F}_{13}$ ) , 91 ( $\text{CF}_2^{37}\text{Cl}$ ), 81( $\text{CF}_2^{35}\text{Cl}$ )

. RMN  $^{19}\text{F}$  : (produit pur, réf. ext.  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ )

$\delta\text{ppm}$   $\text{CFCl}_3$   $\text{F}_\alpha\text{-Cl}$  70,3

pour mémoire  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$   $\delta\text{ppm}$   $\text{CFCl}_3$   $\text{F}_\alpha\text{-I}$  64,1

Réaction de divers halogénures

D'une façon générale, les conditions opératoires sont identiques à celles concernant les réactions (I), (II), (III), (IV). Le rapport des concentrations molaires réactif/ $\text{R}_\text{F}\text{I}$  a été envisagé de 1,5 à 2, les produits gazeux  $\text{SO}_2\text{FCl}$ ,  $\text{SO}_2\text{F}_2$  sont ajoutés par dégagement gazeux dans le milieu réactionnel.

Les rendements en  $R_FH$  ( $C_6F_{13}H$ ) et oléfines perfluorées ( $C_6F_{12}$ ) ont été mesurés par intégration des signaux RMN  $^{19}F$  caractéristiques.

Les produits non fluorés des réactions concurrentes des divers réactifs envisagés n'ont pas été analysés.

#### CONCLUSION

Nous avons étudié les réactions de divers halogénures organiques sur le système réactionnel [perfluoroiodoalcane ( $R_FI$ ), couple métallique (Zn-Cu), solvant dissociant (DMSO ou DMF)] .

La réactivité des halogénoalcanes apparaît de type organométallique, soit au travers des réactions d'échange (réaction de  $CCl_4$ ) ou de couplage (réaction de  $CH_2Br_2$ ) qui peuvent être comparées à celles observées pour des réactions organométalliques (organomagnésiens) en série hydrocarbonée.

Les iodures d'alcoyle (iodures de méthyle ou d'éthyle) produisent dans certaines conditions le bis perfluoroalcoyl-zinc ( $R_FZnR_F$ ) suivant un type de réaction comparable aux précipitations de dérivés dialcoyl-organométalliques, dans le cas de la chimie organomagnésienne.

Il est à noter cependant que cette réactivité est limitée, dans le cas de divers halogénures organiques, par les réactions concurrentes de ces réactifs sur le solvant (DMSO en particulier) ou sur le couple métallique.

#### REMERCIEMENTS

*Remerciements : Nous remercions vivement la D.G.R. S.T. (contrat N°75.7.0546) et par l'intermédiaire de MM. FOULLETIER ET LANTZ, la Société des Produits chimiques Uguine Kulhmann.*

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 M.S. Kharasch et Otto Reinmuth, Grignard reactions of nonmetallic substances, Prentice Hall New York, 1954, p. 1047.
- 2 R.N. Haszeldine et E.G. Walaschewski, J. Chem. Soc., (1953), 360
- 3 W.T. Miller, Jr. E. Bergman et A.H. Fainberg, J. amer. Chem. Soc., 79, (1957), 4159.
- 4 R.D. Chambers, W.K.R. Musgrave et J. Savory, J. Chem. Soc., (1962), 1993.
- 5 K.J. Klabunde, M.S. Key et J. Y.F. Low, J. amer. Chem. Soc., 94, (1972), 999.
- 6 T. M. Keller et P. Tarrant, J. Fluorine Chem., 6, (1975), 297.
- 7 a/ A. Sekiya et N. Ishihawa, Chemistry Letters, (1977), 81.  
b/ A.L. Henne, J. amer. chem. Soc., 75, (1953), 5750.  
c/ T.M. Keller et P. Tarrant, J. Fluorine Chem. 6, (1975), 105 et 6 (1975), 297.

- 8 H. Blancou, P. Moreau et A. Commeyras, J.C.S. Chem. Comm.(1976), 885.
- 9 H. Blancou, P. Moreau et A. Commeyras, Tetrahedron, 33, (1977), 2061.
- 10 J.G. Noltes et J.W.G. Van Den Hurk, J. organometal. Chem., 1 (1964),377.
- 11 P. Calas, P. Moreau et A. Commeyras, J. Electroanal. Chem., 78,(1977),271.
- 12 J. Villieras, Bull. Soc. chim., 5 (1967), 1511.
- 13 W. Schlenk Ber,62 (1924), 920 et 64,(1921), 734.  
A. Kirrmann, M. Vallino et J.F. Fauvarque, Bull. Soc. chim., 28, (1963),1408.