

Received: June 26, 1981

REACTIVITE DE PERFLUOROHALOGENOALCANES ($R_F I$) EN PRESENCE DE COUPLE METALLIQUE.
REACTION DANS LE DIMETHYLSULFOXYDE EN PRESENCE D'ALCOYL-TRITHIOCARBONATE DE
SODIUM.

H. Blancou et A. Commeyras.

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

SUMMARY

The synthesis of a perfluoroalkyl, alkyl trithiocarbonate, starting from perfluoroalkyl iodide and sodium alkyl trithiocarbonate in the presence of zinc-copper couple with DMSO as a solvent is reported.

RESUME

Nous rapportons la réaction, en présence de couple zinc-cuivre, du $R_F I$ et d'un alcoyl trithiocarbonate de sodium conduisant à un alcoyl trithiocarbonate de perfluoroalcoyle. Un mécanisme de la réaction, catalysée par le couple métallique, est envisagé.

Nous avons montré, au cours des travaux précédents, que les perfluoroiodoalcanes ($R_F I$; $R_F : C_n F_{2n+1}$), en présence de couple zinc-cuivre, dans des solvants aprotiques dissociants (DMSO, DMF), réagissent :

- sur les nucléophiles : cette réaction conduit aux oléfines perfluorées isomères [1] .
- sur SO_2 ou CO_2 : cette réaction produit respectivement les perfluoroalcoyl sulfonates et perfluoroalcoylcarboxylates de zinc [2] .

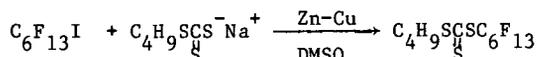
Il est apparu que les $R_F I$ réagissent dans ces cas suivant une réactivité de type organométallique particulière : l'intermédiaire $R_F ZnI$ étant adsorbé et, par là activé à la surface du couple métallique [1] .

Nous nous sommes proposés, dans ce contexte, d'opposer au $R_F I$, en présence de couple zinc-cuivre, dans le DMSO un alcoyl trithiocarbonate de sodium, les esters trithiocarboniques étant connus pour leurs propriétés d'adsorption sur les métaux [3] .

* Il est à noter, qu'à notre connaissance, seuls le ditrifluorométhyl trithiocarbonate et le chlorodithioformiate de trifluorométhyle ont été préparés [4] [3] .

Réaction du n-butyl trithiocarbonate de sodium

Elle conduit de façon très exothermique principalement au S-butyl S-perfluoroalcoyl trithiocarbonate* ainsi qu'à divers produits S-perfluoroalcoylés que nous n'avons pu identifier.



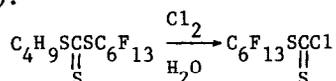
Il est à remarquer que :

- Le couple zinc-cuivre n'est pas consommé au cours de la réaction.
- La réaction ne se produit pas en l'absence de couple métallique dans le DMSO, même à température élevée (80°C).

Aucune réaction n'est observée dans divers autres solvants; éthanol, méthanol ou acétone.

Chloration du S-butyl S-perfluoroalcoyl trithiocarbonate

Elle produit quantitativement le chlorodithioformiate de perfluoroalcoyle (III).

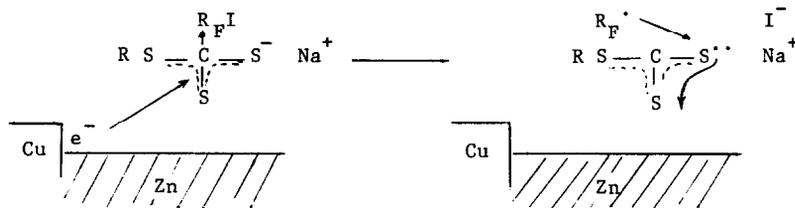


(II)

(III)

Mécanisme d'action

La réaction, catalysée par le couple zinc-cuivre, de $\text{R}_\text{F}\text{I}$ sur le trithiocarbonate de sodium (I) peut être décrite selon le processus ci-après :



Ce processus tient compte :

- De l'aspect réducteur du couple métallique, induit par la polarisation de contact au niveau des métaux,
- Des propriétés d'adsorption des trithiocarbonates sur les métaux,
- De l'in vraisemblance d'une réactivité ionique faisant intervenir une espèce R_F^+ .

Il se caractérise par la réduction de la liaison R_F-I "au travers" de la couche d'adsorption de I sur le couple métallique.* La formation d'un radical $R_F\cdot$ réagissant sur (I) pour conduire à (II) avec restitution d'un électron au métal assure l'aspect catalytique de la participation du couple métallique dans la réaction.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN ont été enregistrés au laboratoire sur un appareil VARIAN T60 (travaillant à 56,4 MHz (^{19}F) et 60 MHz (1H)) (les déplacements chimiques dans le cas de la RMN ^{19}F sont comptés positivement à partir des CCl_3F à champ croissant.

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

Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil PERKIN ELMER 257 (produit pur, cellules NaCl).

Préparation du butyl-trithiocarbonate de sodium

100 g de butanethiol (1,1 moles) sont ajoutés lentement en milieu anhydre à une dispersion de sodium métal (23g introduits par petites fractions) dans 500 cm³ de benzène anhydre durant 48 heures.

Le benzène est ensuite évaporé sous vide, le butyl-thiolate de sodium est repris par le méthanol. 91 g (1,2 moles) de sulfure de carbone sont ajoutés lentement à la solution de butyl-thiolate de sodium dans le méthanol ; la solution prend une teinte jaune accentuée ; les produits volatiles sont ensuite évaporés sous vide, le butyl-trithiocarbonate de sodium, pulvérulent, est conservé sous atmosphère d'azote.

Préparation du S-perfluorohexyl S-butyl trithiocarbonate.

22 g de $C_6F_{13}I$ (0,05 mole) et 11,28 g de $C_4H_9S(CS)SNa$ (0,06 mole) sont dissous dans 30 cm³ de DMSO. Cette solution est ajoutée rapidement à une dispersion de 5 g de couple zinc-cuivre dans 20 cm³ de DMSO. La réaction étant extrêmement exothermique, l'addition se fait, le ballon réactionnel étant plongé dans un bain à -15°C. Au bout de 5 à 10 minutes, la réaction est terminée, une huile brune décante. Elle est distillée : le S-perfluorohexyl S-butyl trithiocarbonate est recueilli (Eb/5mm : 85°).

* La réduction des R_F-I a été parallèlement étudiée au laboratoire dans des solvants dissociants, sur nappe de mercure polarisé [5] .

Caractéristiques

- . RMN ^{19}F (produit pur, réf. ext. $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$)
 $\delta\text{ppm}/\text{CFCl}_3$ $\text{CF}(\text{CF}_3)$: 83,7 $\delta\text{ppm}/\text{CFCl}_3$ $\text{CF}(\text{CF}_2\text{S})$: 89,7
- . RMN ^1H (produit pur, réf. int. TMS)
 $\delta\text{ppm H-S}$: 3,3 triplet J_{Hz} : 7

Préparation du chlorodithioformiate de perfluoroalcoyle

4,8 g (0,1 mole) de S-butyl, S-perfluorohexyltrithiocarbonate sont ajoutés lentement à 20 cm³ d'eau dans lesquels se dégage un courant de chlore gazeux ; le trithiocarbonate se décolore, une cire précipite ; celle-ci est extraite à l'éther (50 cm³) puis distillée ; il est obtenu 3,5 g de chlorodithioformiate de perfluorohexyle qui se présente sous forme de cire. F : 49°C.

Caractéristiques

- . RMN ^{19}F spectre identique à celui du S-perfluorohexyl; S-butyl trithiocarbonate.
- . IR $\nu_{\text{C-F}}$ 1160-1240 cm⁻¹ et 1135 cm⁻¹
 $\nu_{\text{C=S}}$ 1185 cm⁻¹
- . Masse * 395 ($\text{C}_8\text{F}_{13}\text{CS}_2$); 430($\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SCS}^{35}\text{Cl}$); 432($\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SCS}^{37}\text{Cl}$); 351($\text{C}_6\text{F}_{13}\text{S}$)
 465($\text{C}_6\text{F}_{13}\text{S}$); 467($\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SCS}^{37}\text{Cl}_2$); 351(C_6F_{13}).

analyse :

Cal.	C : 19,52	Cl : 8,23	F : 57,36
Tr.	C : 19,94	Cl : 8,90	F : 56,29

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 Ugine Kuhlmann.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 H. BLANCOU, P. MOREAU et A. COMMEYRAS. *Tétrahedron*, 33, (1977), 2061.
- 2 H. BLANCOU, P. MOREAU et A. COMMEYRAS. *J.C.S. Chem. Comm.*, (1976), 885.
- 3 W.J. MIDDLETON, E.G. HOWARD et W.H. SHARKEY, *J. Org. Chem.* (5), (1965), 1375.
- 4 R.N. HASZELDINE et J.M. KIDD, *J. Chem. Soc.*, (1955), 3871.
- 5 P. CALAS, P. MOREAU et A. COMMEYRAS. *J. Electroanal. Chem.*, 78 (1977), 271.

* Les masses sont classées dans l'ordre décroissant de l'intensité des pics.