

Received: December 23, 1988; accepted: July 12, 1989

SYNTHESE DE TRICHLOROMETHYL PERFLUOROALCANES [ $R_F CCl_3$ ,  $R_F = C_n F_{2n+1}$  ( $n = 4, 6, 8$ )]

J. GRONDIN, H. BLANCOU\* et A. COMMEYRAS

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

SUMMARY

A new synthesis of trichloromethyl perfluoroalkanes ( $R_F CCl_3$ ) is described. This is accomplished by reaction of a perfluoroalkyl iodide ( $R_F I$ ) with carbon tetrachloride or bromotrichloromethane and zinc metal, in a chlorinated solvent ; the influence of the solvent is discussed.

RESUME

Une nouvelle synthèse de trichlorométhyl perfluoroalcanes  $R_F CCl_3$  est proposée par réaction d'iodoperfluoroalcanes  $R_F I$  avec le tétrachlorure de carbone  $CCl_4$  ou le bromotrichlorométhane  $CCl_3Br$  et du métal zinc, dans des solvants chlorés ; le rôle du solvant est discuté.

INTRODUCTION

Les trichlorométhylperfluoroalcanes  $R_F CCl_3$  peuvent être considérés comme des intermédiaires de synthèse en vue de l'obtention de dérivés fluorés : acides perfluorocarboxyliques en particulier.

Parmi ces composés le trifluorotrichloroéthane  $CF_3 CCl_3$  a été largement étudié. Outre ses diverses applications industrielles, il a été utilisé dans diverses synthèses de composés fluorés : acides et dérivés [1], alcools [2], nitriles [3]... télomères acryliques [4] ; il permet aussi l'introduction de groupements fluorés au niveau de molécules insecticides [5].

Notons que toutefois, les trichlorométhylperfluoroalcanes à longue chaîne ont été assez peu étudiés. Si le composé  $CF_3 CCl_3$  a été obtenu dès les années 1940 par chloration de  $CF_3 CH_3$  [6], l'obtention des homologues supérieurs est apparue plus difficile. On relève cependant, une synthèse

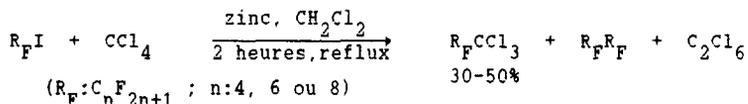
par chloration de dérivés halogénodihydroperfluoroalcanes :  $R_FCH_2Cl$  [7]. Par ailleurs, ces composés apparaissent comme produits de réaction de perfluoroalkyléther avec le chlorure d'aluminium  $AlCl_3$  [8].

Plus récemment Tamborsky *et coll.* ont décrit une synthèse de  $R_FCCl_3$  par réaction de  $R_FI$  avec  $AlCl_3$  dans différents solvants [9].

Nous rapportons ici, une nouvelle synthèse de dérivé :  $R_FCCl_3$  ( $R_F: C_4F_9, C_6F_{13}$  ou  $C_8F_{17}$ ) à partir de  $R_FI$  par réaction avec  $CCl_3Br$  ou  $CCl_4$  en présence de zinc.

## RESULTATS ET DISCUSSION

Si on ajoute à de la poudre de zinc, dispersée dans du dichlorométhane une quantité équimoléculaire par rapport au métal des deux réactifs suivants : perfluoroiodoalcane et tétrachlorure de carbone (ou bromotrichlorométhane) il se forme du trichlorométhylperfluoroalcane selon :



Cette réaction peut être effectuée à température ambiante durant environ 8 heures, il est cependant préférable de l'effectuer au reflux du solvant.

L'utilisation de divers solvants chlorés (chloroforme, dichloroéthane) a conduit aux mêmes produits avec des rendements identiques.

Dans tous les cas, le zinc est entièrement consommé. Notons qu'un très faible taux de transformation en  $R_FCCl_3$  a pu même être observé lorsque la réaction est effectuée en l'absence de solvant.

Rappelons que, dans des travaux antérieurs [10] la mise en présence des réactifs :  $C_6F_{13}I, CCl_4$ , zinc dans un solvant dissociant le diméthylsulfoxyde (DMSO) avait conduit à un mélange des produits :  $C_6F_{13}Cl$  (70%),  $C_6F_{13}H$  (4%) et  $C_{12}F_{26}$  (12%) à l'exclusion de  $C_6F_{13}CCl_3$ . Dans ce cas cette réactivité avait été expliquée par une réaction d'échange halogène-zinc au niveau d'un intermédiaire organométallique  $R_FZnI$  (voir tableau 1).

L'utilisation de solvant chloré apparaît dans le cas présent, favoriser un processus purement radicalaire comme en témoigne la formation des différents produits :  $R_FCCl_3, R_FR_F, CCl_3-CCl_3$ .

Ces résultats expérimentaux montrent l'influence de la nature du solvant sur l'orientation vers un processus radicalaire ou organométallique de la réaction de dérivés hautement halogénés en présence de zinc.

TABLEAU 1

Evolution du système:  $[Rf + CCl_4 + Zn]$  suivant la nature du solvant

Réaction de $C_6F_{13}I$ avec $CCl_4$ en présence de zinc.	
En milieu solvant dissociant [10] (DMSO) $C_6F_{13}I + CCl_4 \longrightarrow C_6F_{13}Cl$	En milieu solvant chloré ( $CH_2Cl_2$ ou $CHCl_3$ ou $CH_2Cl-CH_2Cl$ ) $C_6F_{13}I + CCl_4 \longrightarrow C_6F_{13}CCl_3$
<p> <math>C_6F_{13}I \xrightarrow{Zn-Cu} [C_6F_{13}ZnI]</math>  <math>[C_6F_{13}ZnI] \xrightarrow{H} C_6F_{13}H</math>  <math>[C_6F_{13}ZnI] \xrightarrow{*Nu^-} C_6F_{12}</math>  <math>[C_6F_{13}ZnI] \xrightarrow{CCl_4} C_6F_{13}Cl + [CCl_3ZnI]</math> </p>	<p> <math>C_6F_{13}I \xrightarrow{Zn} [C_6F_{13}ZnI]</math>  <math>[C_6F_{13}ZnI] \rightleftharpoons C_6F_{13} + [C_6F_{13}ZnI]</math>  <math>CCl_3Cl \xrightarrow{Zn} [CCl_3ZnCl]</math>  <math>[CCl_3ZnCl] \rightleftharpoons CCl_3 + [CCl_3ZnCl]</math>  <math>[C_6F_{13}ZnI] + [CCl_3ZnCl] \longrightarrow C_6F_{13}CCl_3</math>  <math>C_6F_{13} + CCl_3 \longrightarrow C_6F_{13}-CCl_3</math> </p>

\*  $Nu^-$  nucléophiles présents dans le milieu :  $F^-$ ,  $I^-$ .

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les analyses par chromatographie phase vapeur ont été réalisées au moyen d'un appareil GIRDEL série 3000 équipé d'une colonne OV210 10 pieds 1/8 de pouce.

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil EM 390 (travaillant à 84,7 MHz pour  $^{19}F$ ) puis sur un appareil Bruker AC250. Les déplacements chimiques sont comptés négativement à partir de  $CCl_3F$  à champ croissant ; référence ( $C_6F_6$   $\delta_F = -164,9$  ppm).

 $C_4F_9CCl_3$ 

0,05 mole de  $C_4F_9I$  (8,65 g) mélangé à 0,05 mole de  $CCl_4$  (3,6 g) [ou de  $CCl_3Br$  (4,9 g)] et 0,05 mole d'acide propionique (1,75 g) sont ajoutés goutte à goutte à une dispersion de 0,05 mole de zinc en poudre (1,65 g) dans 20 cm<sup>3</sup> de solvant chloré  $CH_2Cl_2$  [ou  $CHCl_3$  ou  $CH_2Cl-CH_2Cl$ ] l'ensemble est porté à reflux jusqu'à consommation totale de zinc.

Le milieu réactionnel est alors traité par une solution aqueuse à 10% de HCl. Il apparait trois phases dont deux phases organiques superposées. La phase la plus dense est du  $C_8F_{18}$ , l'autre phase organique est récupérée et distillée au moyen d'une colonne Nester et Faust à bande tournante de téflon.

Il est obtenu 5,6 g de produit (fraction 5) identifié comme étant  $C_4F_9CCl_3$  (Rdt. 33,2%).

$C_4F_9CCl_3$  : Eb<sub>760</sub> 123°C

-CPV : OV210-80°C

Etalonnage :  $C_4F_9CCl_3$  (3'20");  $C_8F_{18}$  (2'20") ;  $C_2Cl_6$  (8').

Produit obtenu :  $C_4F_9CCl_3$  99,0% ;  $C_2Cl_6$  0,8%.

-RMN :  $^{19}F$  signaux :  $\delta_{ppm}$  : -85,3 ( $CF_2$ ) ; -110,05 ( $CF_2CCl_3$ ) ;  
-117,15 et -126,85 (autres  $CF_2$ ).

-Masse : Empreinte isotopique : [ $C_4F_9CCl_2$ ]<sup>+</sup>

M = 301 : 100% ; 302 : 5,6% ; 303 : 65,4% ; 304 : 3,6% ;

305 : 10,7% ; 306 : 0,6%

Conforme à la distribution théorique ( $\pm 0,1\%$ ).

### $C_6F_{13}CCl_3$

Le mode opératoire est identique au précédent. Il est utilisé 0,05 mole de  $C_6F_{13}I$  (11,15 g) 0,05 mole de  $CCl_4$  (3,6 g) [ou de  $CCl_3Br$  (4,9 g) et 0,05 moles d'acide propionique (1,75 g). Après réaction à reflux, le milieu réactionnel est traité par HCl dilué ; une phase organique décante, elle présente en suspension des cristaux de  $C_{12}F_{26}$  qui sont récupérés par filtration. La phase organique est ensuite distillée au moyen d'une colonne Nester et Faust à bande tournante de téflon. Il est ainsi obtenu 11,19 g de produit (fraction 5) identifié comme étant  $C_6F_{13}CCl_3$ . Rdt. 51,4%.

$C_6F_{13}CCl_3$  : Eb<sub>760</sub> : 161°C.

-CPV : OV210 - 110°C

Etalonnage :  $C_6F_{13}CCl_3$  (3'30"),  $C_{12}F_{26}$  (2'10") ;  $C_2Cl_6$  (6')

Produit obtenu :  $C_6F_{13}$  99,9%.

-RMN  $^{19}F$  : signaux :  $\delta_{ppm}$  : -84,96 ( $CF_3$ ) ; -109,95 ( $CF_2CCl_3$ ) ;  
116,25 ; -122,60 ; -123,35 et -127,05 (autres  $CF_2$ )

-Masse Empreinte isotopique : [ $C_6F_{13}CCl_2$ ]<sup>+</sup>

M : 401 : 100% ; 402 : 7,8% ; 403 : 65,5% ;

404 : 5,1% ; 405 : 10,8% ; 406 : 0,8%

Conforme à la distribution théorique ( $\pm 0,1\%$ ).

C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>CCl<sub>3</sub>

Le mode opératoire est identique aux précédents. Il est utilisé 0,05 mole de C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>I (27,3 g) ; 0,05 mole de CCl<sub>4</sub> (3,6 g) [ou de CCl<sub>3</sub>Br (4,9 g)] et 0,05 mole d'acide propionique (1,75 g).

Après réaction à reflux, le milieu réactionnel est traité par HCl dilué. La phase organique récupérée par décantation présente une suspension solide qui est extraite par filtration (cette partie solide est constituée exclusivement de C<sub>16</sub>F<sub>34</sub>).

La phase organique est ensuite distillée au moyen d'une colonne Nester et Faust à bande tournante de téflon.

Il est ainsi obtenu en fin de distillation 7,9 g de produit identifié comme étant C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>CCl<sub>3</sub>. (Rdt. 29,5%).

C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>CCl<sub>3</sub> Eb<sub>760</sub> : 198°C.

-CPV : OV210 - 110°C

Etalonnage : C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>CCl<sub>3</sub> (4'10") ; C<sub>16</sub>F<sub>34</sub> (5') ; C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> (6')

Produit obtenu : C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>CCl<sub>3</sub> 99% C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> 0,8% C<sub>16</sub>F<sub>34</sub> 0,1%

-RMN : <sup>19</sup>F signaux δ<sub>ppm</sub> : -83,6 (CF<sub>3</sub>) ; -109,7 (CF<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>) ;

-116,0 ; -122,2 ; -122,5 ; -123,3 et -126,8 (autres CF<sub>2</sub>)

-Masse : Empreinte isotopique : [C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>CCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

M : 501 : 100% ; 502 : 10,1% ; 503 : 65,7% ;

504 : 6,6% ; 505 : 10,9% ; 506 : 1,1% ; 507 : 0,1%

Conforme à la distribution théorique (±0,1%).

## CONCLUSION

Nous avons pu préparer dans des conditions relativement douces des trichlorométhylperfluoroalcanes et montrer par la même occasion, l'influence de la nature du solvant, objet de nos préoccupations au laboratoire, dans les réactions mettant en jeu des molécules perhalogénées.

## REMERCIEMENTS

Nous remercions par l'intermédiaire de M. Demay et Lantz la Société Atochem.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 a) A.F. Benning et J.D. Park, US Pat. 2 396 078 (1946).  
b) L.G. Anello, R.E. Eibeck et M.A. Robinson, US Pat. 4 340 548 (1982),  
4 411 843 (1983).  
c) I. Hemer, J. Havlicek et V. Dedek, J. Fluorine Chem., **34** (1986) 241.
- 2 a) R.W. Lang, Helv. Chim. Acta., **69** (1986) 881.  
b) M. Fujita, T. Himaya, Tetrahedron Lett., **27** (1986) 3655.
- 3 Daikin Kogyo Co Ltd Jpn Kokai Tokkio Koho Jap. Pat. 59 118 751 (1984).
- 4 a) B. Boutevin, M. Maliszewicz et Y. Pietrasanta, Makromol. Chem., **183**  
(1982) 2333.  
b) B. Boutevin, W.J. Deiss, M. Maliszewicz et Y. Pietrasanta, US Pat.  
4 554 373 (1985).
- 5 a) T. Hiyama, M. Fujita, Eur. Pat. Appl Ep 217 342 (1987). b) P.D.  
Bentley, R. Cheetham, R.K. Huff, R. Pascoe et J.D. Sayle, Pestic Sci., **11**  
(1980) 156.  
c) R.K. Huff, Ger offen. 2 802 962 (1978).
- 6 A.L. Henne et E.G. Weist, J. Am. Chem. Soc., **62** (1940) 2051.
- 7 G.V.D Tiers, H.A. Brown et T.S. Reid, J. Am. Chem. Soc., **75** (1953) 5978.
- 8 G.V.D Tiers, J. Am. Chem. Soc., **77** (1955) 6703.
- 9 K.C. Eapen, K.J. Eisentraut, M.T. Ryan et C. Tamborski, J. Fluorine  
Chem., **31** (1986) 405.
- 10 H. Blancou et A. Commeyras, J. Fluorine Chem., **20**, (1982) 255.