

LE FORMAMIDE, UN SUBSTITUT DE L'EAU XI ⁽¹⁾ : EFFET DU FORMAMIDE SUR LES
REACTIONS D'ECHANGE CHLORE-FLUOR DANS LES CONDITIONS DE TRANSFERT DE PHASE LIQUIDE-SOLIDE

B. ESCOULA, I. RICO, A. LATTES

Laboratoire des Interactions Moléculaires et Réactivité Chimique et
Photochimique, associé au C.N.R.S., Université Paul Sabatier,
118, route de Narbonne - 31062 TOULOUSE Cédex - France

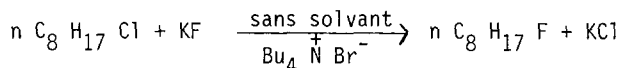
Summary : The fluoride-chloride exchange reaction $\text{RCl} + \text{KF} \longrightarrow \text{RF} + \text{KCl}$
catalysed by ammonium salts takes place in presence of formamide in place
of water, faster and with better yields.

Les réactions d'échanges d'halogènes sont parmi les applications synthétiques les plus importantes de la catalyse par transfert de phase. Néanmoins, ces échanges ne donnent généralement pas de bons résultats quand ils sont appliqués à la fluoration (2). Très récemment DERMEIK et SASSON ont montré que les échanges chlore-fluor sont en fait très sensibles à la quantité d'eau présente dans le milieu (3). Au cours de l'étude de la réaction entre le chlorure de n octyle et le fluorure de potassium, réalisée sans solvant en présence de bromure de tétrabutylammonium comme catalyseur de transfert de phase liquide-solide, les auteurs ont plus particulièrement mis en évidence qu'aucun échange ne se fait en absence d'eau. De plus, ils ont aussi obtenu un taux maximum de conversion pour un rapport molaire $\text{KF}/\text{H}_2\text{O} = 3$.

Nos récentes études 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 DERMEIK et SASSON (3) en présence de formamide.

RESULTATS

Une étude de la réaction d'échange :



conduite en présence de formamide, dans les conditions décrites par DERMEIK et SASSON en milieu hydraté (5) permet de dégager les résultats suivants :

- (a) La réaction a lieu en présence de formamide qui joue donc le rôle de substitut de l'eau.
- (b) Dans les conditions optimales retenues pour l'eau (au bout de 5 jours de réaction et à 120°C), le pourcentage en fluorure est toujours supérieur en présence de formamide à celui trouvé pour l'eau (ex : pour des rapports molaires $\text{KF}/\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Cl} = 1,7$ et $\text{KF}/\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{HCONH}_2 = 2,5$, le rendement en fluorure est de 69 % en présence de formamide contre 50 % en présence d'eau).
- (c) Une étude cinétique montre que la réaction est plus rapide en présence de formamide (la réaction est complète au bout de 3 jours contre 5 jours pour l'eau).
- (d) Une optimisation du rendement à 72 % (pour 3 jours de réaction et à 120°C) est obtenue pour des rapports molaires $\text{KF}/\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Cl} = 1,7$ et $\text{KF}/\text{HCONH}_2 = 4$.

DISCUSSION

Afin d'interpréter nos propres résultats, rappelons les conclusions de DERMEIK et 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 (3 fois environ).

Cependant les caractéristiques particulières du formamide entraînent certaines différences :

(i) Le fluorure de potassium étant environ 1,3 fois plus soluble dans le formamide que dans l'eau, la quantité optimale de formamide nécessaire pour l'achèvement de la réaction de fluoration est moins importante que celle de l'eau ($(\text{KF}/\text{HCONH}_2)_{\text{opt}} = 4$ contre $(\text{KF}/\text{H}_2\text{O})_{\text{opt}} = 3$ soit 1,3 fois moins de formamide que d'eau.

(ii) De plus, le formamide solvatant préférentiellement les gros ions comme K^+ (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 (8).

CONCLUSION

Cette étude met clairement en évidence une analogie étroite entre l'eau et le formamide ; elle montre aussi une fois de plus les avantages de ce dernier, comparativement à l'eau.

REFERENCES

- (1) Parties IX et X : I. RICO, A. LATTES, Proc. 5th Intern. Conf. on Surface and Colloid Science (1985), Ed. H. ROSANO, in press.
- (2) D. LANDINI, F. MONTANARI, F. ROLLA, Synthesis, 1428 (1974).
- (3) S. DERMEIK, Y. SASSON, J. Org. Chem., 879 (1985).
- (4) A. AHMAD-ZADEH SAMII, A. de SAVIGNAC, I. RICO, A. LATTES, Tetrahedron, 3683 (1985) 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 ft x 1/8 in. 10% Carbowax 20 M Chromosorb W de 50°C (3 mn) à 210°C à 8°/mn.
- (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) Nous remercions Monsieur J.C. ADER pour sa collaboration technique.

(Received in France 2 February 1986)