

Received: October 25, 1982; accepted January 24, 1983

REACTIVITE COMPAREE DES PERFLUOROIODOALCANES ($R_F I$) ET DES PERFLUOROALCOYL-2 IODO-1 ETHANES ($R_F CH_2 CH_2 I$) EN PRESENCE DE COUPLE METALLIQUE ZINC-CUIVRE DANS UN SOLVANT DISSOCIANT PARTICULIER : LE SULFOLANE ($R_F = C_n F_{2n+1}$, n pair)

Sylvie BENEFICE, Hubert BLANCOU 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

Reactivity of perfluoroalkyl iodides ($R_F I$) and perfluoroalkyl-2 iodide-1 ethanes ($R_F CH_2 CH_2 I$), in the presence of a zinc-copper couple, in a particular dissociating solvent, "the sulfolane", is described. $R_F I$ and $R_F CH_2 CH_2 I$ react via an organometallic route to give perfluoroorganozinc compounds. Then, $R_F CH_2 CH_2 I$ react with the sulfolane solvent. In this case, a diperfluoroalkyl-2 ethyl-1 sulfone ($(R_F CH_2 CH_2)_2 SO_2$) is obtained.

RESUME

Les perfluoroiodoalcanes ($R_F I$) et les perfluoroalcoyl-2 iodo-1 éthanes ($R_F CH_2 CH_2 I$) réagissent en présence de couple métallique zinc-cuivre dans le solvant sulfolane: Les premiers, conduisent à la formation de l'organométallique $R_F ZnI$, stable dans le milieu réactionnel, les seconds, à la formation de bis-perfluoroalcoyl-2 éthyl-1 sulfone ($(R_F CH_2 CH_2)_2 SO_2$).

INTRODUCTION

Dans des travaux antérieurs, il a été mis en évidence une réactivité particulière des perfluoroiodoalcanes ($R_F I$) vis-à-vis de divers substrats tels que CO_2 , SO_2 [1], les nucléophiles [2], ou les dérivés halogénés [3], en présence de couple métallique zinc-cuivre, dans des solvants aprotiques, polaires, dissociants, tels que le diméthylsulfoxyde (DMSO) ou la N,N diméthylformamide (DMF).

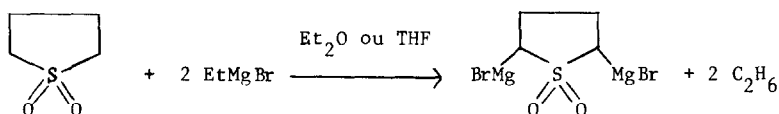
Cette réactivité a été attribuée à la formation d'un intermédiaire perfluoroorganozincique de type R_FZnI . Dans ces cas, celui-ci se présente à l'état adsorbé à la surface du métal, et se trouve par là-même, activé*. Le milieu réactionnel est alors hétérogène.

En parallèle, nous avons été amené à étudier la réactivité des perfluoroalcoyl-2 iodo-1 éthanes ($R_FCH_2CH_2I$) en présence du même couple métallique, dans les mêmes solvants : DMSO, DMF, mais également dans les phosphates d'alcoyles [6]. Dans de tels solvants, il a été observé la formation intermédiaire d'un composé organométallique de type $R_FCH_2CH_2ZnI$.

Celui-ci se présente à l'état solvaté dans le milieu réactionnel, qui est alors homogène. Dans ces conditions, cet organozincique apparaît généralement peu réactif ; il est toutefois oxydable par l'oxygène en alcoolate de zinc [6].

Il apparaissait dès lors logique d'étendre l'étude de ces réactions à d'autres solvants aprotiques, polaires, dissociants, en particulier dans ce travail, au sulfolane.

A notre connaissance, pas plus que le DMSO ou les phosphates d'alcoyles, le sulfolane n'avait été utilisé comme solvant des réactions organométalliques. Toutefois, il avait été envisagé comme réactif dans une réaction organomagnésienne en série hydrogénée, où il conduit à une réaction d'échange [7] suivant :



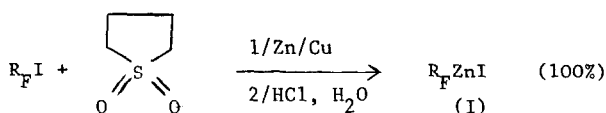
Nous rapportons ici, les résultats de la réactivité des perfluoroiodoalcanes (R_FI) et des perfluoroalcoyl-2 iodo-1 éthanes ($R_FCH_2CH_2I$) en présence de couple métallique zinc-cuivre dans le solvant sulfolane.

*Signalons, que ce même organozincique R_FZnI avait par ailleurs déjà été préparé, mais dans des solvants de type étheroxyde où il se trouve alors à l'état solvaté. Dans ce cas, il n'est le plus souvent, pas réactif [4], si ce n'est en milieu basique ou alcoolique, où il conduit au produit d'hydrolyse, c'est à dire au perfluorohydroalcanes (R_FH), et en présence de chlorure d'acide ou il conduit avec un faible rendement (18%) à la cétone correspondante [5].

RESULTATS

Réaction 1Réactivité des perfluoroiodoalcanes ($R_F I$) dans le solvant sulfolane

L'addition de perfluoroiodoalcane ($R_F I$) en présence de couple métallique zinc-cuivre, au sulfolane utilisé comme solvant, conduit après hydrolyse acide, à la formation d'un composé perfluoroïdo-organozincique : $R_F ZnI$.

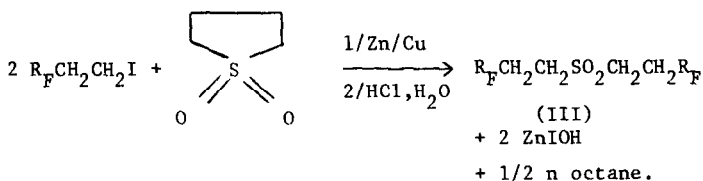


Divers réactifs, tels que CO_2 , SO_2 , les nucléophiles, ont été opposés à l'organozincique $R_F ZnI$, dans ce milieu: Dans tous les cas, nous n'avons observé aucun produit de la réaction de (I) avec ces divers réactifs.

Réaction 2Réactivité des perfluoroalcoyl-2 iodo-1 éthanes ($R_F CH_2 CH_2 I$) dans le solvant sulfolane

L'addition de perfluoroalcoyl-2 iodo-1 éthane ($R_F CH_2 CH_2 I$), en présence de couple métallique zinc-cuivre, au sulfolane, utilisé comme solvant, conduit à une température de $80^\circ C$, à la formation d'un produit d'addition sur le solvant sulfolane.

Nous obtenons une sulfone polyfluorée symétrique : la bis-perfluoroalcoyl-2 éthyl-1 sulfone : $(R_F CH_2 CH_2)_2 SO_2$.



La réaction est quantitative lorsque le sulfolane utilisé est rigoureusement anhydre.

Remarque : Contrairement à la réaction 1, où l'organozincique R_FZnI est peu sensible au phénomène d'hydrolyse, cette réaction est très sensible à la teneur en eau du milieu réactionnel. Par exemple, dans le cas où le solvant sulfolane contient 0,5% molaire d'eau, le rendement en sulfone (III) n'est plus que de 80%. Nous observons alors la formation de perfluoroalcoyl-éthane : $(R_FCH_2CH_3)$ (20%).

DISCUSSION

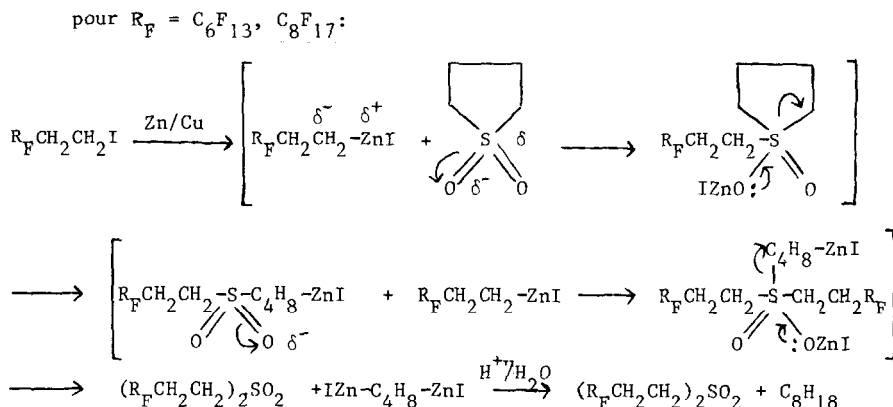
Réaction 1

Nous observons la formation d'un composé organométallique (R_FZnI) (I), stable, solvaté dans le milieu réactionnel, même en présence d'un excès de couple métallique. Rappelons, que dans les solvants dissociants DMSO ou DMF [2], R_FZnI se présente à l'état adsorbé à la surface du métal, où il conduit dans une réaction violente à la formation d'oléfines perfluorées (80%) et de perfluorohydroalcano R_FH (20%).

Réaction 2

Au cours de cette réaction, nous observons la consommation stoechiométrique du zinc, ce qui nous permet d'envisager la formation d'un intermédiaire organozincique polyfluoré de type $R_FCH_2CH_2ZnI$ (II). Cet organométallique solvaté (II), réagit dans ce cas, avec le solvant sulfolane, par un mécanisme d'addition nucléophile au niveau de l'atome de soufre, suivie d'une réaction d'ouverture de cycle ; l'addition d'une deuxième molécule de $R_FCH_2CH_2ZnI$ intervient alors, suivie d'une réaction d'élimination, conduisant à la sulfone symétrique et, probablement au dérivé organométallique : $IZn-CH_2CH_2CH_2CH_2-ZnI$. A l'hydrolyse, la sulfone est récupérée ainsi qu'une quantité équivalente de n-octane, correspondant certainement à une réaction de duplication, suivie d'une réaction d'hydrolyse de cet organométallique.

Mécanisme réactionnel proposé :



pour $R_F = C_4F_9$: Nous n'observons aucune réactivité du $C_4F_9CH_2CH_2I$ avec le solvant sulfolane, ce qui est certainement dû à sa totale insolubilité dans le milieu.

En conclusion, cette étude nous a permis de décrire une nouvelle méthode de synthèse quantitative de sulfone polyfluorée symétrique de type $(R_FCH_2CH_2)_2SO_2$. Il est à noter à ce sujet que, jusqu'alors des sulfones polyfluorées de type $R_F-SO_2-R_H$ avait été préparées avec des rendements relativement faibles [8].

Par ailleurs, nous avons également mis en évidence la différence de comportement des perfluoroiodoalcane (R_FI) et des perfluoroalcoyl-2 iodo-léthanes ($R_FCH_2CH_2I$) dans le milieu : | couple métallique zinc-cuivre, solvant dissociant sulfolane |, avec dans le premier cas, une bonne stabilité de l'organométallique formé R_FZnI , solvaté dans le milieu, et dans le deuxième cas, une réactivité de type nucléophile de l'organozincique polyfluoré $R_FCH_2CH_2ZnI$ avec le sulfolane, utilisé comme solvant.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil VARIAN T60 travaillant à 56,4 MHz (^{19}F) et 60 MHz (1H), ainsi que sur un appareil VARIAN EM 390 (travaillant à 84.7 MHz (^{19}F) et 90 MHz (1H)). Les

déplacements chimiques dans le cas de la RMN du (^{19}F) sont comptés positivement à partir de CCl_3F à champ croissant. Les déplacements chimiques dans le cas de la RMN du (^1H) sont comptés positivement à partir de $\text{Si}(\text{Me})_4$. Ils sont exprimés en ppm.

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 dosages ont été effectués par le Service Central de Micro-analyse du Centre National de la Recherche Scientifique.

Les points de fusion ont été mesurés sur un appareil TOTTOLI ; ils ne sont pas corrigés.

Les produits fluorés de départ sont fournis par la Société des Produits chimiques Ugine Kulhmann.

a) Préparation du couple métallique zinc-cuivre

200 mg d'acétate de cuivre (10^{-3} mole) sont dissous dans 10cm^3 d'acide acétique bouillant ; 6,5 g de zinc en poudre sont alors ajoutés par petites fractions ; le mélange étant agité vigoureusement. La réaction de dépôt du cuivre est rapide et exothermique. Après refroidissement, le couple est lavé à l'acide acétique, plusieurs fois. Le couple métallique est obtenu par décantation. L'acide acétique est évaporé sous pression réduite. Le couple est alors utilisé ainsi fraîchement préparé, en dispersion dans 30cm^3 de solvant.

b) Réaction des R_FI dans le solvant sulfolane

0,05 mole de R_FI (soit : 17,3 g pour $\text{R}_F = \text{C}_4\text{F}_9$; 22,3 g pour $\text{R}_F = \text{C}_6\text{F}_{13}$; 27,3 g pour $\text{R}_F = \text{C}_8\text{F}_{17}$) est additionnée goutte à goutte sur 3,25 g de couple métallique zinc-cuivre (0,05 mole) dispersé dans 30 ml de sulfolane.

Le mélange réactionnel, porté à une température de 80°C , est rapidement agité pendant deux heures.

Après hydrolyse du milieu réactionnel avec une solution HCl (50%), le produit est extrait à l'éther. L'éther est distillé sous pression réduite ; le produit a été identifié comme étant : R_FZnI .

Caractéristiques : $R_F = C_6F_{13}$

MASSE	Zn ⁶⁴ (48,9%)	Zn ⁶⁶ (27,8%)	Zn ⁶⁸ (18,6%)
	* 383(C ₆ F ₁₃ Zn)	385(C ₆ F ₁₃ Zn)	387(C ₆ F ₁₃ Zn)
	510(C ₆ F ₁₃ ZnI)	512(C ₆ F ₁₃ ZnI)	514(C ₆ F ₁₃ ZnI)

coupures caractéristiques d'une chaîne perfluorée en C₆F₁₃ :
(319,300,269,219,169,131,119,100)

- RMN : (¹⁹F): solvant CD₃COCD₃, réf. ext.:CF₃COOH

δ_{CF_3} : 83 ppm $\delta_{(CF_2)_5}$: |122,4 ; 132,8; 125,126,128,3| ppm

Le produit est hydrolysé en milieu basique (NaOH 10%), il conduit au perfluorohydroalcane (R_FH).

c) Réaction des R_FCH₂CH₂I dans le solvant sulfolane

0,05 mole de R_FCH₂CH₂I (soit : 18,7 g pour R_F = C₄F₉ ; 23,7 g pour R_F = C₆F₁₃ ; 28,7 g pour R_F = C₈F₁₇) est additionnée sur 3,25 g de couple métallique zinc-cuivre (0,05 mole) dispersés dans 30 ml de sulfolane. Les conditions opératoires sont les mêmes que celles décrites précédemment (b).

Après extraction à l'éther, le produit est distillé sous pression réduite, puis recristallisé dans le méthanol.

On obtient un produit solide blanc, cristallisé. Celui-ci a été identifié comme étant : (R_FCH₂CH₂)₂SO₂ avec R_F = C₆F₁₃ ; C₈F₁₇.

Le n-octane résultant de la réaction a été identifié par RMN¹H, spectrométrie de masse, et chromatographie en phase gazeuse.

(C₆F₁₃CH₂CH₂)₂SO₂ :

Eb.₂₀ = 98°C, F = 55°C.

Dosages: calculés : C(25,65%) ; H (1,06%) ; F (65,13%)

trouvés : C(25,25%) ; H(0,85%) ; F(65,26%)

* Les fragmentations en spectrométrie de masse sont données par ordre d'intensité décroissante.

MASSE M^+ : 758 ; *726 $((C_6F_{13}C_2H_4)_2S)$, 425 $(C_6F_{13}C_2H_4^-SO_2CH_2)$, 742 $((C_6F_{13}C_2H_4)_2SO)$, 659 $(C_6F_{13}C_2H_4SO_2C_2H_4C_4F_8)$,
385 $(C_6F_{13}C_2H_4SO)$, 347 $(C_6F_{13}C_2H_4)$, 319 (C_6F_{13}) .

Coupures caractéristiques d'une chaîne perfluorée en C_6F_{13} :
(300, 269, 219, 200, 169, 131, 119, 100)

RMN (^{19}F) : solvant : CD_3COCD_3 ; réf. ext. : CF_3COOH

δ_{CF_3} : 80,5 ppm $\delta_{CF_2-CH_2}$: 112,4 ppm

(1H) : solvant : CD_3COCD_3 ; réf. ext. : TMS

$\delta_{CH_2-CF_2}$: 1,7 ppm ; $\delta_{CH_2-SO_2}$: 2,1 ppm

$(C_8F_{17}CH_2CH_2)_2SO_2$

$Eb_{.20} = 138^\circ C$; $F = 94^\circ C$

MASSE : M^+ : 958 ; *505 $(C_8F_{16}C_2H_4SO_2CH)$, 839 $(C_8F_{17}C_2H_4SO_2C_2H_4(CF_2)_6)$,
857 $(C_8F_{17}C_2H_4SC_2H_4(CF_2)_7)$, 870 $(C_8F_{17}C_2H_4SO_2C_2H_4(CF_2)_6CF)$,
525 $(C_8F_{17}C_2H_4SO_2CH_2)$, 506 $(C_8F_{16}C_2H_4SO_2CH_2)$, 442 $((CF_2)_7C_2H_4SO_2)$,
428 $((CF_2)_8C_2H_4)$.

Coupures caractéristiques d'une chaîne perfluorée en C_8F_{17} : (400, 369,
319, 300, 269, 231, 219, 200, 169, 131, 119, 100) .

RMN : - (^{19}F) : solvant : CD_3COCD_3 , réf. ext. : CF_3COOH .

δ_{CF_3} : 80,5 ppm $\delta_{CF_2-CH_2}$: 114,1 ppm

- (1H) : solvant : CD_3COCD_3 , réf. ext. : TMS

$\delta_{CH_2-CF_2}$: 2,05 ppm $\delta_{CH_2-SO_2}$: 2,48 ppm

* Les fragmentations en spectrométrie de masse sont données par ordre d'intensité décroissante.

REMERCIEMENTS

Nous remercions par l'intermédiaire de MM. BERTOCCHIO, FOULLETIER, LANTZ et MATHAIS, la Société des Produits chimiques Ugine Kuhlmann pour l'aide qu'elle nous a apportée.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 H. BLANCOU, P. MOREAU et A. COMMEYRAS, J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1976), 715.
- 2 H. BLANCOU, P. MOREAU et A. COMMEYRAS, Tetrahedron, (1977) 33, 2061.
- 3 H. BLANCOU et A. COMMEYRAS, J. Fluorine Chem., (1982) 20, 255-265.
- 4 H.J. EMELEUS et R.N. HASZELDINE, J. Chem. Soc., (1949) 2948
- 5 W.T. MILLER, J.E. BERGMAN et A.H. FAINBERG, J. Am. Chem. Soc., (1957), 79, 4159.
- 6 H. BLANCOU, S. BENEFICE et A. COMMEYRAS, Brevet Français, 23 février 1982, 82 02922.
- 7 T.E. BEZMEANOVA et N.H. KAMAKIN, Kim, Sera Org., Soedin, Soderzh, Neft'yakk Nefreprod. 8,140 (1968), Chem. Abstr. (1969) 71, 81 065.
- 8 T. GRAMSTAD et R.N. HASZELDINE, J. Chem. Soc., (1957) 4069.
R.N. HASZELDINE et J.M. KIDO, J. Chem. Soc. (1954) 4228.
L.M. YAGLIPOLSKII et M.S. MARENETS, Zhur. Gbshchei Khim. (1959), 29, 278.
J. HINE et J.J. PORTER, J. Am. Chem. Soc., (1960) 82, 6118.
K.E. RAAP, R.L. PRUETT, J.T. BARR, C.T. BAHNER, J.D. GIBSON, et
R. H. LAFFERTY, J. Am. Chem. Soc., (1950) 72, 3642.
S. TEMPLE, J. Org. Chem., (1968) 33, 344.