

Received: October 21, 1985; accepted: December 23, 1985

MISE AU POINT D'UN PROCEDE DE PREPARATION CATALYTIQUE DE PERFLUOROALKYL
SULFONAMIDE PAR ADDITION D'ETHYLAMINE A UN CHLORURE D'ACIDE PERFLUORO-
ALCANE SULFONIQUE

S.BENEFICE-MALOUET, H.BLANCOU, R.TEISSEDE et A.COMMEYRAS

Laboratoire de chimie organique, U.A.-C.N.R.S. n°1097, Université des
Sciences et Techniques du Languedoc, Place E.Bataillon, 34060 Montpellier
Cédex (France)

SUMMARY

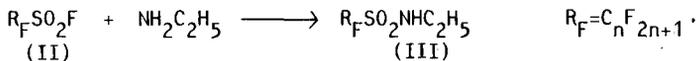
Addition of N-ethylamine to a perfluoroalkylsulfonic acid chloride R_FSO_2Cl has been studied, to obtain the corresponding perfluoroalkylsulfonamide $R_FSO_2NHC_2H_5$. First a two-step synthesis has been considered: transformation of the perfluoroalkylsulfonic acid chloride R_FSO_2Cl to the corresponding fluoride R_FSO_2F , and addition of N-ethylamine; the study of the first step is reported. Then, a sulfonamide one-step synthesis involving a fluoride catalysis, is described.

RESUME

L'addition de N-éthylamine à un chlorure d'acide perfluoroalcane sulfonique R_FSO_2Cl a été étudiée dans le but d'obtenir le perfluoroalcoyl sulfonamide correspondant $R_FSO_2NHC_2H_5$. Une synthèse en deux étapes a tout d'abord été envisagée par transformation du chlorure d'acide perfluoroalcane sulfonique en fluorure d'acide correspondant puis addition de N-éthylamine. Cette réaction a été étudiée de façon systématique. Enfin, un processus de préparation quantitative de ce sulfonamide a été mis au point, en une seule étape suivant un mécanisme catalysé par les ions fluorures.

INTRODUCTION

Les perfluoroalcoylsulfonamides de type $R_FSO_2NHC_2H_5$ sont des intermédiaires de synthèse de molécules fluorophosphorées utilisées dans le traitement hydrophobe et oléophobe des papiers [1]; ils sont préparés industriellement de façon univoque par addition de N-éthylamine à un fluorure d'acide perfluoroalcane sulfonique suivant:



Les fluorures d'acides perfluoroalcanes sulfoniques de départ sont obtenus par électrofluoruration dans HF anhydre des chlorures d'acides hydrogénés RSO_2Cl correspondants; le rendement de cette réaction diminuant avec une augmentation de la longueur de la chaîne [2].

Dans des travaux antérieurs, il a été montré qu'il était possible d'obtenir aisément, avec de bons rendements (95%), des chlorures d'acides perfluoroalcanes sulfoniques $\text{R}_F\text{SO}_2\text{Cl}$ par réaction d'un perfluoroiodoalcanes R_FI avec du SO_2 en présence de couple métallique Zn/Cu dispersé dans un solvant dissociant [3].

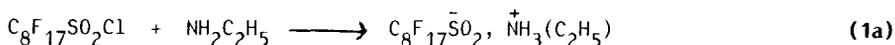
De ce fait, nous nous sommes proposés, dans ce travail, d'étudier la réaction de synthèse de N-éthyl perfluoroalcoylsulfonamide, non plus à partir des fluorures, mais des chlorures d'acides perfluoroalcanes sulfoniques $\text{R}_F\text{SO}_2\text{Cl}$, d'autant que l'addition de N-éthylamine à un perfluoro-sulfochlorure ne conduit généralement pas au sulfonamide (III) attendu, mais au perfluoroalcoyl sulfinate de N-éthylammonium : $\text{R}_F\text{SO}_2\text{NH}_3^+\text{C}_2\text{H}_5$.

Nous rapportons ici, l'évolution de la stratégie de synthèse, depuis les essais de préparation par voie directe, puis une préparation par réaction d'échange, enfin, la mise au point d'une voie catalytique d'obtention de perfluoroalcoylsulfonamide (III).

I Essais de préparation par voie directe

A Résultats

L'addition de N-éthylamine en solution aqueuse au chlorure d'acide perfluorooctane sulfonique $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{Cl}$ conduit au perfluorooctyl sulfinate d'N-éthylammonium et non au perfluorooctyl sulfonamide attendu :



L'obtention de ce perfluorooctyl sulfinate de N-éthylammonium (IV) apparaît à priori, difficile à expliquer.*

Nous avons toutefois étudié d'une part, l'influence de divers solvants, et d'autre part l'influence du caractère primaire ou secondaire de l'amine sur l'orientation de la réaction vers la formation de N-éthyl perfluorooctyl sulfinate (IV) ou de N-éthyl perfluorooctyl sulfonamide (III).

*Notons qu'un phénomène du même type a été observé au niveau de la réaction d'une amine primaire avec le chlorure d'acide trichlorométhane sulfonique $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl}$. Celle-ci conduit de façon exclusive au trichlorométhane sulfinate d'N-alkylammonium [8].

. Rôle du solvant : (voir tableau I)

Il apparaît que seul le solvant phosphate de méthyle oriente la réaction vers la formation, cependant peu reproductible, de N-éthylperfluorooctyl sulfonamide (III) avec des rendements variant de 20 à 90 % par rapport au perfluorooctyl sulfochlorure (I) de départ.

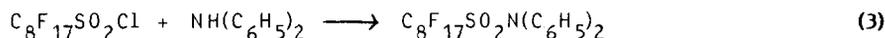
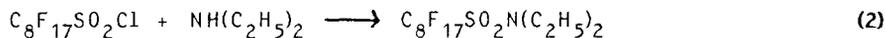
TABLEAU I

Rendements en sulfinate (IV) et sulfonamide (III) obtenus au cours des réactions effectuées dans les divers solvants.

Rendements en produits Solvants anhydres	$C_8F_{17}\overset{-}{S}O_2\overset{+}{N}H_3C_2H_5$ (II)	$C_8F_{17}\overset{-}{S}O_2\overset{+}{N}HC_2H_5$ (III)
<u>Solvants halogénés</u>		
CH_2Cl_2	100%	-
$CHCl_3$	100%	-
CCl_4	100%	-
<u>Solvants dissociants</u>		
$H-CO\overset{-}{N}(CH_3)_2$	100%	
$CH_3COOC_2H_5$	100%	
$PO(OCH_3)_3$	$80\% \geq Rdt. \geq 10\%$	$20\% \leq Rdt. \leq 90\%$

. Rôle du caractère primaire ou secondaire de l'amine :

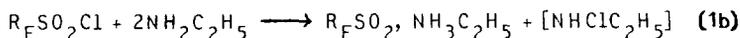
Nous avons étudié la réactivité du perfluorooctyl sulfochlorure en présence d'amines secondaires : la N,N-diéthylamine (réaction 2) et la N-N diphénylamine (réaction 3) dans le solvant tétrachlorure de carbone. Ces réactions ont conduit à la formation exclusive du sulfonamide correspondant :



B Hypothèses de mécanismes réactionnels

Formation du perfluorooctylsulfinate de N-éthylammonium (IV)

La formation de ce produit ne peut être expliquée par une réaction d'hydrolyse du perfluorooctyl sulfochlorure (I). En effet, celle-ci conduirait au perfluorooctyl sulfonate correspondant et non au sulfinate. La réaction peut être envisagée suivant un mécanisme, transposition de celui suggéré par les auteurs déjà cités [8] :



Ce mécanisme fait intervenir une réaction d'échange chlore-hydrogène au niveau de l'amine primaire. Notons toutefois, que nous n'avons pu mettre en évidence la formation de la chloramine NHC_2H_5 .

Formation de perfluorooctyl sulfonamide (III) :

Suite aux résultats obtenus précédemment, deux hypothèses pouvaient être envisagées pour expliquer la formation du sulfonamide (III) observée, dans le solvant phosphate de méthyle :

- . une réaction de type radicalaire,
- . une réaction de type ionique faisant intervenir un processus catalysé par les ions fluorures libérés par la chaîne fluorée.

- Intervention d'un mécanisme radicalaire

Un tel mécanisme pouvait être suggéré à priori par les observations suivantes : la réaction est peu reproductible et parfois violemment exothermique. Par ailleurs, les perfluorosulfochlorures R_FSO_2Cl sont connus pour conduire facilement à des réactions de type radicalaire [4].

Nous avons tenté d'induire la réaction en irradiant le milieu réactionnel, ou en introduisant des initiateurs de radicaux *in situ*, tels le 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN), l'hypochlorite de sodium; ceci n'a pas apporté d'amélioration notable quant à la reproductibilité de la réaction de formation du perfluorooctyl sulfonamide (III).

- Intervention d'un mécanisme ionique de formation du sulfonamide (III) catalysé par les ions fluorures

L'hypothèse d'un mécanisme catalysé par de faibles quantités d'ions fluorures a pu être avancée par les considérations suivantes :

- . Il a pu être observé, au cours de travaux antérieurs, que des molécules à chaînes fluorées peuvent libérer de faibles quantités d'ions fluorures dans les solvants dissociants [5].

- . Ces ions F^- peuvent réagir avec les perfluorosulfochlorures pour conduire aux perfluorosulfofluorures correspondants par réaction d'échange : chlore-fluor.

- . Enfin, il est connu que les perfluorosulfofluorures conduisent aisément, par réaction avec l'éthylamine, aux perfluorosulfonamides correspondants [1].

Ces considérations nous ont amenés à introduire de faibles quantités de fluorure de potassium dans le solvant phosphate de méthyle. L'addition de N-éthylamine à ce milieu a conduit à des rendements en sulfonamide

(III) de l'ordre de 40 % ; la réaction apparaissant cependant plus reproductible quant à la formation du sulfonamide (III). Une étude systématique de la réaction d'échange perfluorosulfochlorure-perfluorosulfofluorure a alors été envisagée.

II Etude de la réaction d'échange perfluorosulfochlorure-perfluorosulfofluorure

La réaction d'échange sulfochlorure - sulfofluorure avait été étudiée en série hydrogénée [6], en milieu aqueux, en présence de fluorure ou de bifluorure de potassium, les rendements en sulfofluorure obtenu variant de 22 à 66,8 % suivant le sulfochlorure considéré.

L'étude de la transformation perfluorosulfochlorure - perfluorosulfofluorure, nous a amené, tout d'abord, à transposer les réactions effectuées en série hydrogénée, puis à étendre celles-ci à d'autres solvants et à d'autres agents fluorants.

RESULTATS

1) Réactions effectuées en présence de fluorure de potassium, ou de bifluorure de potassium en milieu aqueux

L'addition de chlorure d'acide perfluorooctane sulfonique à une solution aqueuse de fluorure de potassium ou de bifluorure de potassium conduit à la formation de 25 % de fluorure d'acide perfluorooctane sulfonique suivant :



2) Réactions effectuées en présence de fluorure de potassium dans d'autres solvants

L'addition de chlorure d'acide perfluorooctane sulfonique au fluorure de potassium dispersé dans un solvant peu dissociant tel le chloroforme, le tétrachlorure de carbone ou l'éther diéthylique, ne conduit pas au fluorure correspondant.

Par contre, cette même réaction effectuée dans un solvant dissociant cité dans le Tableau II (p. 324), à une température de 80°C, conduit à une transformation totale du chlorure d'acide perfluorooctane sulfonique $\text{R}_\text{F}\text{SO}_2\text{Cl}$ en fluorure d'acide perfluorooctane sulfonique $\text{R}_\text{F}\text{SO}_2\text{F}$.

3) Réactions effectuées avec d'autres agents fluorants

Dans le cas où la réaction d'échange perfluorosulfochlorure - perfluorosulfofluorure est la plus favorable, c'est-à-dire dans le sol-

vant formamide, l'influence d'autres fluorures alcalins et de fluorures de N-alcoylammonium, en l'absence ou en présence d'un agent complexant : l'hydroxyle de N,N,N-triméthyl, N-benzylammonium ("triton B") a été étudiée (tableau III, page 325).

TABLEAU II

Transformation de 10^{-2} mole de perfluorooctylsulfochlorure en perfluorooctyl sulfofluorure en présence de fluorure de potassium à une température de 80°C . Les rendements en sulfofluorure obtenus sont donnés par rapport au sulfochlorure de départ. Les temps de réaction sont donnés en minutes.

Solvant	Rendement en sulfofluorure	Temps de réaction en mn pour 10^{-2} mole
Formamide (1)	100%	60 mn
N,N diméthyl formamide (2)	100%	75 mn
Formamide- H_2O (30-70 en vol.) (3)	100%	75 mn
Phosphate de méthyle (4)	100%	90 mn
Sulfolane (5)	100%	150 mn
Formamide- H_2O (10-90 en vol.) (6)	100%	180 mn
Phosphate de butyle (7)	100%	195 mn
Acétonitrile (8)	94%	390 mn

Les courbes tracées ci-dessous représentent l'avancement des réactions citées dans le Tableau II, en fonction des divers solvants utilisés.

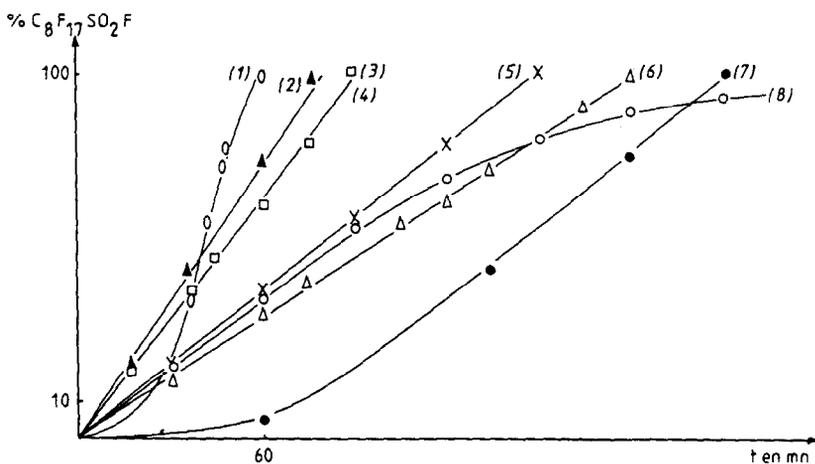
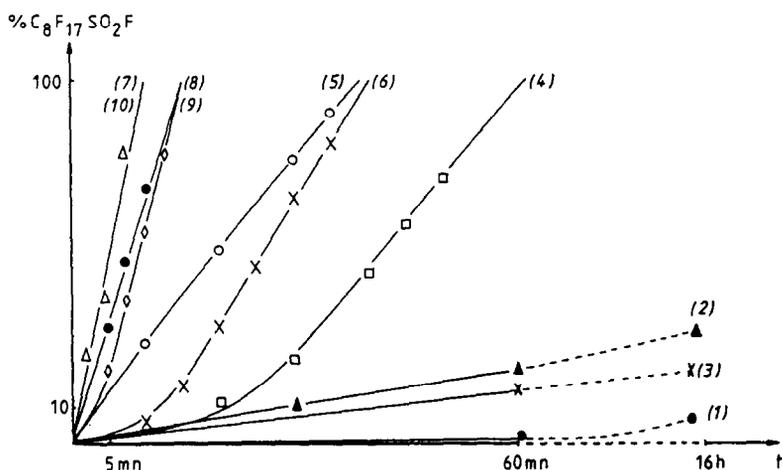


TABLEAU III

Rendements et temps de réactions relatifs à la transformation de 10^{-2} mole de perfluorosulfochlorure en perfluorosulfofluorure en présence de divers agents fluorants, dans le solvant formamide à une température de 80°C .

Agents fluorants	Rendement en $\text{R}_F\text{SO}_2\text{F}$	Temps de réaction
<u>Fluorures alcalins</u>		
LiF (1)	8%	16x60 mn
NaF (2)	30%	16x60 mn
KF, 2HF (3)	20%	16x60 mn
KF (4)	100%	60 mn
<u>Fluorures d'ammonium</u>		
F^- , $\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{C}_2\text{H}_5$ (5)	100%	40 mn
F^- , $\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{NH}_2$ (6)	100%	40 mn
F^- , $\overset{+}{\text{N}}\text{H}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ (7)	100%	10 mn
<u>Agent fluorant + agent complexant (triton B)</u>		
KF "Triton B" (8)	100%	15 mn
F^- , $\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{C}_2\text{H}_5$ + "triton B" (9)	100%	15 mn
F^- , $\overset{+}{\text{N}}\text{H}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ + "triton B" (10)	100%	10 mn

Les courbes tracées ci-dessous représentent l'avancement des réactions citées dans le Tableau III en fonction des différents agents fluorants utilisés.



. la vitesse V_1 de formation du perfluorosulfinate (IV) doit être la plus faible possible ; étant donné que celle-ci dépend nécessairement de la concentration en N-éthylamine, pour que V_1 soit minimum, il faut que cette concentration soit minimum, ce qui doit se traduire expérimentalement par une addition lente de N-éthylamine au milieu réactionnel.

. la vitesse V_2 de la réaction de transformation sulfochlorure-sulfofluorure doit être la plus grande possible. De ce fait, celle-ci a été effectuée en présence de fluorure de N,N,N-tributylammonium.

TABLEAU IV

Rendements des différents produits obtenus par addition de N-éthylamine au $C_8F_{17}SO_2Cl$ en présence de F^- , $NH^+(C_4H_9)_3$ en quantité catalytique (10 % en moles), dans divers solvants.

Solvant	Produits obtenus	Rendements
Formamide	$C_8F_{17}SO_2NHC_2H_5$	50%
	$C_8F_{17}SO_2NH_3C_2H_5$	40%
	$C_8F_{17}NSO_2(C_4H_9)_2$	10%
Phosphate de méthyle	$C_8F_{17}SO_2NHC_2H_5$	100%
N,N diméthyl formamide	$C_8F_{17}SO_2NHC_2H_5$	95%
	$C_8F_{17}SO_2N(C_4H_9)_2$	5%
Sulfolane	$C_8F_{17}SO_2NHC_2H_5$	90%
	$C_8F_{17}SO_2N(C_4H_9)_2$	10%
Eau	$C_8F_{17}SO_2NHC_2H_5$	40%
	$C_8F_{17}SO_2NH_3C_2H_5$	60%

Dans ces conditions, c'est-à-dire en additionnant de façon très lente la N-éthylamine diluée dans le solvant, au chlorure d'acide perfluorooctane sulfonique $C_8F_{17}SO_2Cl$, dispersé, dans le solvant renfermant 10 % en moles de fluorure de N,N,N-tributylammonium, nous avons pu obtenir la formation reproductible de perfluorooctyl sulfonamide (III). Les différents résultats obtenus en fonction du solvant utilisé sont rapportés dans le tableau IV.

Les rendements en N-éthyl perfluorooctyl sulfonamide (II) varient en fonction du solvant utilisé. A cet égard, le phosphate de méthyle qui permet l'obtention de ce sulfonamide (III) avec un rendement quantitatif, apparaît être le solvant le mieux adapté à cette synthèse.

Par ailleurs, il est à noter la formation des produits secondaires:perfluorooctyl sulfinate de N-éthylammonium (IV) et N,N-dibutyl perfluorooctyl sulfonamide $C_8F_{17}SO_2N(C_4H_9)_2$.

La formation du premier produit peut être expliquée par un mécanisme décrit page 3. Quant à celle du deuxième produit, elle provient probablement d'une décomposition partielle du fluorure de N,N,N-tributylammonium en N,N-dibutylamine;celle-ci peut être assimilée à la décomposition thermique des fluorures de tétraalcoylamine rapportée dans la littérature [7]. En effet, il faut noter que la réaction de la N-éthylamine avec le sulfochlorure $C_8F_{17}SO_2Cl$ est très exothermique.

Afin de tenter d'éliminer la formation du sulfonamide N,N-dibutylé $C_8F_{17}SO_2N(C_4H_9)_2$, nous avons utilisé le fluorure de N-éthylammonium, mais dans ce cas, la vitesse d'échange chlore-fluor n'est pas concurrentielle avec la vitesse de réaction du sulfochlorure (I) sur la N-éthylamine et seul le sulfinate (IV) a été obtenu à l'exclusion du sulfonamide (III) attendu.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de résonance magnétique nucléaire 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 $Si(Me)_4$. Ils sont exprimés en ppm. Les différents spectres sont enregistrés dans le solvant CD_3COCD_3 .

Les spectres de masse ont été obtenus au moyen d'un appareil JEOL JMS D100. Les fragmentations sont données par ordre d'intensité décroissante.

Les dosages ont été effectués par le Service central de Microanalyse du Centre national de la Recherche Scientifique.

Les produits de départ sont fournis par la Société ATOCHEM.

I Essais préliminaires

Purification des solvants

Les différents solvants utilisés sont déshydratés par séjour sur tamis moléculaire 3 Å, ou sur hydrure de calcium pour le solvant N,N-diméthylformamide.

Purification de la N-éthylamine

La N-éthylamine gazeuse est déshydratée au moyen de potasse puis sur tamis moléculaire 3 Å.

Réaction (1)

La N-éthylamine gazeuse anhydre est additionnée à 0,05 mole (soit 23g) de perfluorooctylsulfochlorure $C_8F_{17}SO_2Cl$ dispersé dans 20 cm³ d'un solvant anhydre cité dans le tableau I. Le milieu réactionnel est étudié par spectroscopie RMN¹⁹F : perfluorooctylsulfinate d'éthylammonium et perfluorooctyl N-éthylsulfonamide ont des signaux caractéristiques RMN¹⁹F : $CF_2SO_2NHC_2H_5$: $\delta = 112,4$ ppm ; $CF_2SO_2NH_3C_2H_5$: $\delta = 130,3$ ppm. Par ailleurs, en fin de réaction, les produits obtenus sont isolés par le processus suivant :

- 1) dans le cas des solvants halogénés, le solvant est distillé sous pression réduite. Le produit solide récupéré est lavé à l'éther éthylique qui est un bon solvant du sulfonamide. Il est vérifié après distillation de l'éther éthylique, l'absence ou la présence de perfluorooctyl sulfonamide identifié s'il y a lieu par comparaison avec un échantillon authentique. Le solide est ensuite dissout dans l'eau, traité en milieu acide (HCl 20 %) et extrait à l'éther sous forme d'acide perfluorooctyl sulfinique, identifié par comparaison avec un échantillon authentique.

- 2) dans les autres solvants le milieu réactionnel est dissout dans 500 cm³ d'eau. Le perfluorooctyl sulfonamide ou l'acide perfluorooctyl sulfinique résultant de l'hydrolyse du sulfinate de N-éthylammonium peut être isolé alors par le même procédé d'extraction décrit précédemment. Caractéristiques spectrales :

$C_8F_{17}SO_2NH_3C_2H_5^*$: caractéristiques RMN ^{19}F : CF_3 : triplet centré à $\delta = 80,3$ ppm, CF_2SO_2 : $\delta = 130,3$ ppm ; RMN 1H : $N-CH_2-\underline{CH_2}$: $\delta = 1,28$ ppm, NCH_2 : $\delta = 3,5$ ppm, NH_3 : $\delta = 7,8$ ppm.

$C_8F_{17}SO_2H^*$: RMN ^{19}F : CF_3 : $\delta = 80,2$ ppm, CF_2-SO_2H : $\delta = 128,9$ ppm. RMN 1H : SO_2H : $\delta = 9$ ppm.

$C_8F_{17}SO_2NHC_2H_5^*$: TF = $120^\circ C$ RMN ^{19}F : CF_3 $\delta = 80,3$ ppm, CF_2SO_2 : $\delta = 112,4$ ppm ; RMN 1H : NH : triplet centré à $\delta = 8,28$ ppm, NCH_2CH_3 : quadruplet centré à $\delta = 3,4$ ppm ; NCH_2CH_3 : triplet centré à $\delta = 1,25$ ppm ; Masse : $6eV$ M^+ : 527, 512 | $C_8F_{17}SO_2NHCH_2$ | ; 464 | $C_8F_{16}SO_2$ | ; 448 | $C_8F_{16}SO$ | ; 419 | C_8F_{17} |. Coupures caractéristiques d'une chaîne fluorée en C_8F_{17} . Dosages : calculés : C(22,78%) ; H(1,15%) ; F(61,25%) ; trouvés : C(22,73%) H(1,18%) ; F(61,28%)

Réaction (2)

L'addition de 0,05 mole de N,N-diéthylamine (soit 3,7 g) à 0,05 mole (soit 23 g) de $C_8F_{17}SO_2Cl$ dissoute dans 20 cm³ de solvant tétrachlorure de carbone conduit à la formation du sulfonamide correspondant $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)_2$. Celui-ci est extrait du milieu réactionnel après distillation du CCl_4 à l'éther. L'éther est ensuite distillé sous pression réduite.

$C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)_2$: RMN ^{19}F : CF_3 : $\delta = 80,2$ ppm, CF_2SO_2 : $\delta = 113,2$ ppm RMN 1H : $N-CH_2CH_3$: quadruplet centré à $\delta = 3,5$ ppm, $N-CH_2CH_3$: triplet centré à $\delta = 1,3$ ppm. Masse : $6eV$ M^+ : 555 540 | $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)CH_2$ | ; 539 | $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)CH$ | 483 ; | $C_8F_{17}SO_2$ | ; 448 | $C_8F_{16}SO$ | ; 419 | C_8F_{17} |. Coupures caractéristiques d'une chaîne fluorée en C_8F_{17} .

Réaction (3)

Même mode opératoire que la réaction (2) mais la N,N-diéthylamine est remplacée par 0,05 mole de N,N-diphénylamine soit (8,5 g).

$C_8F_{17}SO_2N(C_6H_5)_2$: TF = $145^\circ C$ RMN ^{19}F : CF_3 : $\delta = 80,2$ ppm, CF_2SO_2 : $\delta = 105,4$ ppm ; RMN 1H : $N-C_6H_5$: massif complexe centré à $\delta = 7,1$ ppm. Masse : $6eV$ M^+ : 651. 587 | $C_8F_{17}SO_2N(C_6H_5)CH$ | ; 547 | $C_8F_{16}SN(C_6H_5)C_2H_4$ | ; 565 | $C_8F_{16}SN(C_6H_5)C_2H_6$ | ; 568 | $C_8F_{16}SO_2N(C_6H_5)CH$ | ; 464 | $C_8F_{16}SO_2$ | ; 448 | $C_8F_{16}SO$ | ; 419 | C_8F_{17} |. Coupures caractéristiques d'une chaîne fluorée en C_8F_{17} .

* Ces différents produits ont été comparés avec des échantillons authentiques fournis par la Société Atochem.

II Réaction d'échange sulfochlorure $C_8F_{17}SO_2Cl$ -sulfofluorure $C_8F_{17}SO_2F$

Réactions effectuées dans divers solvants

L'addition de 0,01 mole de $C_8F_{17}SO_2Cl$ (soit 4,18 g) à 0,03 mole (soit 1,7 g) de fluorure de potassium dissoute dans un solvant cité dans le tableau II, conduit à une température de 80°C à la formation du perfluorosulfofluorure correspondant $C_8F_{17}SO_2F$. La réaction d'échange est suivie par RMN ^{19}F .

Les pourcentages respectifs en perfluorooctyl sulfochlorure (P_{Cl}) et perfluorooctyl sulfofluorure (P_F) sont obtenus par intégration des signaux caractéristiques CF_2SO_2Cl : 104,5 ppm et CF_2SO_2F : 108,2 ppm suivant la formule :

$$P_{Cl} = 100 [h_{(Cl)}] / h_{(Cl)} + h_{(F)} \text{ et } P_F = 100 [h_{(F)}] / h_{(Cl)} + h_{(F)}.$$

$h_{(Cl)}$ et $h_{(F)}$ sont les hauteurs respectives des vagues d'intégration des signaux caractéristiques des composés sulfochlorures et sulfofluorures.

Réactions effectuées avec divers agents fluorants

L'addition de 0,01 mole de $C_8F_{17}SO_2Cl$ (soit 4,18 g) à 0,03 mole d'un agent fluorant rapporté dans le tableau III dispersé dans le solvant formamide, conduit à une température de 80°C à la formation du perfluoro-sulfofluorure correspondant $C_8F_{17}SO_2F$. La réaction de transformation est aussi suivie par RMN ^{19}F , comme précédemment.

III Synthèse directe du sulfonamide (III)

L'addition lente de N-éthylamine gazeuse préalablement dissoute dans 10 cm³ de solvant phosphate de méthyle à 0,05 mole de $C_8F_{17}SO_2Cl$ (soit 23 g) dissoute dans 10 cm³ de solvant phosphate de méthyle contenant 0,005 mole de fluorure de N,N-tributylammonium (soit 1,02 g) conduit à la formation de 0,05 mole de sulfonamide $C_8F_{17}SO_2NHC_2H_5$. Le sulfonamide est extrait du milieu réactionnel par 20 cm³ d'éther éthylique. La phase étherée est lavée plusieurs fois à l'eau, l'éther éthylique est distillé sous pression réduite, le sulfonamide est recristallisé dans le méthanol.

Dans le cas des réactions effectuées dans les solvants formamide ou N,N-diméthylformamide ou sulfolane, il est obtenu 0,005 mole (soit 3,5 g) de sulfonamide $C_8F_{17}SO_2N(C_4H_9)_2$.

$C_8F_{17}SO_2N(C_4H_9)_2$: $T_{eb, 0,5mm, Hg} = 140^\circ C$; RMN ^{19}F : CF_3 : $\delta = 80,3$ ppm, CF_2SO_2 : $\delta = 114$ ppm ; RMN 1H : $N-CH_2-CH_2-CH_3$: triplet centré à $\delta = 0,9$ ppm ; $N-CH_2CH_2$: triplet centré à $\delta = 3,35$ ppm, $N-CH_2-CH_2-CH_2CH_3$: massif centré à 1,6 ppm ; masse : 6 eV 611 : M^+ , 512 | $C_8F_{17}SO_2NHCH_2$ |, 448 | $C_8F_{16}SO$ |, 554 | $C_8F_{17}SO_2N(C_4H_9)$ |

CONCLUSIONS

Après une étude des conditions de réactions d'échange sulfochlorure R_FSO_2Cl -sulfofluorure R_FSO_2F , il a été mis au point un processus de synthèse directe de sulfonamide fluoré à partir du perfluorosulfochlorure R_FSO_2Cl par un mécanisme catalysé par le fluorure de N,N,N-tributylammonium dans divers solvants (phosphate de méthyle, sulfolane, N,N-diméthylformamide).

REMERCIEMENT

Nous remercions par l'intermédiaire de MM. Mathais et Lantz, la Société ATOCHEM pour l'aide qu'elle a apportée à cette étude (contrat n°82 F 1030).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 E.K.Kleiner, U.S. Pat. 3 736 300 (1973) Chem.Abs. 79.80285r.
- 2 J.H.Simons, U.S. Pat. 2 519 983 (1950).
- 3 H.Blancou, P.Moreau et A.Cormeyras, J.Chem.Soc. Chem. Comm., (1976), 715 ; A.Cormeyras, H.Blancou et P.Moreau, Brevet français, (1976), 7 715; A.Cormeyras, H.Blancou et P.Moreau, Brevet français, 7 606 303 (1976); A.Cormeyras, H. Blancou, A.Lantz et E.Foullletier, Brevet français 7 637 240 (1976); A.Cormeyras, H.Blancou et A.Lantz, Brevet français 7 638 131 (1976).
- 4 M.Oudhriri-Hassani, D.Brunel, A.Germain et A.Cormeyras, J.Fluorine Chem., 25 (1984) 491.
- 5 H.Blancou, P.Moreau et A.Cormeyras, Tetrahedron, 33 (1977) 2061.
- 6 W.E.Truce et F.D.Hoerger, J.Am.Chem.Soc., 76 (1954) 3230; W.Davies et J.H.Dick, J.Chem.Soc., (1931) 2104 ; (1932) 483 ; J.E.Millington, G.M.Brown, F.LM.Patisson, J.Am.Chem.Soc., 78 (1956) 3846.
- 7 R.K.Sarma et J.L.Fry, J.Org.Chem., 48 (1983) 2112.
- 8 F.A.Drahowzal, 'Organic Sulfur Compounds', N.Kharasch, Pergamon Press, 1961, vol.7,Ch.31, 372.