

Synthèse des α,ω -dichlorures d'acide à chaînes chlorofluorées par hydrolyse des α,ω -bis trichlorométhyles correspondants

B. Boutevin, L. Ranjalahy Rasoloarijao et A. Rousseau

URA D11930, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8, rue Ecole Normale, 34053 Montpellier-Cédex 1 (France)

(Reçu le 2 juillet 1991; accepté le 22 octobre 1991)

Abstract

This paper describes the transformation of α,ω -bis(trichloromethyl) compounds into perhalogenated diacid chlorides. The general formulae of the starting products are $\text{CCl}_3-(\text{CF}_2-\text{CFCl})_x-\text{CF}_2-\text{CCl}_3$ (**I, x**) with $x=0, 1, 2$ and $\text{CCl}_3-\text{CF}_2-\text{CCl}_2-\text{CF}_2-\text{CCl}_3$ (**II**). Hydrolysis, by oleum, of compounds (**I, 0**) and (**I, 2**) leads to the corresponding diacid chlorides. Hydrolysis of (**I, 1**) and (**II**) however yields perhalogenated cyclic, six-membered stable acid anhydrides. In the second part of this work, several methods are compared for synthesizing diacid chlorides from diacids or cyclic anhydrides prepared by the hydrolysis of (**I, 1**) and (**II**).

We have found that of these the most interesting is the reaction between a perhalogenated diacid with 1,4-bis(trichloromethyl)benzene. The perhalogenated diacid chlorides are prepared with a minimum yield of 50%.

Résumé

Dans ce mémoire, nous décrivons la modification chimique des α,ω -bis(trichlorométhyles) à chaînes chlorofluorées de formules $\text{CCl}_3-(\text{CF}_2-\text{CFCl})_x-\text{CF}_2-\text{CCl}_3$ (**I, x**); $x=0, 1$ et 2 , et $\text{CCl}_3-\text{CF}_2-\text{CCl}_2-\text{CF}_2-\text{CCl}_3$ (**II**). L'hydrolyse directe par l'oléum des composés (**I, 0**) et (**I, 2**) conduit aux dichlorures d'acide correspondants, sans passer par l'intermédiaire des diacides comme cela était connu jusqu'à ce jour. Par contre, pour les composés (**I, 1**) et (**II**), on obtient les anhydrides d'acide car ces produits conduisent à des cycles à six éléments stables. Dans une seconde partie nous avons comparé diverses méthodes pour préparer, à partir des diacides ou anhydrides [dérivés des composés (**I, 1**) et (**II**)], les dichlorures d'acide correspondants.

La meilleure méthode que nous avons déterminée est la réaction des diacides avec le bis(trichlorométhyl)-1,4-benzène.

Introduction

La transformation chimique des oligomères chlorofluorés a été étudiée par de nombreux auteurs. Les réactions les plus classiques sont l'oxydation permanganique des doubles liaisons obtenues par des réactions de déhalogénéation [1–5] et la transformation chimique des groupements iodés [6–8].

Par ailleurs, les travaux de Barnhart, Paleta et Posta [9–19] montrent que l'hydrolyse à l'oléum est fondamentale pour la transformation chimique des groupements perhalogénés. C'est une méthode générale qui permet, selon les conditions expérimentales, d'hydrolyser les groupements suivants classés dans l'ordre de réactivité décroissante, CCl_2Br , CFCIBr , CCl_3 , CFCl_2 , CF_2Cl et CF_2I [13].

Nous nous sommes intéressés à l'hydrolyse des groupements trichlorométhyles des dérivés des télomères CTFE/CCl_4 [20–22] et à la synthèse des dichlorures d'acide de ces divers composés car les α,ω -dichlorures d'acide sont des intermédiaires de synthèse très intéressants en polycondensation.

Partie expérimentale

Appareillage

Les analyses par chromatographie en phase vapeur couplée avec la spectrométrie de masse (CPV/SM) ont été effectuées sur un appareillage Hewlett Packard. Le chromatographe de type 5890A, est équipé d'une colonne capillaire de silice ($25\text{ m} \times 0,23\text{ mm}$) greffée de polyméthylsiloxane (DBPI), le débit du gaz vecteur (hélium) étant de 1 ml min^{-1} . Dans toutes les analyses, la température du four a été programmée avec un palier de 2 min à $50\text{ }^\circ\text{C}$, puis un gradient de température de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ de $50\text{ }^\circ\text{C}$ à $250\text{ }^\circ\text{C}$. Le détecteur de masse, de type 5970A, opère à une énergie d'ionisation de 70 eV.

Les spectres de masse en mode FAB ou IE ont été réalisés avec un appareil JEOL-JNS-DX300.

Les spectres de RMN du proton et du fluor ont été obtenus avec des appareils Bruker WP60CW et AC250 en utilisant le TMS et le CFCl_3 comme références internes. La multiplicité des signaux est indiquée par des lettres minuscules: s(singulet), d(doublet), t(triplet), q(quadruplet). Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm et sont comptés positivement à champ magnétique croissant dans le cas du fluor.

Les spectres de RMN du ^{13}C ont été enregistrés sur des appareils Bruker WP80 et Bruker AC250, avec comme référence le TMS.

Les spectres infrarouges ont été déterminés avec un appareil Perkin-Elmer 398 et la position des bandes d'absorption caractéristiques donnée en cm^{-1} .

Les points de fusion ont été déterminés avec un appareil Perkin-Elmer DSC4 calibré sur l'indium avec un gradient de température de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Produits

Synthèse du pentachloro-1,1-1,3,3-perfluoropropane (1)

Dans un réacteur en acier vitrifié, muni d'un système d'agitation à vitesse variable, d'un dispositif de chauffage par circulation d'huile et d'une vanne pour l'introduction du gaz, mettre 3,081 kg (20 mol) de tétrachlorure de carbone, un litre d'acétonitrile et 27,07 g (0,2 mol) de chlorure cuivrique.

Après fermeture du réacteur, introduire 1,78 kg (15 mol) de chlorotrifluoroéthylène puis agiter le mélange 15 h à 127 °C.

Après retour à la température ambiante, évaporer les solvants à froid. Laver le résidu deux fois à l'acide chlorhydrique 1 N et trois fois à l'eau. Récupérer l'huile passée dans la phase aqueuse avec de l'éther que l'on joindra à la phase organique. Sécher. Chasser les solvants par distillation à pression atmosphérique puis distiller à la trompe à eau. Eb. (26 mbar) = 50–52 °C; Rendement = 95%. Spectre de RMN ^{19}F (CDCl_3): t à 63 ppm, $J = 9$ Hz (1F); d à 102,2 ppm (2F).

Synthèse de l'hexachloro-1,1,3,3,5,5-perfluoropentane (2)

Dans le même réacteur que ci-dessus, mettre 2,705 kg (10 mol) de télomère $\text{CFCl}_2\text{—CF}_2\text{—CCl}_3$ et 13,5 g (0,1 mol) de chlorure cuivrique en solution dans un litre d'acétonitrile. Fermer le réacteur et introduire 1,165 kg (10 mol) de chlorotrifluoroéthylène. Chauffer le mélange à 140 °C pendant 48 h sous agitation. Traiter comme auparavant. Distiller. Eb. (26 mbar) = 90 °C; Rendement = 60%. Spectre de RMN ^{19}F (CDCl_3): m centré à 64,3 ppm (2F); m centré à 101 ppm (4F). Spectre de masse (IE): $M\text{—Cl}^+$: 349(4), 351(5), 353(6), 355(4), 357(2,5); $M\text{—Cl}^+\text{—FCl}$: 295(7,5), 297(11), 299(5), 301(2,5); $\text{CCl}_2\text{F—CF}_2\text{—CCl}_2^+$: 233(60), 235(67), 237(40), 239(15); CFCl_2^+ : 101(100), 103(68), 105(18).

Synthèse du difluoro-2,2-perchloropropane (3)

Porter graduellement à reflux un mélange de 213 g de télomère **1** (CTFE/ CCl_4), 105 g (1 équiv) de chlorure d'aluminium et 500 ml de tétrachlorure de carbone contenu dans un ballon de deux litres surmonté d'un réfrigérant efficace. Eviter l'emballement de la réaction. Au bout d'une heure, la CPV montre la disparition du substrat de départ. Après retour à la température ambiante, filtrer sur de la silice le mélange. Chasser le solvant. Distiller à la trompe à eau. Eb. (26 mbar) = 95 °C; Rendement = 73%. Spectre de RMN ^{19}F (CDCl_3): s à 97,5 ppm.

Synthèse de l'heptachloro-1,1,1,3,5,5,5-perfluoropentane (5)

Porter graduellement à reflux un mélange de 265 g (0,793 mol) du télomère $n=2$ (CTFE/ CCl_4), 105 g (1 équiv) de chlorure d'aluminium et 500 ml de tétrachlorure de carbone contenu dans un ballon de deux litres surmonté d'un réfrigérant efficace. Eviter l'emballement de la réaction. Au bout d'une heure, le substrat de départ disparaît (CPV).

Après retour à la température ambiante, filtrer sur de la silice le chlorure d'aluminium. Chasser le solvant et distiller à la pompe à palettes en arrêtant la circulation d'eau dans le réfrigérant du montage de distillation. Eb. (0,6 mbar) = 70 °C; F = 40 °C; Rendement = 95%. Spectre de RMN ^{19}F (CDCl_3): m à 101,6 ppm (4F); m à 120,5 ppm (1F). Spectre de masse (IE): $\text{C}_3\text{F}_2\text{Cl}_3^+$: 179(6,7), 181(6,2), 183(2); $\text{CFCl}=\text{CFCFCI}^+$: 163(12,9), 165(8,6), 167(1,4); $\text{CCl}_2=\text{CF}_2^+$: 132(23,4), 134(14), 136(2,6); CCl_3^+ : 117(100), 119(95), 121(30), 123(3,5); CFCl_2^+ : 101(46), 103(28), 105(5,6).

Synthèse de l'octachloro-1,1,1,3,5,7,7,7-perfluoroheptane (7)

A partir du **6**, $n=3$ en utilisant un équivalent de chlorure d'aluminium dans le tétrachlorure de carbone. Eb. (0,1 mbar) = 100 °C; Rendement = 92%; F = 80 °C. Spectre de RMN ^{19}F (CDCl_3): m à 103,5 ppm (6F); m à 129 ppm (2F).

Synthèse du tétrafluoro-2,2,4,4-perchloropentane (8)


Le mode opératoire est le même que pour la synthèse du pentafluoro-2,2,3,4,4-perchloropentane (**5**), le substrat étant l'hexafluoro-1,2,2,4,4,5-perchloropentane (**2**) et en utilisant deux équivalents de chlorure d'aluminium. Eb. (0,3 mbar) = 75 °C; F = 62 °C; Rendement = 82%. Spectres de RMN (CDCl_3): ^{19}F : s à 95,5 ppm; ^{13}C : m à 95,8 ppm, J^2 (C-F) = 37,3 Hz (CCl_3); quintuplet à 84,2 ppm, J^2 (C-F) = 31,6 Hz (CCl_2); t à 114,9 ppm, J^1 (C-F) = 283 Hz (CF_2).

Synthèse du chlorure de difluoro-2,2-perchloropropanoyle (9)

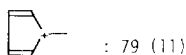
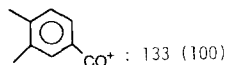
Agiter une heure à 140 °C un mélange de 175 g d'oléum à 20%, 100 g (0,35 mol) de difluoro-2,2-perchloropropane (**3**) et environ 1 g d'oxyde mercurique. Distiller. Eb. = 123 °C; Rendement = 65%. Spectres de RMN (CDCl_3): ^{19}F : s à 117,5 ppm; ^{13}C : t à 162, 8 ppm, J^2 (C-F) = 40,3 Hz (CO); t à 110,4 ppm, J^1 (C-F) = 274 Hz (CF_2); t à 92,0 ppm, J^2 (C-F) = 33 Hz (CCl_3).

Estérfication de 9 par l'éthanol: obtention de $\text{CCl}_3\text{CF}_2\text{CO}_2\text{Et}$ (10)

Ajouter goutte à goutte 23 g (0,1 mol) de 30–100 ml d'éthanol anhydre, puis porter une heure à reflux. Chasser l'éthanol et distiller à la trompe à eau. Eb. (26 mbar) = 63 °C; Rendement = 68%. Spectres de RMN (CDCl_3): ^1H : t à 1,37 ppm, $J = 7,5$ Hz (3H); q à 4,42 ppm, (2H); ^{19}F : s à 107,9 ppm; ^{13}C : t à 158,7 ppm, $J(\text{C-F}) = 31,3$ Hz (CO); t à 110,4 ppm, $J(\text{C-F}) = 269$ Hz (CF_2); t à 93,2 ppm, $J(\text{C-F}) = 34$ Hz (CCl_3); s à 64,2 ppm (CH_2); s à 13,4 ppm (CH_3). Spectre IR: $\nu(\text{C=O}) = 1780 \text{ cm}^{-1}$ (bande forte). Spectre de masse (IE): $\text{CCl}_3\text{-CF}_2\text{-CO}^+$: 195(1,3), 197(1,2), 199(0,4); $\text{CCl}_3\text{-CF}_2$: 132(100), 134(61,6), 136(10,8); CCl_3 : 117(21,8), 119 (20,3), 121(6,7), 123(1,1).

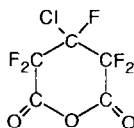
Acylation de l'orthoxylyène par 9: obtention de $\text{CCl}_3\text{CF}_2\text{CO}$  (11)

Eb. (0,25 mbar) = 92 °C; Rendement = 69%. Spectres de RMN (CDCl_3): ^1H : s à 2,25 ppm (2 CH_3); m à 7–8 ppm (3H, aromatiques); ^{19}F : s à 101,5 ppm. Spectre IR: $\nu(\text{C=O}) = 1710 \text{ cm}^{-1}$ (bande forte). Spectre de masse (IE): M^+ : 300 (0,5), 302(0,5), 304(0,2).



Synthèse du chlorure de difluoromalonyle (12)

Agiter 8 h à 140 °C, 200 g (0,67 mol) de difluoro-2,2-perchloropropane (3), 160 ml d'oléum à 30% et environ 1 g d'oxyde mercurique. Piéger le gaz sortant du réfrigérant dans un ballon à double enveloppe surmonté d'un réfrigérant, tous les deux refroidis à -35 °C. Distiller le condensat. Eb. = 68 °C; Rendement = 45%. Spectres de RMN (CDCl₃): ¹⁹F: s à 102,5 ppm; ¹³C: t à 107,04 ppm, *J*¹(C-F) = 274,1 Hz; t à 162,6 ppm, *J*²(C-F) = 37,3 Hz. Spectre de masse (IE): *M*-Cl⁺: 141, 143; *M*-COCl⁺: 112, 115; CF₂Cl⁺: 85, 87; COCl⁺: 63, 65.



Action de l'oléum sur 5: obtention de

(13)

Chauffer 15 h à 150 °C, 246 g (0,7 mol) de pentafluoro-2,2,3,4,4-perchloropentane (5), 200 ml d'oléum à 20% et environ 1 g d'oxyde mercurique. Distiller. Eb. = 103 °C; Rendement = 93%. Analyses élémentaires: Calc.: %C: 25,1; %Cl: 14,9; %F: 39,8. Tr.: %C: 22,8; %Cl: 17,5; %F: 36,3. Spectre de RMN ¹⁹F (CDCl₃): partie AA'BB' centrée à 112,5 ppm (4F); partie X centrée à 141 ppm (1F).

Synthèse du diacide CFCl(CF₂CO₂H)₂ (14)

A un mélange fortement agité de 100 ml d'eau et 300 ml d'éther refroidi par un bain de glace, ajouter goutte à goutte 64 g d'anhydride 13. Continuer l'agitation 15 min après l'addition.

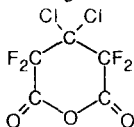
Décanter la phase étherée et extraire la phase aqueuse trois fois à l'éther. Réunir les phases organiques. Sécher. Evaporer. Distiller à la pompe à palettes en arrêtant la circulation d'eau dans le réfrigérant du montage de distillation. Eb. (0,2 mbar) = 108 °C; F = 80 °C; Rendement = 96%. Spectres de RMN (CD₃COCD₃): ¹⁹F: m à 111,5 ppm (4F); m à 133,7 ppm (1F); ¹³C: t à 161,3 ppm, *J*²(C-F) = 29,7 Hz (CO); t dédoublé à 109,7 ppm (CF₂), *J*¹(C-F) = 266 Hz, *J*²(C-F) = 29 Hz; quintuplet dédoublé à 103,5 ppm (CFCl), *J*¹(C-F) = 266 Hz, *J*²(C-F) = 30,9 Hz.

Action de l'anhydride phosphorique sur l'acide chloro-3-perfluoroglutarique

A une solution de 20 g (75 mmol) d'acide chloro-3-perfluoroglutarique dans 35 ml de mésitylène, ajouter 6,2 g (50 mmol) d'anhydride phosphorique et agiter 20 h à 120 °C. Distiller. Rendement = 45% en anhydride chloro-3-perfluoroglutarique.

Hydrolyse du tétrafluoro-2,2,4,4-perchloropentane (8) par l'oléum:

obtention de



(15)

Le mode opératoire est le même que pour la synthèse de l'anhydride (13). Eb. = 108 °C; Rendement = 75%. Spectres de RMN (CDCl₃): ¹⁹F: s à

107,5 ppm; ^{13}C : m à 151,9 ppm, $J^2(\text{C}-\text{F})=32,9$ Hz (CO); t à 107,4 ppm, $J^1(\text{C}-\text{F})=268$ Hz (CF_2); quintuplet à 78,5 ppm, $J^2(\text{C}-\text{F})=24,9$ Hz (CCl_2).

Synthèse du dichlorure d'acide $\text{CF}_2(\text{CFClCF}_2\text{COCl})_2$ (17)

Agiter 20 h à 150 °C, 200 g (0,384 mol) de **7** et 200 mg d'oléum à 20% en présence d'environ 1 g d'oxyde mercurique.

Refroidir le mélange et le verser avec précaution sur de la glace pilée. Extraire à l'éther. Sécher. Evaporer.

Traiter ce produit brut par un large excès de chlorure de thionyle (110 ml) à reflux pendant 4 h. Chasser le chlorure de thionyle et distiller sous vide. Eb. (0,25 mbar)=35 °C; Rendement=55%. Spectre de masse: $^+\text{CF}_2(\text{CFCl}-\text{CF}_2)_2\text{COCl}$: 345(0,18), 347(0,26), 349(0,08); $\text{CF}_2(\text{CFCl}-\text{CF}_2)_2\text{CO}^+$: 310(0,70), 312(0,44), 314(0,09); $^+\text{CF}_2\text{CFClCF}_2\text{COCl}$: 229(0,64), 231(0,47), 233(0,12); $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CF}_2-\text{CFCl}^+$: 201(21,1), 203(13,9), 205(0,27); $^+\text{CFCl}-\text{CF}=\text{CFCl}$: 163(2,5), 165(1,6), 167(0,4); $^+\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$: 135(19,7), 137(6,9); CF_2CFCl^+ : 116(18,9), 118(6,3); CF_2Cl^+ : 85(38), 87(6,3); COCl^+ : 63(100), 65(33).

*Synthèse du dichlorure d'acide **18** à partir de l'anhydride **13***

Agiter 20 h à 140 °C, 23,8 g (0,1 mol) d'anhydride **13** et 20,8 g (0,1 mol) de pentachlorure de phosphore.

La RMN du fluor montre que tout l'anhydride est transformé en dichlorure d'acide mais la séparation de ce dernier de l'oxychlorure de phosphore par distillation est impossible.

*Action du chlorure de benzoyle sur le diacide **14***

Agiter 6 h à 120 °C une solution de 15 g de **14** dans 30 ml de chlorure de benzoyle (ou 15 ml de chlorure de thionyle). Distiller. Eb.=103 °C; Rendement=65–75% en anhydride **13**.

*Synthèse du chlorure de chloro-3-perfluoroglutaryle (**18**) à partir du diacide **14***

Mode opératoire I utilisant le chlorure de thionyle – Agiter fortement une heure à reflux un mélange de 11,8 g (46 mmol) de diacide **14**, 7,2 ml (0,1 mol) de chlorure de thionyle et 0,3 g de KCl. Distiller. Eb.=123 °C; Rendement=10 à 80%. Spectres de RMN (CDCl_3): ^{19}F : m à 107 ppm (4F); m à 133,7 ppm (1F); ^{13}C : quintuplet dédoublé à 102,8 ppm (CFCl), $J^1(\text{C}-\text{F})=269,4$ Hz, $J^2(\text{C}-\text{F})=30,8$ Hz; t dédoublé à 109,9 ppm (CF_2), $J^1(\text{C}-\text{F})=275$ Hz, $J^2(\text{C}-\text{F})=29,7$ Hz; t à 162,2 ppm, $J=38,5$ Hz (CO). Spectre de masse (IE): $M^+-\text{Cl}$:267(0,7); $M-\text{COCl}^+$: 229(13,7), 231(7,9), 233(1,4); $^+\text{CF}_2\text{CFClCF}_2\text{Cl}$: 201(20,4), 203(13,1), 205(2,6); $^+\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$: 131(82); $\text{CF}_2=\text{CFCl}^+$: 116(50), 118(16); CF_2Cl^+ : 85(67), 87(22); COCl^+ : 63(100), 65(35).

Mode opératoire II utilisant le bis(trichlorométhyl)-1,4-benzène – Agiter 4 h à 140 °C le mélange formé de 62,6 g (0,2 mol) de bis(trichlorométhyl)-

1,4-benzène et de 51,2 g de diacide **14**. Distiller. Rendement = 55% en dichlorure d'acide **18**.

Synthèse de l'acide dichloro-3,3-perfluoroglutarique

$\text{CCl}_2(\text{CF}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ (**19**)

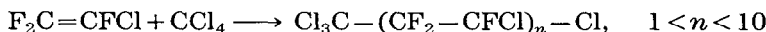
Le mode opératoire est le même que pour l'obtention du diacide **14**. Eb. (0,3 mbar) = 125 °C; F = 86 °C; Rendement = 89%. Spectres de RMN (CD_3COCD_3): ^1H : s à 12,8 ppm; ^{19}F : s à 107,5 ppm.

Synthèse du chlorure de dichloro-3,3-perfluoroglutaryle (**20**)

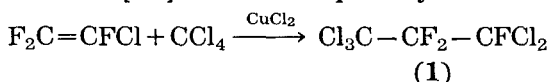
Le mode opératoire est le même que pour la synthèse de **18** en utilisant le diacide **19** et le bis(trichlorométhyl)-1,4-benzène. Eb. = 128 °C; Rendement = 60%. Spectre de RMN ^{19}F (CDCl_3): s à 111,5 ppm. Spectre de masse (IE): $M^+ - \text{Cl}$: 308(0,9), 310(1), 312(0,6); $M - \text{COCl}$: 280(18), 282(14,2), 284(5,1); $\text{CF}_2 = \text{CFCl} - \text{CF}_2^+$: 147(62), 149(23,7); $\text{CF}_2 = \text{CCl}_2^+$: 132(62), 134(36,6), 136(0,7); COCl^+ : 63(100), 65(36).

Résultats et discussion

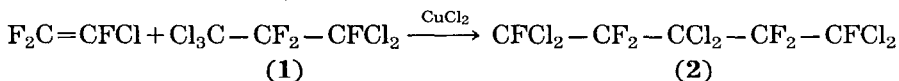
Généralement, la télomérisation du chlorotrifluoroéthylène par le tétrachlorure de carbone conduit à un mélange:



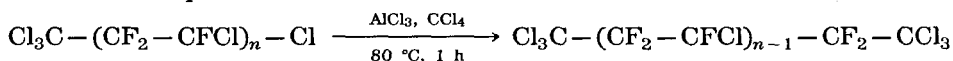
Lorsque la réaction est catalysée par le chlorure cuivrique, Boutevin et Hervaud [23] ont montré qu'on synthétise sélectivement le monoadduit $n = 1$.

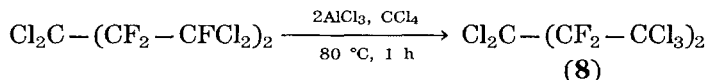


Dans les mêmes conditions, la télomérisation du monoadduit **1** avec le chlorotrifluoroéthylène, conduit uniquement au produit **2** [23], trivialement appelé le faux $n = 2$ (CTFE/ CCl_4).



Comme le groupement CFCl_2 est plus difficile à hydrolyser que CCl_3 , les télomères sont d'abord transformés en composés α,ω -bis(trichlorométhylés) [12, 20, 21, 24]. La réaction est effectuée avec une quantité stoechiométrique de chlorure d'aluminium à reflux du tétrachlorure de carbone.



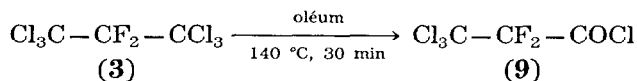


L'hydrolyse par l'oléum des composés **3**, **5**, **7** et **8** est ensuite réalisée à 140 °C en présence d'une quantité catalytique d'oxyde de mercure.

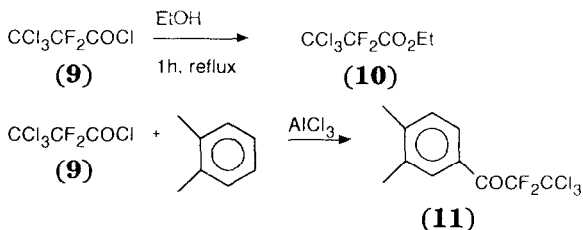
Hydrolyse du difluoro-2,2-hexachloropropane

Une seule méthode de synthèse du chlorure de difluoromalonyl [25a] a été publiée à partir de l'oxydation de polyfluorocyclohexène et par traitement du mélange résultant à l'oxychlorure de phosphore. Nous décrivons ici une nouvelle méthode à partir de $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CF}_2-\text{CCl}_3$ et cette méthode est originale car elle ne part pas de l'acide difluoromalonique [25a].

Conformément à la littérature [12], après une demi-heure de réaction, on peut isoler, avec un rendement de 65% le chlorure de difluorotrichloropropanoyle (**9**) (Eb. = 123 °C).

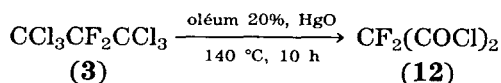


La structure **9** est confirmée en particulier, par dérivatisation.



Les analyses spectrales des composés **9**, **10** et **11** montrent sans ambiguïté la présence du groupement trichlorométhyle: (i) Pic à 117 avec l'amas isotopique caractéristique du trichlorométhyle en spectrométrie de masse; et (ii) triplet entre 92 et 93 ppm, $J^2(\text{C}-\text{F})=34$ Hz pour ce groupement CCl_3 en α du difluorométhylène en RMN du ^{13}C . Cependant, si l'on maintient 2 h la réaction à 140 °C, on observe une diminution de volume du milieu réactionnel. Le gaz sortant du réfrigérant refroidi à l'eau est piégé dans un ballon à double enveloppe, muni d'un réfrigérant, tous les deux refroidis à -35 °C. Le liquide recueilli est distillé pour donner le chlorure de difluoromalonyl avec un rendement de 45%. Son point d'ébullition est de 67 °C, il concorde avec celui de la littérature [25a] et avec celui du monochlorure $\text{CFCl}_2-\text{CF}_2-\text{COCl}$ [25b] qui est de 85 °C.

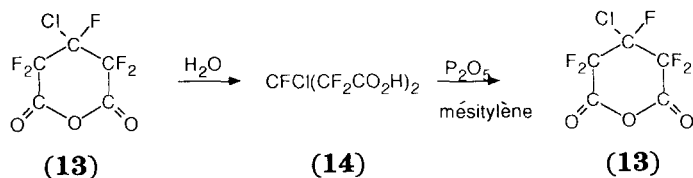
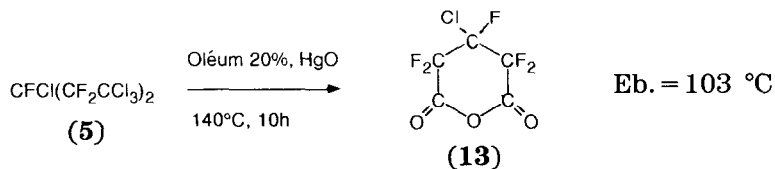
La réaction est la suivante:



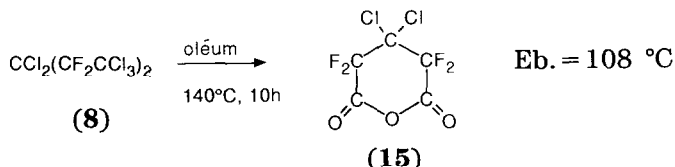
Hydrolyse des diadduits α,ω -bis(trichlorométhylés)

L'hydrolyse du pentafluoro-2,2,3,4,4-perchloropentane (5) 10 h à 140 °C donne par distillation directe du milieu réactionnel l'anhydride chloro-4-pentafluoroglutarique (13) avec un rendement de 93%.

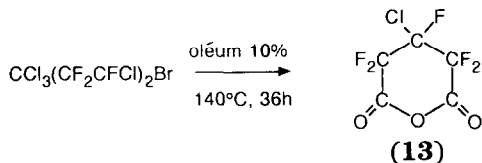
Cette structure 13 est confirmée par déshydratation de l'acide chloro-3-perfluoroglutarique (14) obtenu par hydrolyse de 13.



De la même façon, le traitement du tétrafluoro-2,2,4,4-perchloropentane (8) à l'oléum aboutit à l'anhydride dichloro-4,4-perfluoroglutarique (15) avec un rendement de 75%.

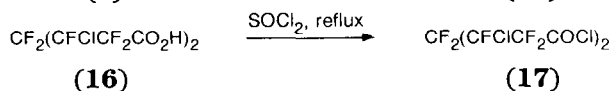
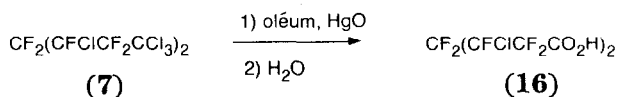


Ces travaux concordent avec celui de Barnhart et Wade [26].



Hydrolyse de l'octachloro-1,1,1,3,5,7,7,7-perfluoroheptane

Le traitement du milieu réactionnel après hydrolyse par l'oléum est différent. En effet, une distillation directe entraînerait le mélange $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_3$. Ainsi pour connaître la nature du composé issu de la réaction, est-on obligé de faire réagir le chlorure de thionyle sur le diacide 16. Partant du composé 7, le rendement en chlorure d'acide est de 55%.

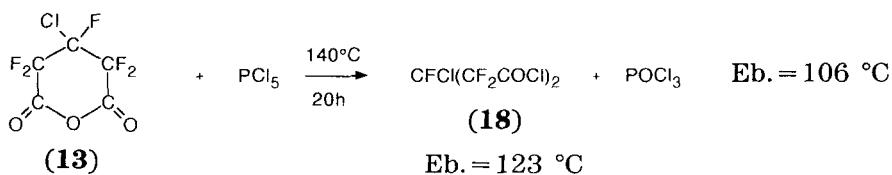


Ici donc, même si l'on n'a pu infirmer la présence de l'anhydride à huit chaînons lors de l'hydrolyse par l'oléum, ce fait est fortement improbable. De plus, contrairement aux acides perhalogénoglutariques, la réaction d'échange avec le chlorure de thionyle n'entraîne pas une cyclisation. Nous en déduisons que l'hydrolyse du composé **7** à l'oléum conduit au chlorure d'acide **17**.

Le Tableau 1 résume les résultats de l'hydrolyse par l'oléum des dérivés α,ω -bis(trichlorométhylés) des télomères CTFE/CCl₄.

Synthèse des dichlorures de perhalogénoglutaryle

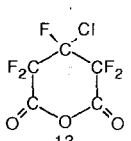
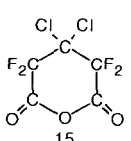
Le pentachlorure de phosphore transforme quantitativement l'anhydride **13** en chlorure d'acide [27], comme le montre la RMN du fluor sur le brut réactionnel. Cependant, la faible différence des points d'ébullition entre l'oxychlorure de phosphore et le chlorure d'acide **18** rend la séparation très délicate.



L'action du chlorure de thionyle ou du chlorure de benzoyle sur les acides perhalogénoglutariques **14** et **19** régénèrent les anhydrides.

TABLEAU 1

Résultats de l'hydrolyse des dérivés α,ω -bis(trichlorométhylés) issus des télomères CTFE/CCl₄

	Substrat	Produit	Eb en °C (760mmHg)	Rendement (en %)
n=1	CCl ₃ CF ₂ CCl ₃ 3	CCl ₃ CF ₂ COCl 9	123	65
		CF ₂ (COCl) ₂ 12	68	45
n=2	CFCl(CF ₂ CCl ₃) ₂ 5	 13	103	93
	CCl ₂ (CF ₂ CCl ₃) ₂ 8	 15	108	75
n=3	CF ₂ (CFClCF ₂ CCl ₃) ₂ 7	CF ₂ (CFClCF ₂ COCl) ₂ 17	35 (0,25mbar)	55

avec les chaînes contenant cinq carbones. A partir de ces composés, nous avons trouvé une méthode de synthèse des dichlorures par l'action du bis(trichlorométhyl)-1,4-benzène. Cette méthode est la meilleure de toutes celles testées: SOCl_2 (catalysé par KCl), PCl_5 , PhCOCl etc..

Remerciements

Nous remercions le Centre d'Etude des Matériaux Organiques pour Technologie Avancée (CEMOTA) B.P. 3, Vernaison, pour son aide financière à cette étude.

Références

- 1 R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, (1955) 4291.
- 2 D. E. M. Evans et J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc.*, (1954) 3779.
- 3 E. J. P. Fear, J. Thrower et J. Veitch, *J. Appl. Chem.*, 5 (1955) 589.
- 4 I. L. Knunyants, V. V. Shoshkina et Li Chih-Yuan, *Proc. Acad. Sci. USSR.*, 129 (1959) 971.
- 5 R. N. Haszeldine, *Nature (London)*, 167 (1951) 139.
- 6 R. N. Haszeldine et W. C. Francis, *J. Chem. Soc.*, (1955) 2151.
- 7 R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, (1950) 2789.
- 8 M. Hauptschein et M. Braid, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 2500.
- 9 W. S. Barnhart et R. H. Wade, *Chem. Abstr.*, 52 (1957) 2892f; *US Pat.* 2 806 865 (1957).
- 10 S. A. Mazalov et S. V. Sokolov, *Chem. Abstr.*, 65 (1966) 16 852a; *Zh. Obshch. Khim.*, 36 (1966) 1330.
- 11 O. Paleta et A. Posta, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 31 (1966) 3584.
- 12 O. Paleta et A. Posta, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 33 (1966) 2389.
- 13 O. Paleta et A. Posta, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 33 (1968) 2970.
- 14 D. C. England, R. V. Lindsey Jr. et L. R. Melby, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 6442.
- 15 Yu-Lin Tien, Wen-Te Lin et Wen-Chen Ko, *Chem. Abstr.*, 66 (1966) 29 310z; *K'o H ueh T'ung Pao*, 17 (1966) 513.
- 16 W. S. Barnhart et R. H. Wade, *Chem. Abstr.*, 52 (1957) 2893b; *US Pat.* 2 806 866 (1957).
- 17 W. S. Barnhart et R. H. Wade, *Chem. Abstr.*, 54 (1959) 2179h; *US Pat.* 2 904 567 (1959).
- 18 M. Hauptschein et C. L. Parris, *Chem. Abstr.*, 68 (1967) 12 495g; *US Pat.* 3 351 644 (1967).
- 19 M. Hauptschein et C. L. Parris, *Chem. Abstr.*, 61 (1963) 579b; *Fr. Pat.* 1 343 601 (1963).
- 20 B. Boutevin et Y. Pietrasanta, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 887.
- 21 B. Boutevin, J. Cals et Y. Pietrasanta, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 942.
- 22 B. Boutevin et Y. Pietrasanta, *Eur. Polym. J.*, 12 (1976) 231.
- 23 B. Boutevin et Y. Hervaud, *Brevet Européen* 0 183 590 (1985).
- 24 W. S. Barnhart et R. H. Wade, *US Pat.* 2 938 888 (1960).
- 25 (a) E. J. P. Fear, J. Thrower et J. Veitch, *J. Chem. Soc.*, (1956) 3199;
(b) B. Boutevin, Y. Pietrasanta, A. Rousseau et D. Bosc, *J. Fluorine Chem.*, 37 (1987) 151.
- 26 W. S. Barnhart et R. H. Wade, *US Pat.* 2 806 865 (1967).
- 27 E. Ott, *Org. Synth.*, II (1948) 528.
- 28 G. G. Rozantsev, G. I. Braz et A. Ya. Yakubovich, *Zh. Obshch. Khim.*, 34 (1964) 2974.
- 29 B. F. Malichenko et Z. S. Prikhod'ko, *Zh. Org. Khim.*, 5 (1969) 12, 2192.
- 30 B. F. Malichenko et Z. S. Prikhod'ko, *USSR Pat.* 216 690 (1968).