

Received: December 4, 1981

SYNTHESE ET REACTIVITE D'ORGANOMETALLIQUES PERFLUORES.VI [1] . NOUVEAUX COMPOSES ORGANIQUES DE L'ETAIN ET DU MERCURE LIES A UNE CHAINE PERFLUOROALKYLEE INSATUREE .*Nezha REDWANE, Patrice MOREAU et Auguste COMMEYRAS.*

Laboratoire de Chimie Organique, E.R.A. N° 555, Université des Sciences et Techniques du Languedoc - Place E. BATAILLON - 34060 - Montpellier Cédex - (FRANCE)

## SUMMARY

*The reaction of perfluorooctenylmagnesium bromide  $C_8F_{13}-CF=CF-Mg-Br$  with alkyltin halides and with various mercuric salts leads to the formation of new unsaturated perfluoroalkyl-tin and perfluoroalkyl-mercuric derivatives, the interest of which is related to the presence of a fluorinated double bond in a position to the metal atom.*

*This paper deals with the description of syntheses of these new organometallic derivatives and with the discussion of their spectroscopic properties.*

## RESUME

*L'action du bromure de perfluoroocténylmagnésium  $C_8F_{13}-CF=CF-Mg-Br$  sur des halogénures d'alkyl-étain d'une part, et sur un certain nombre de sels mercuriques d'autre part, conduit à la formation de nouveaux dérivés perfluoroalkylés insaturés de l'étain et du mercure, dont l'intérêt est lié à la présence d'une double liaison fluorée en  $\alpha$  de l'atome de métal.*

*Les synthèses de ces nouveaux organométalliques sont décrites dans ce mémoire, et leurs caractéristiques spectrales sont rapportées et discutées.*

## INTRODUCTION

Le développement récent de la chimie des composés du trifluorométhyl mercure [2,3,4], plus particulièrement du bis(trifluorométhyl)mercure  $(CF_3)_2Hg$  [5], d'une part, et la préparation, dans notre laboratoire, de nouveaux organomercuriques perfluoroalkylés à chaîne longue  $R_F-Hg-Y$  et  $(R_F)_2Hg$  ( $R_F = C_8F_{17}, C_6F_{13}, C_4F_9$ ;  $Y = \text{halogène}, NO_3, OCOCH_3, OCOCF_3, C_2H_5, C_6H_5$ ) [1] d'autre part, laissent apparaître un intérêt croissant pour ce type d'organométalliques perfluorés.

Par ailleurs, plusieurs dérivés perfluoroalkylés de l'étain du type  $(R_F)_n SnR_{4-n}$  à chaîne  $R_F$  courte ( $R_F = CF_3, C_2F_5$ ) ont été décrits. Parmi les méthodes de préparation de ces composés [6,7], l'action des halogénures d'alkyl étain sur les lithiens ou magnésiens perfluorés est d'une mise en oeuvre plus aisée, malgré les rendements faibles auxquels elle aboutit [8,9].

Mais, en dehors d'un certain nombre de dérivés trifluorovinylés de quelques métaux (Si, Ge, Sn, Hg, As) dont la synthèse a été rendue possible grâce à l'utilisation du réactif de Grignard correspondant [10,11,12,13], aucun organométallique perfluoroalkylé présentant une insaturation dans la chaîne perfluorée n'a été décrit à ce jour.

Il nous a donc paru intéressant de pouvoir élargir le domaine d'étude des organométalliques perfluoroalkylés en général, et celui des organomercuriques en particulier; en effet, du fait de leur faible réactivité, la chimie de ces derniers composés n'a pas fait l'objet d'études intensives [14].

Les halogéno-1 perfluoroalcènes  $R_F-CF=CF-X$ , obtenus désormais de façon pratiquement quantitative [15a], conduisent aisément aux réactifs de Grignard correspondants à partir desquels de nouveaux dérivés perfluoroalkylés insaturés fonctionnels peuvent être préparés [15b]. Ils peuvent donc constituer des réactifs de départ idéaux pour la synthèse des organométalliques souhaités.

Nous présentons, dans ce mémoire, les résultats relatifs à la préparation de quelques dérivés perfluoroalkylés de l'étain et du mercure, obtenus à partir du bromo-1 perfluorooctène-1. Les caractéristiques spectrales de ces composés sont décrites et discutées.

L'étude de leur comportement chimique comparativement à celle des analogues saturés fait l'objet du mémoire suivant [16].

## RESULTATS EXPERIMENTAUX

### *Synthèse de dérivés du perfluorooctényl-étain*

La formation de ces composés, à partir du bromo-1 perfluorooctène 1, a été étudiée selon deux voies distinctes :

. soit par action d'halogénures d'alkyl-étain, à faible température et en solvant éther anhydre, sur le magnésien formé par réaction d'échange entre 1 et le bromure de phénylmagnésium [15].

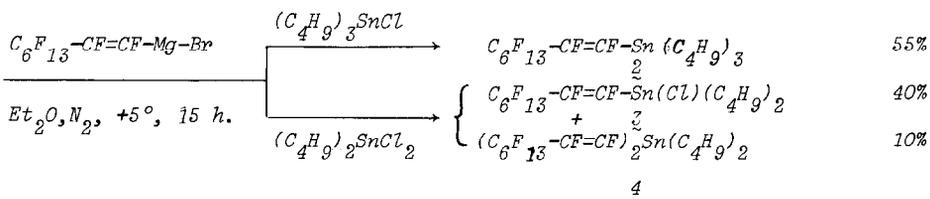
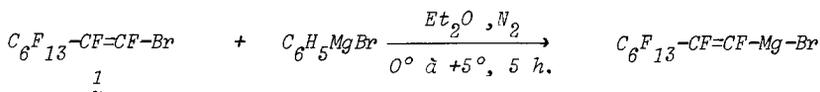
. soit par une réaction type Barbier faisant intervenir l'action simultanée du bromo-1 perfluorooctène 1 et de l'halogénure d'alkyl-étain sur le magnésium métal, dans un mélange de solvants THF-éther.

Les résultats relatifs à ces deux voies de synthèse sont présentés dans le tableau I.

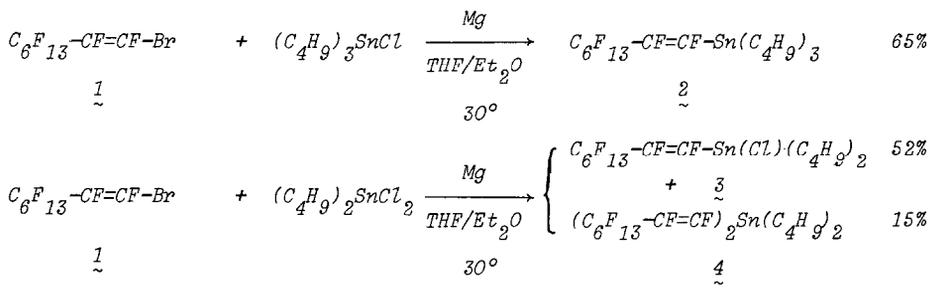
TABLEAU I

Synthèse de dérivés du perfluorooctényl-étain.

## Réactions a



## Réactions b



La réaction avec le dichlorodibutyl étain conduit, quelle que soit la voie utilisée, à la formation du mélange des deux dérivés 3 et 4. On notera, dans ce cas, que le pourcentage relatif de dibutyl-bis(perfluorooctényl)étain 4 augmente avec la concentration en magnésien perfluoré, donc en bromo-oléfine (voir partie expérimentale) ; toutefois, il n'est pas possible d'éviter la formation en quantité relativement importante du dérivé chloré 3.

Ces composés peuvent être séparés par distillation fractionnée ; mais, dans ce cas, seul le chlorure de dibutyl(perfluorooctényl)étain 3 est isolé pur. L'action du fluorure de potassium, en solution alcoolique, sur le mélange 3 + 4 permet d'isoler le dibutyl-bis(perfluorooctényl)étain 4, par précipitation du dérivé chloré sous forme de fluorure ou d'impuretés insolubles.

Les réactions b, type Barbier, présentent l'avantage, outre d'améliorer sensiblement les rendements, d'éliminer la formation de produits secondaires. Dans le cas des réactions d'échange (réactions a), ces produits secondaires résultent de l'action de l'halogénure d'alkyl-étain sur l'excès de bromure de phénylmagnésium présent dans le milieu [15b].

*Synthèse de dérivés du perfluorooctényl-mercure.*

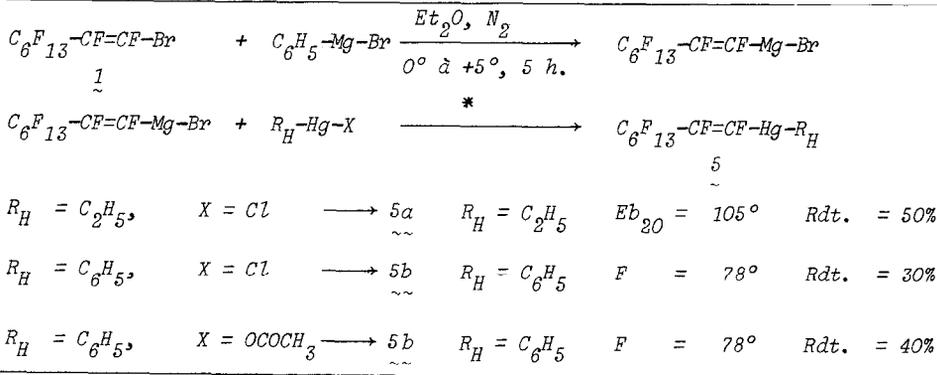
L'action de sels d'alkyl ou d'aryl-mercure  $R_H-Hg-X$  sur le bromure de perfluoroocténylmagnésium, obtenu par réaction d'échange, conduit à la formation des organomercuriques mixtes correspondants (tableau II).

Des conditions identiques ont été utilisées pour étudier la réaction d'un certain nombre de sels mercuriques  $HgY_2$  sur le réactif de Grignard insaturé. Cette réaction permet d'obtenir, avec des rendements convenables, les organomercuriques correspondants.

Les résultats, à savoir la nature des produits obtenus et les rendements en fonction du sel mercurique utilisé et des concentrations relatives en réactants, sont indiqués dans le tableau III.

TABLEAU II

*Préparation d'alkyl et aryl(perfluorooctényl)mercures.*

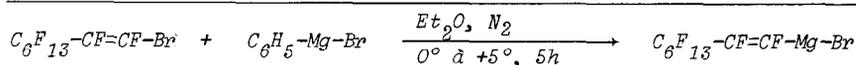


\* Conditions : solvant :  $Et_2O$ , température :  $+5^\circ C$   
durée de la réaction : 15 heures.

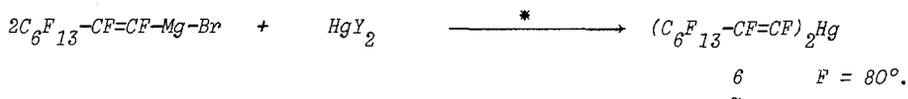
Ces résultats montrent que l'action de deux moles de magnésien sur une mole de sel mercurique (réactions a) conduit, quel que soit le sel  $HgY_2$  utilisé, à la formation de l'organomercurique symétrique  $\underset{\sim}{6}$  ; de même, l'obtention des dérivés mixtes  $\underset{\sim}{7}$  résulte de la réaction du magnésien et du sel mercurique en quantité stoechiométrique.

TABLEAU III

Préparation de dérivés du perfluorooctényl-mercure.

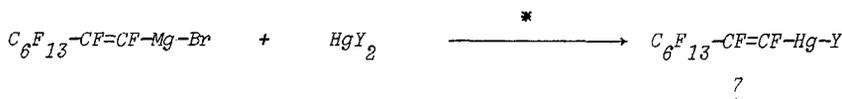


Réactions a



Y =	Cl	Br	OCOCF <sub>3</sub>	OCOCH <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub>
Rdt. %	50	47	40	35	35

Réactions b



Y	Produit obtenu	F <sup>o</sup> C ou (Eb <sup>o</sup> C)	Rdt.	
Cl	C <sub>6</sub> <sup>F</sup> <sub>13</sub> -CF=CF-Hg-Cl	7a	73	65
Br	C <sub>6</sub> <sup>F</sup> <sub>13</sub> -CF=CF-Hg-Br	7b	81	50
OCOCF <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> <sup>F</sup> <sub>13</sub> -CF=CF-Hg-OCOCF <sub>3</sub>	7c	(73/20mm)	55
OCOCH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> <sup>F</sup> <sub>13</sub> -CF=CF-Hg-OCOCH <sub>3</sub>	7d	72	35
NO <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> <sup>F</sup> <sub>13</sub> -CF=CF-Hg-NO <sub>3</sub>	7e	71	40

\* Conditions : - solvant : Et<sub>2</sub>O, température : +5°,  
durée de la réaction : 15 heures.

- addition de HgY<sub>2</sub> à la solution de magnésien.

Ce comportement, logique, est donc différent de celui, anormal, des analogues saturés R<sub>F</sub>-Mg-X, pour lesquels il a été montré [1] que la formation du mercurique symétrique était au contraire favorisée par l'action d'un excès de sel mercurique.

Par conséquent, les halogénures de perfluoroalcényl-magnésium R'<sub>F</sub>-CF=CF-Mg-X, contrairement à leurs analogues saturés R<sub>F</sub>-Mg-X, se comportent comme des réactifs de Grignard usuels vis-à-vis des sels de mercure [17].

On notera par ailleurs, que dans le cas de l'action des sels mercuriques, une réaction type Barbier (tableau I, réactions b) est impossible à effectuer, du fait de la formation immédiate d'un amalgame entre le magnésium métal et le sel mercurique mis en réaction.

*Caractéristiques physiques des perfluorooctényl-étain et mercure.*

Les dérivés du perfluorooctényl-étain 2,3 et 4 sont des liquides de densité supérieure à 1,5 et de faible viscosité.

Par contre, à l'exception des composés 5a ( $C_6F_{13}-CF=CF-Hg-C_2H_5$ ) et 7c ( $C_6F_{13}-CF=CF-Hg-OCOCF_3$ ), les analogues du mercure sont des composés cristallisés. Ils ont été purifiés par recristallisation dans le tétrachlorure de carbone (voir partie expérimentale).

Alors que ces composés réagissent facilement vis-à-vis de substrats divers, plus particulièrement de réactifs électrophiles, dans des solvants tels que DMSO/dioxanne [16], ils sont, par contre, d'une façon générale, thermiquement stables dans quelque solvant que ce soit.

On notera toutefois le comportement particulier des chlorure et bromure de perfluorooctényl mercure 7a et 7b qui, laissés à température ambiante et à la lumière pendant quatre semaines, se transforment en dérivé symétrique 6.

Nous avons également observé une telle réaction de dismutation au cours d'un essai de purification de ces deux composés par chromatographie sur colonne de silice.

## RESULTATS SPECTROSCOPIQUES ET DISCUSSION

*R.M. N. du  $^{19}F$*

Dans le tableau IV, sont rassemblées les valeurs des déplacements chimiques des signaux des atomes caractéristiques de la chaîne perfluorée et celles des constantes de couplage correspondantes, pour ces nouveaux composés perfluoroalkylés de l'étain et du mercure (les  $\delta$  sont donnés en ppm par rapport à  $CCl_3F$  et sont comptés *positivement* à champ croissant).

Dans le cas des dérivés du mercure, la nature du substituant lié à l'atome de métal a une influence sur la valeur des déplacements chimiques des signaux des atomes de fluor oléfiniques  $F_a$  et  $F_b$ , de façon assez nette pour  $F_b$  ( $\delta = 166,0$  ppm pour  $Y = OCOCF_3$  alors que  $\delta = 175,6$  ppm pour  $Y = C_2H_5$ , par exemple), mais de façon moins sensible pour  $F_a$ .

Un effet identique est observé au niveau de la constante de couplage entre l'atome de fluor oléfinique  $F_a$  et l'isotope 199 du mercure, puisque les valeurs de  $J^2(F_a, Hg)$  varient nettement en fonction de Y. Par contre,  $J^3(F_b, Hg)$  est pratiquement constant.

TABLEAU IV

Caractéristiques spectrales en RMN du  $^{19}\text{F}$  des dérivés des perfluorooctényl-étain et perfluoroocténylmercure.  
( $\delta/\text{CCl}_4$  en ppm;  $J(F_a, F_b)$  et  $J(I^{19}\text{F}_a, I^{19}\text{Hg})$  en Hz; solvant:  $\text{Et}_2\text{O}$ ).

$M = \text{Sn}$		$M = \text{Hg}$				
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{-CF}_2\text{-CF=CF-Sn(RR'R'')$		$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{-CF}_2\text{-CF=CF-Hg-Y}$				
$R, R', R''$	$\delta_{F_a}$	$\delta_{F_b}$	$\delta_{CF_2}$			
	$\delta_{F_b}$	$J_{F_a, F_b}^3$	$J_{F_a, Hg}^2$			
	$\delta_{CF_{2\alpha}}$	$J_{F_b, Hg}^3$				
2 ~	$R = R' = C_4H_9$ $R'' = Cl$	146,2	164,1	117,2	132,7	
3 ~	$R = R' = C_4H_9$ $R'' = C_6F_{13}\text{-CF=CF}$	146,7	165,8	117,2	130,0	
4 ~	$R = R' = R'' = C_4H_9$	144,8	167,3	117,2	126,0	
Y	$\delta_{F_a}$	$\delta_{F_b}$	$\delta_{CF_2}$	$J_{F_a, Hg}^2$	$J_{F_b, Hg}^3$	
5a ~ ~ ~	137,9	175,6	116,5	609	225	
5b ~ ~ ~	137,6	173,2	116,5	680	240	
6 ~	$C_6F_{13}\text{-CF=CF}$	138,5	169,8	117,1	920	254
7a ~ ~	Cl	133,5	168,2	117,5	734	254
7b ~ ~	Br	133,5	169,5	117,2	732	254
7c ~ ~	OCOCF <sub>3</sub>	132,5	166,0	116,8	847	254
7d ~ ~	OCOCH <sub>3</sub>	133,5	167,8	117,2	873	254
7e ~ ~	NO <sub>3</sub>	133,6	167,0	117,2	819	254

• les  $\delta$  du  $\text{CF}_2$  et des  $\text{CF}_2$  de la chaîne perfluorée (autres que  $\text{CF}_2\alpha$ ) ne varient pas en fonction de la nature du métal et des substituants.

• pour le composé  $\sim\sim$ :  $\delta_{CF_2\alpha}$ :  $\delta_{CF_2}$  chaîne perfluorée = 81,5,  $\delta_{CF_3}$  ( $\text{OCOCF}_3$ ) = 75,9.

Par ailleurs, ces valeurs  $J(\text{F}, \text{Hg})$  sont en accord avec les données de la littérature relatives à quelques polyfluoroalkylmercures [18, 19] et avec celles obtenues dans le cas des analogues saturés [1].

D'autre part, la valeur de 120 à 130 Hz, observée pour les constantes de couplage  $J^3(\text{F}_a, \text{F}_b)$  dans tous les organométalliques obtenus, caractéristique d'un couplage (F-F) trans [20, 21, 22], montre que la configuration trans du bromo-1 perfluorooctène de départ est conservée. Ce dernier résultat confirme, comme dans le cas de la formation des perfluoroalcénylcarbinols [15b], que les réactions des halogénures de perfluoroalcénylmagnésium s'effectuent avec rétention de configuration.

La figure 1 représente, à titre d'exemple, le spectre RMN du  $^{19}\text{F}$  du bis(perfluorooctényl)mercure 6.

### *Spectrométrie de masse*

D'une façon générale, la nature des fragmentations observées (voir partie expérimentale) et l'intensité des pics correspondants varient avec la nature du métal (Sn ou Hg), et surtout avec la nature du ou des substituants liés à ce métal.

Seules, trois fragmentations apparaissent spécifiques de ce type de composés ; elles correspondent d'une part à la rupture au niveau de l'atome de métal conduisant à l'ion  $|\text{C}_6\text{F}_{13}-\text{CF}=\text{CF}-\text{M}|^+$ , et d'autre part aux ruptures en  $\alpha$  et  $\beta$  de la double liaison (formation des ions  $|\text{CF}=\text{CF}-\text{SnR}_3|^+$  ou  $|\text{CF}=\text{CF}-\text{Hg}-\text{Y}|^+$ ,  $|\text{CF}_2-\text{CF}=\text{CF}-\text{SnR}_3|^+$  ou  $|\text{CF}_2-\text{CF}=\text{CF}-\text{Hg}-\text{Y}|^+$  respectivement).

Ces deux dernières fragmentations sont caractéristiques des chaînes perfluoroalkylées présentant une insaturation en  $\alpha$  d'un groupement fonctionnel [15, 23].

Par ailleurs, le pic correspondant à l'ion moléculaire  $\text{M}^+$  est toujours présent, mais son intensité est faible.

### *R.M.N. du $^1\text{H}$ et infra-rouge.*

Les données spectrales en RMN du  $^1\text{H}$  et en infra-rouge (voir partie expérimentale) sont en accord avec les précédentes, et confirment les structures avancées.

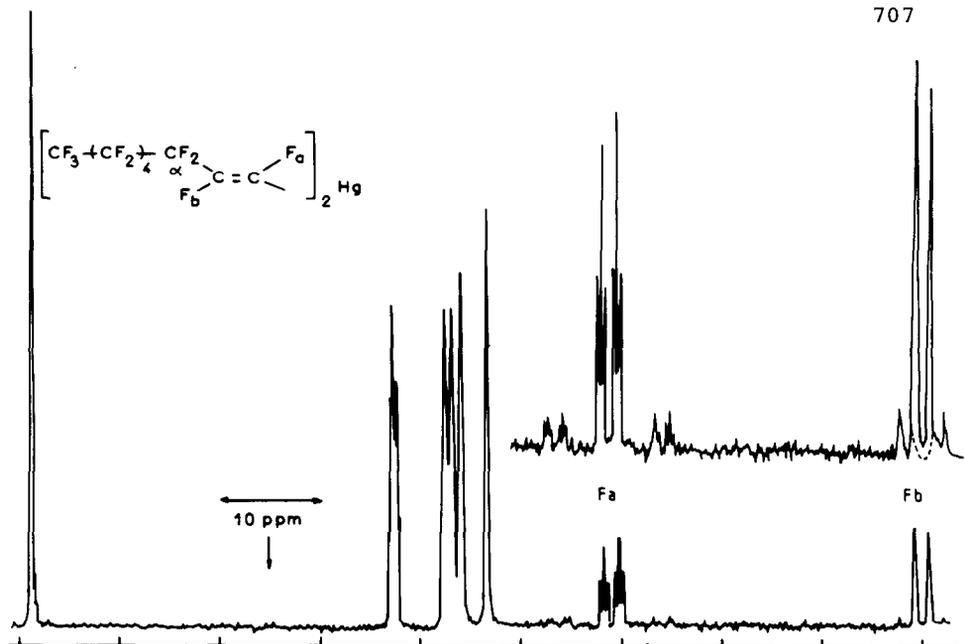


Fig. 1. Spectre de RMN du  $^{19}\text{F}$  du bis(perfluorooctényl)mercure.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil VARIAN T60 (H à 60 MHz, F à 56,4 MHz) ou sur un appareil VARIAN EM390 (F à 84,7 MHz).

Les spectres de masse ont été obtenus au moyen d'un appareil JEOL JMS D 100 (courant d'ionisation 100A, énergie d'ionisation 70 eV). Les spectres infra-rouges ont été enregistrés sur un spectromètre PERKIN-ELMER 225 ou 257.

Le bromo-1 perfluorooctène-1  $\text{C}_6\text{F}_{13}-\text{CF}=\text{CF}-\text{Br}$  est obtenu par décomposition thermique du réactif de Grignard  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{MgBr}$ , selon la technique précédemment décrite [15]. La méthode usuelle d'isolement des produits de réactions, comporte, sauf indication particulière, une hydrolyse par l'acide chlorhydrique aqueux, suivie d'une extraction à l'éther avec lavage à l'eau. La phase étherée est séchée sur  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  et évaporée.

#### Préparation du tributyl(perfluorooctényl) étain $\text{Zn}$

a A partir du magnésien obtenu par réaction d'échange.

Dans un ballon tricol de 250 ml séché, muni d'un réfrigérant, d'une agitation et d'une ampoule à brome à compensation et maintenu sous atmosphère d'azote, on ajoute, à une solution de 9,2 g (0,02 mole) de  $\text{C}_6\text{F}_{13}^-$

$\text{CF}=\text{CF}-\text{Br}$   $\underline{1}$  dans  $50 \text{ cm}^3$  d'éther anhydre maintenu à  $0^\circ\text{C}$ , 0,03 mole d'une solution étherée de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr} \approx 0,8\text{M}$ . L'addition est effectuée goutte à goutte de façon à ce que la température du milieu réactionnel ne dépasse pas  $5^\circ\text{C}$ .

Après agitation à  $5^\circ$  pendant 4 à 5 heures, on ajoute goutte à goutte une solution de 6,51 g (0,02 mole) de chlorure de tributyl-étain dans  $30 \text{ cm}^3$  d'éther anhydre, de façon telle que la température ne dépasse pas  $5^\circ\text{C}$ . On poursuit l'agitation à  $5^\circ$  pendant 12 heures, puis à température ambiante pendant 3 heures.

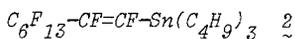
Après extraction selon la technique usuelle et évaporation de l'éther, le produit brut est purifié par distillation sous pression réduite.

*b A partir d'une réaction type Barbier.*

Le dispositif expérimental décrit ci-dessus est complété par une ampoule à brome supplémentaire.

Après initiation de la réaction par addition de quelques gouttes de bromooléfine  $\text{C}_6\text{F}_{13}-\text{CF}=\text{CF}-\text{Br}$   $\underline{1}$  pure sur 0,6 g (0,025 mole) de magnésium placé dans le ballon dans le minimum de THF, 11,5 g (0,025 mole) de  $\text{C}_6\text{F}_{13}-\text{CF}=\text{CF}-\text{Br}$  dans  $25 \text{ cm}^3$  de THF et 8,35 g (0,025 mole) de chlorure de tributyl-étain dans  $25 \text{ cm}^3$  de THF sont simultanément ajoutés par l'intermédiaire des deux ampoules. L'addition goutte à goutte des deux réactifs est contrôlée de façon à éviter le reflux du solvant.  $50 \text{ cm}^3$  d'éther anhydre sont ensuite ajoutés, et le mélange réactionnel est ainsi porté à reflux pendant deux heures, puis laissé sous agitation à température ambiante pendant 12 heures.

Après hydrolyse et extraction, le produit est isolé comme ci-dessus.



- . Eb.  $0,1 = 117-118^\circ\text{C}$  ; liquide incolore.
- . Rdt. : méthode a : 55% ; méthode b : 65%
- . R.M.N.  $^{19}\text{F}$  : voir tableau IV.
- . R.M.N.  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4/\text{TMS}$ ) : t à 0,90 ppm (3H), m à 1,48 ppm (6H)
- . IR ( $\text{CCl}_4$ )  
 $\nu_{\text{C-H}} = 2950 \text{ cm}^{-1}$  (F),  $\nu_{\text{C=C}} = 1660 \text{ cm}^{-1}$  (f),  $\nu_{\text{C-F}} = 1100-1200 \text{ cm}^{-1}$  (tF)
- . Masse  $M = 672$  (basée sur Sn 120)
 

615 ( $\text{C}_8\text{F}_{15}\text{SnC}_8\text{H}_{18}$ ),	558 ( $\text{C}_8\text{F}_{15}\text{SnC}_4\text{H}_9$ ),	501 ( $\text{C}_8\text{F}_{15}\text{Sn}$ ),
289 ( $\text{C}_3\text{F}_4\text{SnC}_4\text{H}_9$ ),	672 ( $\text{C}_8\text{F}_{15}\text{SnC}_{12}\text{H}_{27}$ )	

Préparation du chlorure de dibutyl (perfluorooctényl) étain 3 et du dibutyl-bis(perfluorooctényl) étain 4

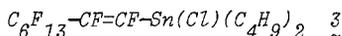
Ces deux composés sont obtenus, selon les deux processus décrits ci-dessus, à partir de l'action mole à mole du dichlorodibutyl-étain.

Ils sont séparés par distillation fractionnée sous pression réduite, ou encore par chromatographie sur colonne de silice (éluant : hexane-éther). Néanmoins, une séparation par voie chimique conduit à une meilleure purification du dibutyl-bis (perfluorooctényl) étain 4 :

Action de KF sur le mélange 3 + 4

A une solution de 3 g du mélange des deux composés précédemment obtenus dans 10 cm<sup>3</sup> d'éthanol, on ajoute goutte à goutte 0,230 g (0,004 mole) de fluorure de potassium dissous dans le minimum d'eau, et dilué dans 5 cm<sup>3</sup> d'éthanol. Le mélange est agité à température ambiante pendant 15 heures. Le solide formé est ensuite filtré, et la phase liquide récupérée est séchée sur SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>.

Après évaporation du solvant, le produit brut est distillé sous pression réduite : 4 Eb.<sub>0,1</sub> = 120-121°.



. Eb.<sub>0,1</sub> = 125°C, liquide jaune visqueux.

. Rdt. : méthode a 40%; méthode b : 52%

. R.M.N. <sup>19</sup>F : voir tableau IV.

. R.M.N. <sup>1</sup>H (CCl<sub>4</sub>/TMS) :

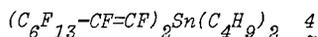
t à 0,92 ppm (3H), m à 1,50 ppm (6H)

. IR (CCl<sub>4</sub>) :

$\nu_{C-H} = 2950 \text{ cm}^{-1}$  (F),  $\nu_{C=C} = 1650 \text{ cm}^{-1}$  (tf),  $\nu_{C-F} = 1100-1200 \text{ cm}^{-1}$  (tf)

. Masse M = 650 (Sn 120)

593(C<sub>8</sub>F<sub>15</sub>SnClC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 635(C<sub>8</sub>F<sub>15</sub>SnClC<sub>7</sub>H<sub>15</sub>), 331(C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>SnClC<sub>8</sub>H<sub>18</sub>), 269(SnClC<sub>8</sub>H<sub>18</sub>), 212(SnClC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 615(C<sub>8</sub>F<sub>15</sub>SnC<sub>8</sub>H<sub>18</sub>), 558(C<sub>8</sub>F<sub>15</sub>SnC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 501(C<sub>8</sub>F<sub>15</sub>Sn), 650(C<sub>8</sub>F<sub>15</sub>SnClC<sub>8</sub>H<sub>18</sub>).



. Eb.<sub>0,1</sub> = 120-121°C, liquide jaune visqueux.

. Rdt. : méthode a : 10% ; méthode b : 15%

. R.M.N. <sup>19</sup>F : voir tableau IV.

. R.M.N. <sup>1</sup>H (CCl<sub>4</sub>/TMS) :

t à 0,90 ppm(3H), m à 1,45 ppm(6H)

. IR ( $\text{CCl}_4$ ) :  
 $\nu_{\text{C-H}} = 2950 \text{ cm}^{-1}$  (F),  $\nu_{\text{C=C}} = 1660 \text{ cm}^{-1}$  (tf),  $\nu_{\text{C-F}} = 1100-1200 \text{ cm}^{-1}$  (tF)

. Masse M = 996 (Sn 120)

246( $\text{C}_3\text{F}_4\text{SnCH}_2$ ), 289( $\text{C}_3\text{F}_4\text{SnC}_4\text{H}_9$ ), 615( $\text{C}_8\text{F}_{15}\text{SnC}_8\text{H}_{18}$ ), 558( $\text{C}_8\text{F}_{15}\text{SnC}_4\text{H}_9$ ),  
 939( $\text{C}_{16}\text{F}_{30}\text{SnC}_4\text{H}_9$ ), 501( $\text{C}_8\text{F}_{15}\text{Sn}$ ), 882( $\text{C}_{16}\text{F}_{30}\text{Sn}$ ).

Notons que la réaction du dichlorodibutyl-étain effectuée dans un rapport de deux moles de bromooléfine pour 1 seule mole de  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2$  conduit à une augmentation du rendement en dibutyl-bis(perfluorooctényl)étain 4 par rapport au dérivé chloré 3 (soit 34% de 4 au lieu de 15%).

La pureté des dérivés du perfluorooctényl-étain a été vérifiée par chromatographie en phase vapeur à l'aide d'un appareil GIRDEL 3000 à ionisation de flamme équipé d'une colonne OV210 (trifluoropropylsilicone), de longueur 10 pieds et de diamètre 1/8 de pouce.

*Préparation des dérivés du perfluorooctényl-mercure à partir du magnésien obtenu par réaction d'échange.*

Ils sont obtenus selon un processus rigoureusement identique à celui décrit plus haut (méthode a). Le sel mercurique est généralement ajouté par petites fractions sur la solution de magnésien maintenue à 5°C.

Après hydrolyse et extraction, les organomercuriques sont purifiés par distillation ou recristallisation.

*Ethyl(perfluorooctényl)mercure*  $\text{C}_6\text{F}_{13}-\text{CF}=\text{CF}-\text{Hg}-\text{C}_2\text{H}_5$  5a

.  $\text{Eb}_{20} = 105^\circ$ , liquide incolore.

. Rdt. : 50%

. R.M.N.  $^{19}\text{F}$  : voir tableau IV.

. R.M.N.  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4/\text{TMS}$ ) :

t à 1,20 ppm(3H), m à 1,35 ppm(2H).

. Masse M = 610 (basée sur Hg 200)

610( $\text{C}_8\text{F}_{15}\text{HgC}_2\text{H}_5$ ), 581( $\text{C}_8\text{F}_{15}\text{Hg}$ ), 229( $\text{HgC}_2\text{H}_5$ ), 341( $\text{C}_3\text{F}_4\text{HgC}_2\text{H}_5$ ), 591( $\text{C}_8\text{F}_{14}\text{HgC}_2\text{H}_5$ )

*Phenyl(perfluorooctényl)mercure*  $\text{C}_6\text{F}_{13}-\text{CF}=\text{CF}-\text{Hg}-\text{C}_6\text{H}_5$  5b

. F = 78° ( $\text{CCl}_4$ ),

. Rdt. : 30%(à partir  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$ ), 40%(à partir  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgOCOCH}_3$ )

. R.M.N.  $^{19}\text{F}$  : voir tableau IV.

. R.M.N.  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4/\text{TMS}$ ) :

multiplet centré à 7,1 ppm.

. Masse M = 658 (Hg 200)

658( $\text{C}_8\text{F}_{15}\text{HgC}_6\text{H}_5$ ), 277( $\text{HgC}_6\text{H}_5$ ), 389( $\text{C}_3\text{F}_4\text{HgC}_6\text{H}_5$ ), 639( $\text{C}_8\text{F}_{14}\text{HgC}_6\text{H}_5$ ), 581( $\text{C}_8\text{F}_{15}\text{Hg}$ )

*Bis(perfluorooctényl)mercure*  $(C_6F_{13}-CF=CF)_2Hg$  6

- . F = 80° (CCl<sub>4</sub>), paillettes blanches.
  - . Rdt. : de 35 à 50%
  - . R.M.N. <sup>19</sup>F : voir tableau IV
  - . Masse M = 962 (Hg 200)
- 693(C<sub>8</sub>F<sub>15</sub>HgC<sub>3</sub>F<sub>4</sub>), 581(C<sub>8</sub>F<sub>15</sub>Hg), 962(C<sub>8</sub>F<sub>15</sub>HgC<sub>8</sub>F<sub>15</sub>), 943(C<sub>8</sub>F<sub>15</sub>HgC<sub>8</sub>F<sub>14</sub>).

*Chlorure de perfluoroocténylmercure*  $C_6F_{13}-CF=CF-Hg-Cl$  7a

- . F = 73° (CCl<sub>4</sub>)
  - . Rdt. : 65%
  - . R.M.N. <sup>19</sup>F : voir tableau IV
  - . Masse M = 616 (Hg 200)
- 347(C<sub>3</sub>F<sub>4</sub>HgCl), 393(C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>Hg), 581(C<sub>8</sub>F<sub>15</sub>Hg), 616(C<sub>8</sub>F<sub>15</sub>HgCl), 597(C<sub>8</sub>F<sub>14</sub>HgCl).

*Bromure de perfluoroocténylmercure*  $C_6F_{13}-CF=CF-Hg-Br$  7b

- . F = 81° (CCl<sub>4</sub>)
  - . Rdt. : 50%
  - . R.M.N. <sup>19</sup>F : voir tableau IV
  - . Masse M = 661 (Hg 200)
- 392 (C<sub>3</sub>F<sub>4</sub>HgBr), 280(HgBr), 581(C<sub>8</sub>F<sub>15</sub>Hg), 661(C<sub>8</sub>F<sub>15</sub>HgBr), 324(C<sub>4</sub>F<sub>4</sub>Hg), 442(C<sub>4</sub>F<sub>6</sub>HgBr), 642(C<sub>8</sub>F<sub>14</sub>HgBr).

*Trifluoroacétate de perfluoroocténylmercure*  $C_6F_{13}-CF=CF-Hg-OCOCF_3$  7c

- . Eb<sub>20</sub> = 73°, liquide incolore.
  - . Rdt. : 55%
  - . R.M.N. <sup>19</sup>F : voir tableau IV.
  - . Masse M = 694 (Hg 200)
- 694(C<sub>8</sub>F<sub>15</sub>HgOCOCF<sub>3</sub>), 278(C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>HgO), 347(FC<sub>3</sub>F<sub>4</sub>HgO), 581(C<sub>8</sub>F<sub>15</sub>Hg).

*Acétate de perfluoroocténylmercure*  $C_6F_{13}-CF=CF-Hg-OCOCH_3$  7d

- . F = 72° (CCl<sub>4</sub>)
  - . Rdt. : 35%
  - . R.M.N. <sup>19</sup>F : voir tableau IV.
  - . Masse M = 640 (Hg 200)
- 390(FC<sub>3</sub>F<sub>4</sub>HgOCOCH<sub>3</sub>), 347(FC<sub>3</sub>F<sub>4</sub>HgO), 278(C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>HgO), 581(C<sub>8</sub>F<sub>15</sub>Hg), 437(C<sub>5</sub>F<sub>7</sub>HgOCO), 640(C<sub>8</sub>F<sub>15</sub>HgOCOCH<sub>3</sub>), 597(C<sub>8</sub>F<sub>15</sub>HgO).

Nitrate de perfluorooctényl mercure  $C_6F_{13}-CF=CF-Hg-ONO_2$  ?e

F = 71° (CCl<sub>4</sub>)

. Rdt. : 40%

. R.M.N. <sup>19</sup>F : voir tableau IV

. Masse M = 643 (Hg 200)

347(C<sub>3</sub>F<sub>4</sub>HgO), 393(C<sub>5</sub>F<sub>7</sub>Hg), 581(C<sub>8</sub>F<sub>15</sub>Hg), 327(C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>HgONO), 439(C<sub>5</sub>F<sub>7</sub>HgONO)  
643(C<sub>8</sub>F<sub>15</sub>HgONO<sub>2</sub>), 597(C<sub>8</sub>F<sub>15</sub>HgO).

Les spectres infra-rouges des dérivés de l'étain ont été pris en solution dans le CCl<sub>4</sub> ; l'intensité des bandes d'adsorption est donnée par : F forte, f faible, tF très forte, tf très faible. Pour des raisons pratiques, l'éther anhydre a été utilisé comme solvant pour les spectres infra-rouges des dérivés du mercure ; ces spectres montrent tous une bande d'absorption  $\nu_{C=C}$  de faible intensité à 1660 cm<sup>-1</sup>.

Les fragmentations en spectrométrie de masse sont données par ordre d'importance ; C<sub>8</sub>F<sub>15</sub> correspond à C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>-CF=CF, C<sub>3</sub>F<sub>4</sub> à CF<sub>2</sub>-CF=CF (rupture en β), C<sub>2</sub>F<sub>2</sub> à CF=CF (rupture en α) et C<sub>5</sub>F<sub>7</sub> à CF-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF=CF. Les fragments caractéristiques des chaînes perfluoroalkylées (C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>), (C<sub>n</sub>F<sub>2n-1</sub>), (C<sub>n</sub>F<sub>2n</sub>) [24] ne sont pas mentionnés ici, bien qu'ils soient présents dans tous les spectres.

## CONCLUSION

De nouveaux dérivés perfluoroalkylés de l'étain et du mercure présentant une insaturation dans la chaîne perfluorée ont été préparés à partir du bromo-1 perfluorooctène, par action de divers sels d'étain ou de mercure sur le réactif de Grignard correspondant. La structure de ces composés a été déterminée à partir de leurs caractéristiques spectrales.

Ces nouveaux organométalliques qui présentent une réactivité chimique particulière liée à la présence de la double liaison en α de l'atome de métal, peuvent constituer des intermédiaires réactionnels potentiels en synthèse perfluorée.

## BIBLIOGRAPHIE

- Partie V. : J.P. ZISSIS, P. MOREAU et A. COMMEYRAS, J. Fluorine Chem., 19(1), (1981/1982), 71.
- a/D. SEYFERTH, S.P. HOPPER et K.V. DARRAGH, J. Amer. Chem. Soc., 91, (1969), 6536.  
b/D. SEYFERTH et S.P. HOPPER, J. Organometal. Chem., 26(1971), C62.  
c/ D. SEYFERTH, S.P. HOPPER et G.J. MURPHY, J. Organometal. Chem., 46, (1972), 201.

- 3 a/V.S. PETROSYAN, S.M. SAKEMBAYEVA, V.I. BAKHMUTOV et O.A. REUTOV, Dokl. Akad. Nauk. SSR, 209, (1973), 117.  
b/V.S. PETROSYAN, A.B. PERMIN, S.G. SACCHAROV et O.A. REUTOV, J. Organometal. Chem., 65, (1974), C7.  
c/V.S. PETROSYAN, V.I. BAKHMUTOV et O.A. REUTOV, J. Organometal. Chem., 72, (1974), 87.
- 4 K.H. FLEGLER et A. HASS, J. Anorg. Allg. Chem., 426, (1976), 288.
- 5 a/J.A. MORRISON, L.L. GERCHMAN, R. EUJEN et R.J. LAGOW, J. Fluorine Chem., 10, (1977), 333.  
b/R. EUJEN et R.J. LAGOW, J. Chem. Soc. Dalton, 6, (1978), 541.  
c/R.J. LAGOW, R. EUJEN, L.L. GERCHMAN et J.A. MORRISON, J. Amer. Chem. Soc., 100, (1978), 1722.
- 6 a/H.D. KAESZ, J.R. PHILLIPS et F.G.A. STONE, J. Amer. Chem. Soc., 82, (1960), 6228.  
b/H.D. KAESZ, J.R. PHILLIPS et F.G.A. STONE, Chem. Ind., (1960), 1409.
- 7 a/R.D. CHAMBERS, H.C. CLARK et C.J. WILLIS, Chem. Ind., (1960), 76.  
b/H.C. CLARK et C.J. WILLIS, J. Amer. Chem. Soc., 82, (1960), 1888.  
c/M.A.A. BEG et H.C. CLARK, Chem. Ind., (1962), 140.
- 8 F.G.A. STONE et P.M. TREICHEL, Chem. Ind., (1960), 837.
- 9 S.E. ULRICH et J.J. ZUCKERMAN, Inorg. Chim. Acta., 34, (1979), 161.
- 10 J.D. PARK, R.J. SEFFL et J.R. LACHER, J. Amer. Chem. Soc., 78, (1956), 59.
- 11 I.L. KNUNYANTS, R.N. STERLIN, T.D. YATSENKO et L.N. PINKINA, Izvest. Akad. Nauk SSR, Otdel Khim. Nauk., (1959), 1492.
- 12 H.D. KAESZ, S.L. STAFFORD et F.G.A. STONE, J. Amer. Chem. Soc., 81, (1959), 6336.
- 13 D. SEYFERTH, G. RAAB et K.A. BRANDLE, J. Org. Chem., 26(1961), 2934.
- 14 H.C. CLARK, Adv. Fluorine Chem., 3, (1963), 19.
- 15 a/P. MOREAU, R. ALBADRI et A. COMMEYRAS, Nouv. J. Chim., 1(6), (1977), 497.  
b/P. MOREAU, R. ALBADRI, N. REDWANE et A. COMMEYRAS, J. Fluorine Chem., 15 (2), (1980), 103.
- 16 P. MOREAU, N. REDWANE et J.P. ZISSIS, J. Fluorine Chem., mémoire suivant.
- 17 L.G. MAKAROVA et A.N. NESMEYANOV, Methods of Elemental organic chemistry, Vol. 4, North Holland Pub. Comp., (1967).
- 18 P.E. ALDRICH, E.G. HOWARD, W.J. LINN, W.J. MIDDLETON et W.H. SHARKEY, J. Org. Chem., 28, (1963), 184.
- 19 a/L.A. FEDOROV, Z.A. STUMBREVICHYUTE et E.I. FEDIN, Zh. Strukt. Khim., 16, (1975), 976.  
b/ L.A. FEDOROV, Z.A. STUMBREVICHYUTE, B.I. MARTYNOV et B.L. DYATKIN, Zh. Org. Khim., 11(3), (1975), 489.
- 20 T.D. COYLE, S.L. STAFFORD et F.G.A. STONE, Spectroch. Acta, 17(1961), 968.
- 21 K.C. RAMEY et W.S. BREY Jr., J. Chem. Phys., 40, (1964), 2349.
- 22 J.W. EMSLEY, J. FEENEY et L.H. SUTCLIFFE, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Pergamon Press, Oxford, 1965, vol. 2.
- 23 R.D. HOWELLS et H. GILMAN, J. Fluorine Chem., 5, (1975), 99.
- 24 R.J. MAJER, Adv. Fluorine Chem., 2, (1961), 55.