

TRANSFORMATION CHIMIQUE DES TÉLOMÈRES DU CHLOROTRIFLUOROETHYLENE
ET DU TETRACHLORURE DE CARBONE

B. BOUTEVIN, J.CALS et Y.PIETRASANTA

Laboratoire de Chimie Appliquée

Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier

8, rue Ecole Normale - 34075 MONTPELLIER CEDEX

(Received in France 29 January 1974; received in UK for publication 6 February 1974)

La télomérisation de $CF_2=CFCl$ avec CCl_4 catalysée par un sel d'un métal de transition ($FeCl_3$) conduit aux télomères de formule générale $Cl-(CFCl-CF_2)_n-CCl_3$ (I). La valeur du degré moyen de polymérisation en nombre est liée au rapport molaire du taxogène au télogène (1). Nous étudions la transformation des groupements terminaux des télomères en groupements réactifs du point de vue chimique.

Parmi les méthodes de transformation chimique (2), la plus efficace est l'hydrolyse à l'oléum. En effet, les groupements $-CFClBr$, $-CCl_3$, $-CFCl_2$, $-CF_2Cl$ sont difficilement hydrolysables, car leur stabilité croît lorsqu'augmente le nombre d'atomes de fluor. Yung K.KIM propose (3) l'échelle de réactivité suivante :



PALETA et POSTA (4) par télomérisation de $CF_2=CFCl$ avec CCl_4 (catalyse $AlCl_3$) obtiennent notamment le composé de monoaddition ($I, n=1$), dont l'hydrolyse par l'oléum 20 % en présence d'oxyde de mercure conduit au monoacide : $CFCl_2-CF_2-CO_2H$. BARNHART (5), sans catalyseur, transforme les télomères $Br-(CFCl-CF_2)_n-CCl_3$ et $Cl-(CFCl-CF_2)_{n+1}-Cl$ en des mélanges de mono- et diacides. Les conditions de réaction décrites par ces auteurs ne permettent pas d'établir une corrélation entre la concentration de l'oléum utilisé (de 0 à 65% de SO_3) et la nature du groupement à hydrolyser. Ainsi BARNHART hydrolyse le groupement $-CFCl_2$ par l'oléum 10% (5) et les groupements $-CCl_3$ ou $-CFClBr$ par l'oléum 20% (6).

La réaction avec l'oléum 20% des composés (I) nous permet de préparer sélectivement les monoacides (II) et les diacides (III) avec des degrés de polymérisation n inférieurs ou égaux à 5 et des rendements de l'ordre

de 90%. Ces résultats sont susceptibles d'être étendus à des coupes de distillation contenant des télomères à degrés de polymérisation n plus élevés. Il est intéressant de noter ici la stabilité de ces acides fluorés en milieu acide fort. Ainsi, l'action de l'oléum 20% à 140°C pendant 15 heures sur le groupement $-CCl_3$ conduit aux monoacides (II) avec un rendement supérieur à 95%. L'hydrolyse simultanée des deux extrémités $-CCl_3$ et $-CFCl_2$ nécessite une température plus élevée de l'ordre de 200°C et conduit à un mélange de mono- et diacide dans les proportions respectives 20% et 80%. L'emploi de l'oléum 65%, dans les mêmes conditions de réaction, n'accroît pas le rendement en diacide.

Un moyen d'obtenir quantitativement le diacide consiste à transformer les groupements $-CFCl_2$ situés aux extrémités de la chaîne en groupements $-CCl_3$ et ensuite à hydrolyser ces derniers. Nous avons transformé le groupement $-CFCl_2$ en $-CCl_3$ par action du chlorure d'aluminium sur les composés (I) et obtenu les composés (IV) avec un rendement de 95%. Nous avons vérifié pour $n \leq 5$ que seul l'atome de fluor du groupement terminal $-CFCl_2$ est substitué par un atome de chlore, les atomes de fluor de la chaîne ne sont pas touchés.

L'hydrolyse par l'oléum des produits (IV) nous a conduit à la synthèse sélective des diacides (III).

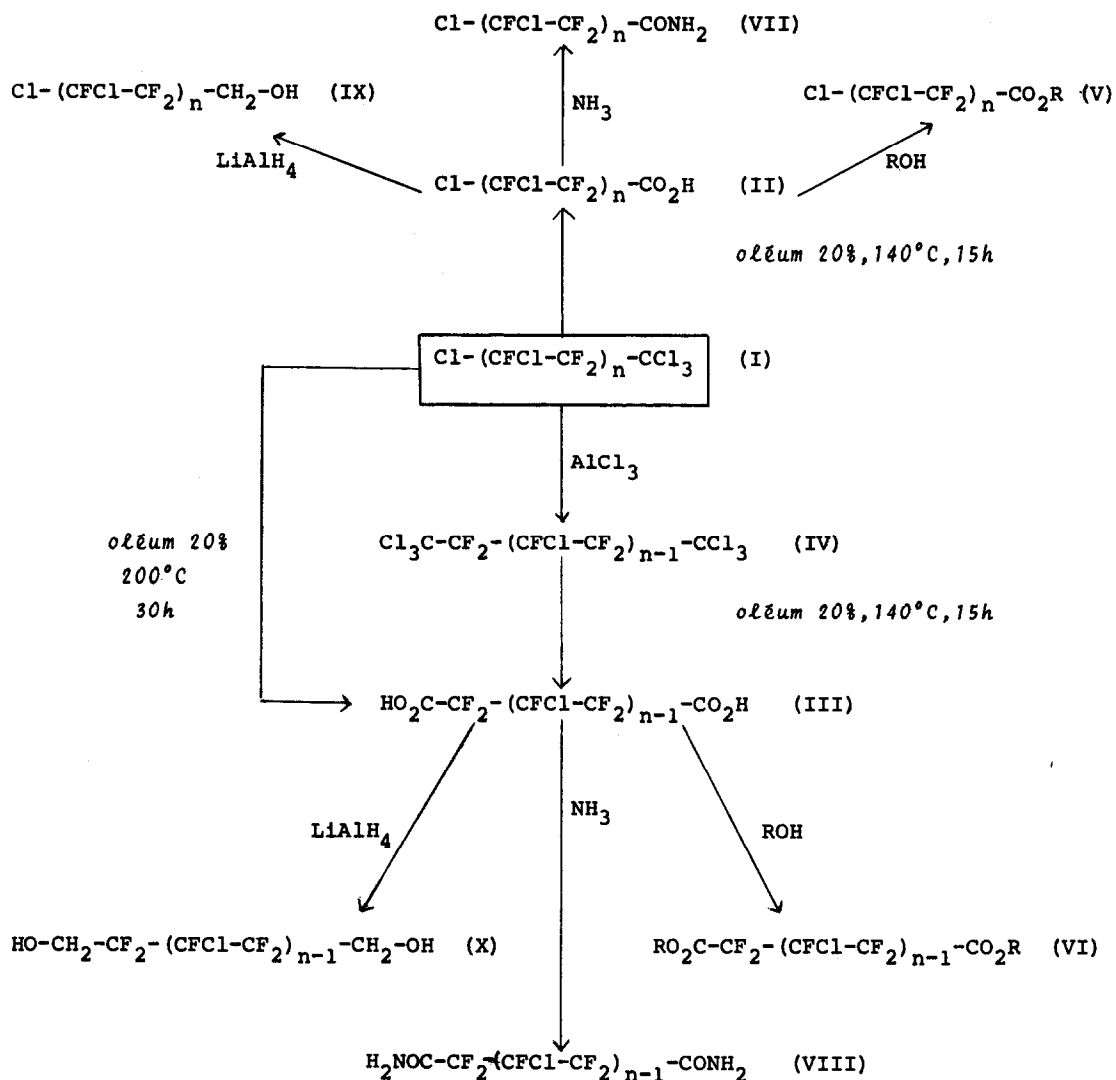
Nous avons identifié ces acides à partir de l'analyse de leurs dérivés caractéristiques : sels d'anilinium, de S-benzylthiuronium et amides. Les pourcentages respectifs en mono- et diacides sont déterminés à partir des bruts de réaction soit par acidimétrie, soit par chromatographie en phase gazeuse après estérification avec le n propanol.

Nous avons préparé les monoesters (V) et les diesters (VI) avec d'excellents rendements, par action sur les acides soit du diazométhane soit d'un alcool en présence d'acide sulfurique concentré. On peut les préparer également par action d'un alcool sur le chlorure d'acide. La séparation des mono- et diesters est plus difficile à réaliser que celle des mono- et diacides correspondants. Cette difficulté augmente avec l'allongement de la chaîne chloro-fluorée. Nous remarquons que cette séparation devient possible quand l'ester est préparé à partir d'un alcool ayant un nombre d'atomes de carbone suffisamment élevé.

L'action de l'ammoniac sur les mono- et diesters et de l'ammoniaque sur les chlorures d'acide conduisent aux mono- et diamides de formules respectives (VII) et (VIII).

Nous avons préparé les alcools primaires (IX) et (X) par action de $LiAlH_4$ sur les esters (V) et (VI), sur les chlorures d'acide et

SCHEMA REACTIONNEL GENERAL



R = $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{nC}_3\text{H}_7$ et $1 \leq n \leq 5$

préférentiellement sur les acides (II) et (III). Pour une mole d'acide le rendement en alcool s'accroît de 30% (8) à 90%, lorsque le nombre de moles d'hydrure utilisé passe de 1 à 3.

L'étude des spectres de R.M.N. du proton montre que les méthylènes de (IX) et (X) apparaissent sous forme d'un triplet de constante de couplage $J=15\text{Hz}$ correspondant au couplage de 2 atomes d'hydrogène avec 2 atomes de fluor en α . Les monoalcools et diols obtenus sont donc de la forme (IX) et (X).

Les valeurs du rapport F/Cl données par l'analyse élémentaire des diacides (III) permettent de leur attribuer la formule générale : $\text{HO}_2\text{C}-\text{CF}_2-(\text{CFCl}-\text{CF}_2)_{n-1}-\text{CO}_2\text{H}$ et non la formule : $\text{HO}_2\text{C}-\text{CFCl}-(\text{CF}_2-\text{CFCl})_{n-1}-\text{CO}_2\text{H}$.

Nous apportons donc la preuve chimique de la structure des télomères (I) et confirmons ainsi les conclusions tirées de l'interprétation des spectres de masse (1).

Ainsi, par transformation chimique des extrémités de chaîne des télomères (I) nous avons obtenu et isolé des composés difonctionnels : des dichlorures d'acides, des diacides, des diesters, des diols et des diamines. Ces composés chlorofluorés sont de nouveaux monomères pour des polycondensations.

R E F E R E N C E S

- 1.- B.BOUTEVIN et Y.PIETRASANTA, *Tetrahedron Letters*, 1973, 12, 887.
- 2.- R.N.HASZELDINE, *J.chem.Soc.*, 1955, 4291.
- 3.- YUNG K.KIM, *J.org.Chem.*, 1967, 32, 3673.
- 4.- A.POSTA, O.PALETA, *Coll.czechoslov.chem.Comm.*, 1966, 31, 3584.
- 5.- W.S.BARNHART, R.H.WADE, *Chem.Abstr.*, 52, 2892f.U.S.Patent 2.806.865, 1957.
- 6.- W.S.BARNHART, R.H.WADE, U.S.Patent 2.806.866, 1957.
- 7.- M.HAUPTSCHHEIN, C.L.PARRIS, U.S.Patent 3.351.644, 1967.
- 8.- D.R.HUSTED et A.H.AHLBRECHT, *J.Amer.Chem.Soc.*, 1953, 75, 1605.