



Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl17>

Le Formamide, Un Substitut De L'Eau XVI⁽¹⁾: Reactions D'Echange Chlore-Fluor en Transfert De Phase Solide-Liquide

B. Escoula^a, I. Rico^a & A. Lattes^a

^a UA CNRS n° 470, Laboratoire des IMRCP, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31062, TOULOUSE, CEDEX, FRANCE

Version of record first published: 13 Dec 2006.

To cite this article: B. Escoula, I. Rico & A. Lattes (1988): Le Formamide, Un Substitut De L'Eau XVI⁽¹⁾: Reactions D'Echange Chlore-Fluor en Transfert De Phase Solide-Liquide, Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics, 161:1, 487-494

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268948808070273>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution,

reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

LE FORMAMIDE, UN SUBSTITUT DE L'EAU XVI⁽¹⁾: REACTIONS D'ECHANGE CHLORE-FLUOR EN TRANSFERT DE PHASE SOLIDE-LIQUIDE

B. ESCOULA, I. RICO, A. LATTES
 UA CNRS n° 470, Laboratoire des IMRCP, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne 31062 TOULOUSE CEDEX (FRANCE)

Abstract The chloride-fluoride exchange reaction, $\text{RCl} + \text{KF} \rightarrow \text{RF} + \text{KCl}$, catalysed by ammonium salts, was found to take place in the presence of formamide when this is used as a replacement for water. The experimental results and their dependence on RCl are discussed in this communication.

Les réactions de substitution nucléophile sont parmi les applications synthétiques les plus importantes de la catalyse par transfert de phase :

sels d'onium



Néanmoins, cette réaction ne donne généralement pas de bons résultats quand elle est appliquée à la fluoration ($\text{Y}^- \rightleftharpoons \text{F}^-$) (2). Très récemment, S. DERMEIK et Y. SASSON ont montré que les échanges chlore-fluor sont en fait très sensibles à la quantité d'eau présente dans le milieu (3).

Nos récents travaux ayant, par ailleurs, montré que le formamide peut remplacer l'eau dans l'étude de phénomènes d'autoassociation ou de solvation (1,4), nous nous sommes proposés dans ce travail de reprendre les travaux de S. DERMEIK et Y. SASSON (3) en présence de formamide.

Nous avons de plus, généralisé notre étude à des substrats différents comportant des noyaux aromatiques

$C_6H_5CH_2Cl$ et $C_6H_5CH_2CH_2Cl$.

Etude de la réaction $C_8H_{17}Cl + KF \longrightarrow C_8H_{17}F + KCl$ (3)

Résultats

Les résultats obtenus, à la fois en présence d'eau et de formamide, sont rassemblés dans le Tableau I(5).

C.T.P, 5 jours

Tableau I - $nC_8H_{17}Cl + KF \xrightarrow[\text{formamide}]{\text{eau ou}} nC_8H_{17}F + KCl$

KF/ $C_8H_{17}Cl$	KF/ H_2O (a) KF/ $HCONH_2$ (b)	Rendement en $C_8H_{17}F$ (%)
1,7	2,5 (a)	50,0
	2,5 (b)	69,6
1,3	1,2 (a)	21,5
	1,2 (b)	61,8

(N.B.) - Les rapports sont exprimés en mole/mole

Deux constatations peuvent être dégagées de l'examen de ce tableau :

- (i) - La réaction a lieu en présence de formamide qui joue donc le rôle de substitut de l'eau.
- (ii) - Au bout de cinq jours de réaction et à $120^\circ C$ (c'est-à-dire dans les conditions optimales obtenues pour l'eau (3)), le pourcentage en fluorure obtenu est toujours supérieur en présence de formamide, à celui trouvé dans le cas de l'eau.

Afin d'optimiser cet effet du formamide, nous avons réalisé deux études complémentaires :

- Une étude cinétique montre que la réaction est plus rapide dans le cas du formamide que dans le cas de l'eau (la réaction est complète au bout de 3 jours au lieu de 5 jours pour l'eau).

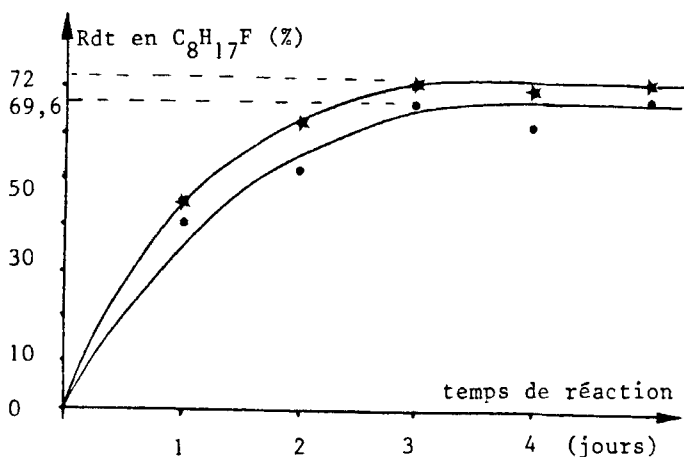


Figure 1 : Etude cinétique de la réaction de fluoration du chlorure de n octyle

(-●-●- : $KF/HCONH_2 = 2,5$; $KF/C_8H_{17}Cl = 1,7$)
 (★-★- : $KF/HCONH_2 = 4$; $KF/C_8H_{17}Cl = 1,7$)

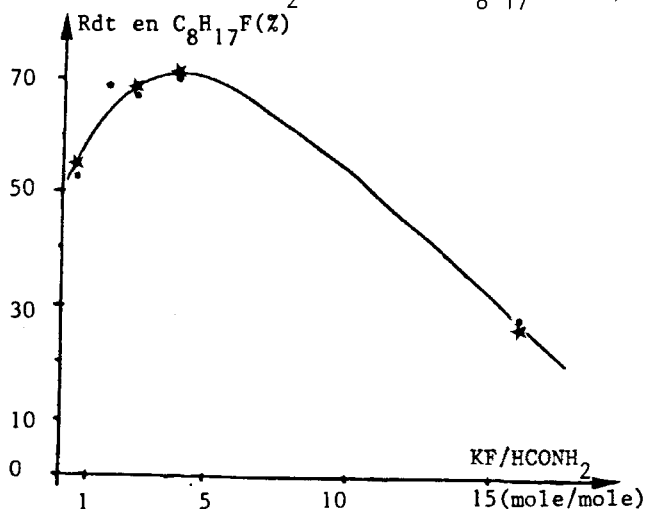


Figure 2 : Optimisation du rapport $KF/HCONH_2$ dans la réaction de fluoration du n-octyle

($KF/C_8H_{17}Cl = 1,7$; ★-★- : 5J de réaction ;
 -●-●- : 3J de réaction)

- En gardant le rapport $\text{KF}/\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Cl} \approx 1,7$ (rapport pour lequel nous avons obtenu le meilleur rendement en dérivé fluoré), nous avons fait varier le rapport KF/HCONH_2 (à 120°C après 3 jours ou 5 jours de réaction) afin de l'optimiser. Le meilleur rendement (72%) a été obtenu pour un rapport molaire de $\text{KF}/\text{HCONH}_2 \approx 4$.

Les résultats sont rassemblés dans les figures 1 et 2.

Discussion

Afin d'interpréter nos propres résultats, rappelons les conclusions de S. DERMEIK et Y. SASSON concernant l'effet de l'eau sur la fluoration (3) :

- (i) En absence d'eau, la réaction n'a pas lieu car l'ion fluorure ne peut être extrait dans la phase organique.
- (ii) La nécessité d'une quantité optimale d'eau pour l'achèvement de la réaction résulte principalement des phénomènes suivants :

- Quand une quantité importante d'eau est présente dans le milieu, KF et KCl sont tous deux solubilisés dans la phase aqueuse. L'ion chlorure est alors extrait sélectivement par l'agent de transfert de phase et la réaction de fluoration ne se fait pas.

- Par contre, quand une quantité limitée d'eau est présente dans le milieu, KCl très nettement moins soluble dans l'eau que KF (5 fois environ) précipite et ne peut alors être extrait par l'agent de transfert de phase ; seul le fluorure solubilisé dans l'eau est extrait et la réaction de fluoration a lieu.

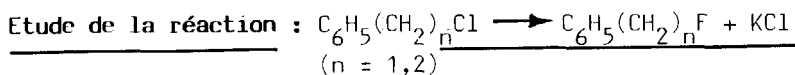
- L'extraction du fluorure est donc d'autant meilleure que KF est sec jusqu'à la limite de solubilité dans l'eau du fluorure de potassium. Au-dessous de cette limite, le précipité contient à la fois KF et KCl : la réaction de fluoration

devient moins efficace.

Dans le cas du formamide, cette interprétation fondée essentiellement sur la différence de solubilité entre KCl et KF subsiste. En effet, KF est aussi nettement plus soluble que KCl dans le formamide (2,5 fois environ). De plus, le formamide, solvantant préférentiellement les gros ions comme K^+ (1,6-7), l'ion fluorure est plus facilement extrait par l'agent de transfert de phase dans le formamide que dans l'eau. La cinétique de la réaction est donc plus rapide dans le formamide ; les rendements en produit fluoré sont aussi meilleurs.

Soulignons par ailleurs, que la présence d'eau dans le milieu réactionnel peut conduire à la formation de produits secondaires ($C_8H_{17}OH$, $C_6H_{13}-CH=CH_2$ et $C_8H_{17}-O-C_8H_{17}$). Ces dérivés, dans les conditions expérimentales décrites par Y. SASSON et coll, sont toujours présents en fin de réaction. Suivant les rapports de réactifs et la quantité d'eau utilisés, le pourcentage global des dérivés secondaires varie entre 10 et 30%. L'utilisation du formamide à la place de l'eau nous a permis, généralement, de réduire la formation de ces produits. Cependant, même en travaillant à l'abri de l'air (sous argon) (8), nous n'avons pu les éliminer totalement. En effet, le fluorure de potassium, toujours légèrement hydraté, entraîne l'hydrolyse du chlorure de départ. Nous avons, par ailleurs, détecté la présence d'un nouveau produit secondaire $C_8H_{17}-O-C \begin{smallmatrix} \diagup H \\ \parallel \\ O \end{smallmatrix}$, provenant de l'action du formiate d'ammonium (résultant de l'hydrolyse du formamide) sur le chlorure d'octyle.

Afin de généraliser notre étude, nous présentons dans un deuxième temps, les résultats obtenus avec $C_6H_5CH_2Cl$ et $C_6H_5CH_2CH_2Cl$.



Comme pour le chlorure de n-octyle, nous avons recherché l'optimisation du rapport KF/HCONH_2 . Afin de comparer cette étude à la précédente, nous avons aussi retenu le rapport $\text{KF}/\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{Cl} = 1,7$.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau II et la figure 3.

Tableau II - Rendements en produits formés (%)

($\text{KF}/\text{RCl} = 1,7$; $\text{KF}/\text{HCONH}_2 = 4$; 3j de réaction)

R =	R-Cl	R-F	ROH	ROCHO	ROR	R'-CH=CH ₂
C ₈ H ₁₇ (à titre comparatif)	7,2	72,3	8,0	3,7	4,3	4,5
C ₆ H ₅ -CH ₂	7,0	20,0	4,7	22,5	45,8	-
C ₆ H ₅ -CH ₂ CH ₂	8,6	29,6	9,9	11,0	2,2	38,7

L'examen du tableau II et de la figure 3, montre les limites de la méthode. En effet, la multiplicité des dérivés secondaires formés en quantités importantes conduit à une formation réduite en dérivés fluorés. De plus, elle rend difficile l'interprétation des résultats obtenus au cours de "l'optimisation" du rapport KF/HCONH_2 .

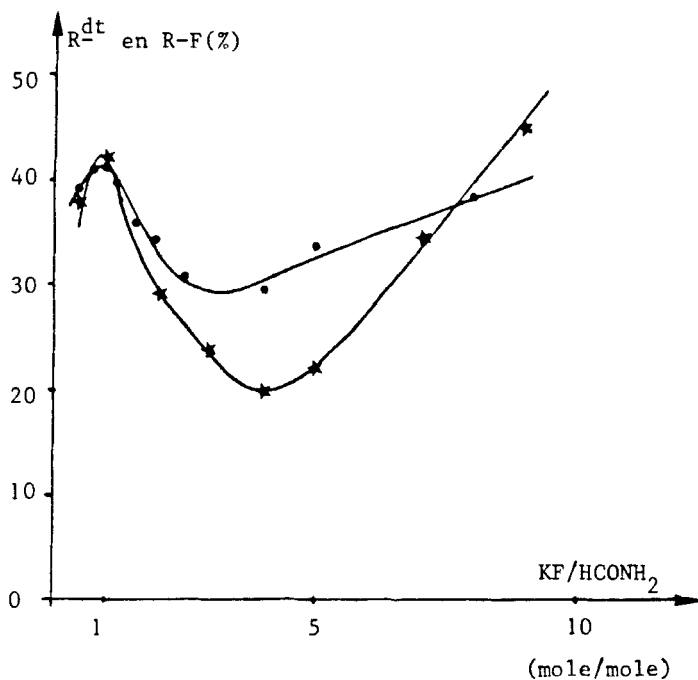


Figure 3 - Optimisation du rapport KF/HCONH_2 dans la réaction de fluoration de ${}^2\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$ ($\text{KF}/\text{RCI} = 1,7$; 3j. de réaction ; $\text{--}\bullet\text{--}\bullet\text{--}$: $n = 2$; $\text{--}\star\text{--}\star\text{--}$: $n = 1$).

CONCLUSION

Cette étude met clairement en évidence une analogie étroite entre l'eau et le formamide. Elle montre aussi, les avantages de ce dernier, avec les halogénures linéaires. Par contre avec les dérivés aromatiques, la prépondérance des produits secondaires montre la limite de la méthode (9).

Références

- 1)- Part XV : I. RICO, F. COUDERC, E. PEREZ, J.P. LAVAL, A. LATTES, J.C.S. Chem. Comm., 1205 (1987)
- 2)- D. LANDINI, F. MONTANARI, F. ROLLA, Synthesis, 1428 (1974)
- 3)- S. DERMEIK, Y. SASSON, J. Org. Chem., 879 (1985)
- 4)- Part XIV. X. AUVRAY, C. PETIPAS, I. RICO, A. LATTES, A. AHMAD-ZADEH SAMII, A. de SAVIGNAC, Colloid Polym. Sci., in the press et références citées.
- 5)- Les réactions sont conduites en tubes scellés, sous agitation à 120°C. Les produits de la réaction sont analysés par CPV (3) sur une colonne de 6 ftx1/8 in. 10% Carbowax 20M chromosorb W de 50°C (3 mm) à 210°C à 8°C/min.
- 6)- C. CECUTTI, I. RICO, A. LATTES, Tetrahedron Letters, 5041 (1984)
- 7)- Y. LE BIGOT, N. HAJJAJI, I. RICO, A. LATTES, M. DELMAS A. GASET, Synth. Comm., 495 (1985)
- 8)- L'ensemble des pesées est réalisée dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon.
- 9)- Nous remercions J.C. ADER pour sa collaboration technique.