

REACTIVITE DES PERFLUOROHALOGENOALCANES EN PRESENCE DE COUPLES METALLIQUES—II¹

FORMATION DE PERFLUOROOLEFINES A PARTIR DES PERFLUOROIOALOANES DANS LES SOLVANTS APROTIQUES DISSOCIANTS, (DMSO, DMF, HMPT)

H. BLANCOU, P. MOREAU et A. COMMEYRAS*

Laboratoire de Chimie Organique-E.R.A. 555, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place E. Bataillon, 34060 Montpellier Cédex, France

(Received in France 30 July 1976; received in the UK for publication 28 December 1976)

Résumé—L'action de couples métalliques du type zinc-cuivre sur les perfluoroiodoalcanes $C_nF_{2n+1}I$, $C_nF_{2n}I$ et $C_nF_{2n-1}I$ a été étudiée dans le diméthylsulfoxyde, le diméthylformamide ou l'héxaméthylène phosphotriamide, un mélange de perfluorooléfines isomères est obtenu. Un mécanisme général de l'action de ces couples métalliques, faisant intervenir un intermédiaire organométallique perfluoré, est proposé.

Abstract—The action of zinc-copper couples on perfluoroiodoalkanes $C_nF_{2n+1}I$, $C_nF_{2n}I$ and $C_nF_{2n-1}I$ was studied in DMSO, DMF, or HMPT; a mixture of isomeric perfluoroolefins was obtained. A general mechanism for the action of these metallic couples, involving a perfluorinated organometallic intermediate, is proposed.

La chimie des composés perfluorés présente un intérêt croissant du fait de ses nombreuses applications (polymères, agents tensio-actifs, etc.). Cependant, son développement s'est souvent heurté à des difficultés d'ordre synthétique.

Les perfluoroiodo-1 alcanes R_fI , (où R_f désigne la chaîne fluorocarbonée C_nF_{2n+1}) obtenus industriellement par télomérisation du tétrafluoroéthylène avec CF_3I ou C_2F_5I ,² pouvaient apparaître, a priori, comme leurs homologues hydrogénés de bons précurseurs en synthèse perfluorée.

Par exemple, ils conduisent, mais souvent difficilement, à des composés organométalliques;^{3,4} ces derniers sont tout de même, soit peu réactifs dans les conditions utilisées jusqu'à présent (zinciques,⁵ mercuriques⁶), soit assez réactifs mais difficilement isolables (cuivreux⁷), ou encore très réactifs, mais difficiles d'emploi du fait de leur instabilité (magnésiens⁸ et lithiens⁹). Les perfluoroiodoalcanes réagissent également, parfois avec des rendements appréciables, dans des processus radicalaires (réactions thermiques ou photochimiques¹⁰), mais ces dernières réactions, sont de mise en oeuvre délicate, à grande échelle.

Nous avons pu montrer, dans un travail parallèle,¹¹ que la réaction de déchloration de composés perhalogénés du type $CF_2Cl-CFCl_2$, conduisant au chlorotrifluoroéthylène $CF_2=CFCl$, était grandement facilitée par l'utilisation conjuguée d'un couple métallique et d'un solvant aprotique dissociant, par rapport à la réaction classique de déchloration utilisant le zinc seul dans l'éthanol.¹¹ Ces résultats nous ont amenés à penser que l'action conjuguée de ces mêmes couples métalliques et des solvants aprotiques était susceptible d'accroître notablement la réactivité des perfluoroiodoalcanes R_fI , par rapport à leur réactivité vis-à-vis d'un métal unique.

Dans le présent mémoire, nous rapportons les résultats

obtenus au cours de l'étude de l'action de couples métalliques du type zinc-cuivre sur des perfluoroiodoalcanes à chaîne longue ($n = 4, 6, 8$), dans divers solvants.

RESULTATS

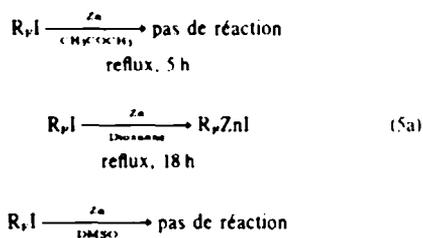
D'une façon générale, R_fI désigne les perfluoroiodoalcanes $C_nF_{2n+1}I$, $C_nF_{2n}I$ et $C_nF_{2n-1}I$ qui ont été essentiellement utilisés au cours de cette étude.

De plus, si les résultats exposés sont relatifs à l'action du couple métallique zinc-cuivre, nous avons pu montrer que l'activité de divers autres couples, tels que zinc-mercure, zinc-plomb et zinc-cadmium, était identique. La préparation de ces couples a été sensiblement modifiée par rapport aux données de la littérature,^{12,13} (voir Partie Expérimentale).

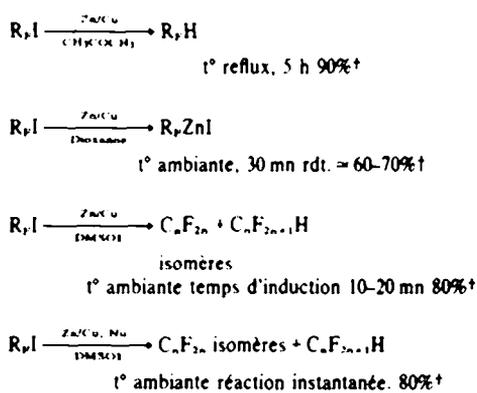
Nous avons étudié la réactivité des iodoperfluoroalcanes R_fI dans divers types de solvants, parallèlement, en présence d'un métal pur (zinc en poudre), et en présence d'un couple métallique (zinc-cuivre).

Les résultats de ces diverses réactions sont consignés dans les Tableaux 1 et 2.

Tableau 1. Réactivité du R_fI en présence de zinc



1. température ambiante, 24 h.
2. 60°C, 5 h.

Tableau 2. Réactivité des R_fI en présence de couple métallique

† Les rendements sont donnés par rapport au R_fI de départ.
‡ L'utilisation du diméthylformamide (DMF) ou de l'héxaméthyl phosphotriamide (HMPT) conduit aux mêmes réactions que le DMSO.

L'examen de ces résultats conduit à faire les remarques suivantes: (a) un couple métallique permet d'accroître la réactivité de la liaison $C-F-I$, quelque soit le solvant; (b) dans l'acétone, on obtient uniquement un perfluorohydroalcane; (c) dans le dioxanne, l'utilisation du couple métallique permet d'obtenir l'organozincique R_fZnI de façon beaucoup plus aisée (température ambiante, réaction rapide); (d) dans le DMSO, le DMF ou le HMPT, l'action d'un couple métallique sur le R_fI conduit à un mélange de perfluorooléfines C_nF_{2n} isomères et de perfluorohydroalcane $C_nF_{2n+1}H$; (e) dans ces mêmes solvants, le temps d'induction de 10 à 20 minutes observé en absence de tout réactif nucléophile est réduit à zéro lorsqu'un nucléophile est introduit initialement dans le milieu réactionnel; de plus, aucun produit de substitution n'est obtenu.

Ces deux dernières constatations, nous ont amenés à

étudier de façon plus systématique, l'action des nucléophiles sur les R_fI , en présence de couples métalliques.

Les résultats obtenus sont indiqués dans les Tableaux 3 et 4; Tableau 3, la nature et les pourcentages des produits obtenus au cours de la réaction du thiocyanate de potassium KSCN sur divers R_fI , en présence de Zn/Cu dans le DMSO, à deux températures différentes, et Tableau 4, la nature et les pourcentages des produits de la réaction sur C_4F_9I en présence de divers nucléophiles, dans des conditions identiques et à température ambiante.

L'identification des produits de la réaction a été effectuée par spectroscopie de ^{19}F RMN; les déplacements chimiques des signaux des différents atomes de fluor sont donnés dans les Tableaux 5-7 qui sont inclus dans la partie expérimentale.

Compte tenu des données de la littérature,^{14,15} les pourcentages reproduits sur les Tableaux 3 et 4 ont été déterminés par intégration de leurs signaux caractéristiques (voir Partie Expérimentale).

Il nous a semblé que l'action des couples métalliques sur les R_fI , dans les divers types de solvants utilisés pouvait être interprétée, en analysant plus particulièrement les résultats obtenus dans le diméthylsulfoxyde, le diméthylformamide ou l'héxaméthyl phosphotriamide.

Dans ces solvants, en effet, deux phénomènes se succèdent: formation des oléfines terminales, puis isomérisation de ces dernières.

Les oléfines perfluorées sont en général formées à partir d'un carbanion¹⁶ engendré par décomposition d'un carboxylate¹⁹ ou d'un organométallique intermédiaire.^{17,18}

L'utilisation de métaux dans nos expériences permettant d'envisager l'intervention intermédiaire d'organométallique et en particulier, d'organozincique R_fZnI , nous avons étudié la réactivité de ce composé dans différentes conditions.

Préparé dans le dioxanne comme indiqué précédemment (Tableau 2) et isolé, l'organozincique perfluoré $C_nF_{2n}ZnI$ se décompose dans le DMSO à 80°C, en l'absence de couple

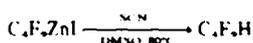
Tableau 3. Nature et pourcentage des produits obtenus au cours de la réaction: $R_fI + KSCN + Zn/Cu(DMSO)$

C_4F_9I				
Produits T° de réaction	$CF_3CF_2CF=CF_2$	$\begin{array}{c} CF_3 \quad F \\ \diagdown \quad / \\ C=C \\ / \quad \diagdown \\ F \quad CF_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} CF_3 \quad CF_3 \\ \diagdown \quad / \\ C=C \\ / \quad \diagdown \\ F \quad F \end{array}$	C_4F_9H
0°C pendant 4 h	0%	50%	20%	30%
20°C	40%	38%	9%	13%
$C_6F_{13}I$				
produits T° de réaction	$CF_3CF_2CF_2CF_2-CF=CF_2$	$CF_3(CF_2)_2CF=CFCF_2$	$CF_3CF_2CF_2-CF=CFCF_2CF_3$	$C_6F_{13}H$
20°C pendant 4 h	0%	60%	20%	20%
70°C	29%	39%	9%	23%
$C_8F_{17}I$				
produits T° de réaction	$CF_3(CF_2)_3CF=CF_2$	$CF_3(CF_2)_4CF=CFCF_2$	$CF_3(CF_2)_3CF=CFCF_2F_2$	$C_8F_{17}H$
20°C pendant 4 h	0%	50%	29%	21%
70-80°C	0%	56%	32%	12%

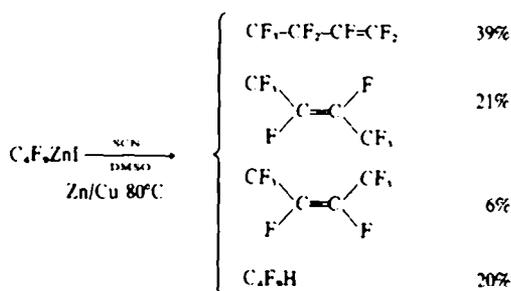
Tableau 4. Pourcentage d'oléfines obtenues à partir de C_4F_9I en fonction de la nature du nucléophile

Oléfines nucléophiles	$CF_3-CF_2-CF=CF_2$ $\begin{array}{c} CF_3 \quad F \\ \diagdown \quad / \\ C=C \\ / \quad \diagdown \\ F \quad CF_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} CF_3 \quad CF_3 \\ \diagdown \quad / \\ C=C \\ / \quad \diagdown \\ F \quad F \end{array}$			R_fH
	$CF_3-CF_2-CF=CF_2$	$\begin{array}{c} CF_3 \quad F \\ \diagdown \quad / \\ C=C \\ / \quad \diagdown \\ F \quad CF_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} CF_3 \quad CF_3 \\ \diagdown \quad / \\ C=C \\ / \quad \diagdown \\ F \quad F \end{array}$	
$Ba(CF_3SO_3)_2$	18%	27%	5%	50%
$NaOCOCH_3$	10%	40%	10%	40%
Na_2SO_3	20%	30%	10%	40%
KSCN	40%	38%	9%	13%

métallique mais en présence du nucléophile, pour produire exclusivement le perfluorohydroalcaane C_4F_9H .



Par contre, placé dans les conditions expérimentales DMSO, SCN⁻, mais cette fois, en présence de couple métallique zinc-cuivre, l'organozincique C_4F_9ZnI conduit au contraire à la formation du mélange des perfluorooléfines suivantes contenant un faible pourcentage d'hydroalcaane perfluoré comme cela est indiqué ci-dessous:



La présence de couple métallique dans le milieu réactionnel modifie donc considérablement la réactivité de l'organozincique. Nous pensons que cette modification importante est due au fait que l'organométallique est adsorbé sur la surface métallique. Nous avons pu démontrer, en effet, par ailleurs qu'il en était ainsi dans le cas des organo-mercuriques dans le DMSO ou le DMF.²⁴

Cette adsorption active probablement l'organométallique et le rend sensible à une attaque ultérieure d'un agent nucléophile présent dans le milieu; cette attaque, responsable de la rupture de la liaison R_f -métal, conduit au carbanion R_f^- et par suite, aux oléfines.

La présence initiale d'une quantité importante de nucléophile dans le milieu réactionnel expliquerait, dans ce cas, la formation pratiquement instantanée d'oléfine terminale. Par contre, l'absence, dans les conditions initiales, de nucléophile serait responsable du temps d'induction de 10 à 20 min. La formation d'oléfines ne devient alors effective qu'à partir du moment où la concentration en nucléophile (en l'occurrence F^- libéré à partir du carbanion) est suffisante dans le milieu.

L'équilibration entre les isomères des perfluorooléfines a lieu fréquemment en présence d'ion fluorure F^- , et de

²⁴Un intermédiaire du type carbène $R_fCF_2\dot{C}F$ pourrait être également envisagé dans ces réactions. Nous avons écarté cette éventualité d'une part à la suite de divers travaux sur la décomposition thermique de magnésiens perfluorés R_fMgX ,^{25,26} d'autre part, à la suite de résultats que nous avons obtenus récemment montrant que l'action du système $R_fI, Zn/Cu, DMSO$ vis-à-vis de composés oléfiniques, comme l'héxène ou le cyclohexène, ne conduit à aucun dérivé cyclopropanique.²¹

façon plus générale en milieu nucléophile,^{16,22} les solvants dissociants favorisant le processus d'isomérisation.²¹

Dans le DMSO, solvant très dissociant, en présence de nucléophile, nous observons une isomérisation importante des oléfines lorsqu'elles restent au contact du milieu réactionnel. En effet (Tableau 3) lorsque la réaction est effectuée à une température inférieure à leur température d'ébullition (0°C pour les oléfines en C_4 , 20°C pour les oléfines en C_6 et C_8) nous constatons la formation prédominante des isomères les plus stables. Comme attendus, les pourcentages en oléfine interne sont supérieurs à ceux en oléfine terminale, et en ce qui concerne l'oléfine en C_4 , nous observons une prédominance de l'isomère *trans* sur l'isomère *cis*.

Lorsque les réactions sont effectuées à des températures plus élevées, les produits de la réaction distillent très rapidement du milieu réactionnel. Nous observons alors une formation plus importante d'oléfines terminales; celles-ci sont toujours obtenues, avec plus de difficulté, au fur et à mesure de l'allongement de la chaîne carbonée: ceci est dû au fait que la distillation, dès leur formation, exige, pour les dérivés lourds, d'opérer à une température élevée, température à laquelle l'isomérisation est pratiquement instantanée; ainsi, pour les oléfines en C_8 , nous n'observons plus d'isomère terminal à 80°C.

De plus, la différence de nucléophilie des divers groupements ne modifie pas sensiblement les pourcentages relatifs des perfluorooléfines formées (Tableau 4).

Il est vraisemblable que l'action du nucléophile utilisé soit concurrencée par celle de l'ion F^- , très nucléophile, libéré dans le milieu dès la formation de l'oléfine terminale.

L'ensemble des résultats présentés ci-dessus nous permet finalement de proposer le processus global représenté sur le Schéma 1.

L'hypothèse d'un tel processus, et plus particulièrement, d'un intermédiaire organométallique adsorbé, est confirmée au niveau de la réactivité des systèmes ($R_fI, DMSO, \text{ couple métallique}$) dans des réactions classiques d'organométalliques, notamment les insertions de CO_2 et SO_2 .²⁴

CONCLUSIONS

D'une façon générale, et contrairement à celle de leurs homologues hydrogénés, la réactivité des iodoperfluoroalcanes R_fI vis-à-vis des métaux est relativement limitée.

Nous montrons, dans ce mémoire, que ces mêmes R_fI deviennent au contraire très réactifs au contact, non pas d'un métal unique, mais d'un couple métallique.

Dans l'acétone ou dans des solvants à proton labile, on obtient essentiellement le perfluorohydroalcaane R_fH .

Dans le dioxanne, l'organozincique correspondant R_fZnI est obtenu sous forme solvatée et stable.

Dans des solvants tels que DMSO, DMF, HMPT, les R_fI au contact de couples métalliques conduisent, selon

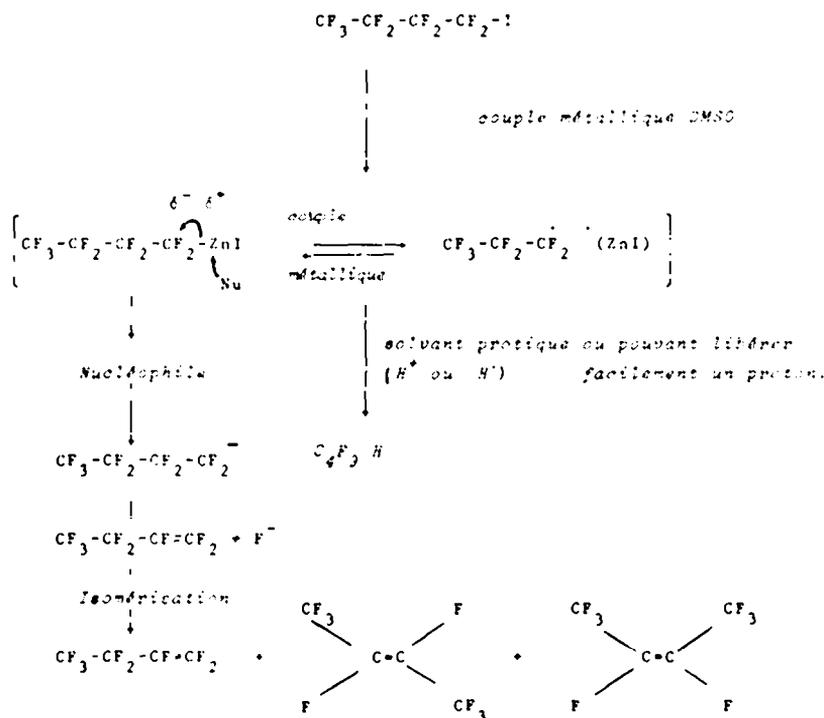


Schéma 1.

les conditions opératoires, soit à des perfluoroléfines, soit à des réactions de couplage diverses.¹⁰ Dans ce type de solvant, l'intermédiaire réactionnel est vraisemblablement l'organozincique $R_p\text{-ZnI}$, dont la réactivité serait accrue par adsorption sur la surface du couple métallique.

PARTIE EXPERIMENTALE

RMN du ^{19}F

Les spectres ont été enregistrés sur un appareil Varian T60. Dans le cas des perfluoroléfines et des perfluorohydroalcane, dont les caractéristiques spectrales sont données dans les Tableaux 5 (composés en C_4), 6 (composés en C_6) et 7 (composés en C_8), les spectres ont été pris en liquide pur, à partir des échantillons de produits distillés du milieu réactionnel. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport à CCl_3F , avec $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ comme référence externe, et sont comptés positivement à champ croissant. Les caractéristiques spectrales des oléfines terminales $R_p\text{-CF=CF}_2$ ont été obtenues sur des échantillons purs obtenus par décomposition des magnésiens correspondants selon la méthode de Lo.¹⁰ Les caractéristiques spectrales des oléfines internes, obtenues dans les mélanges, ont été déterminées en accord avec les données de la littérature.^{10,11} Les pourcentages des isomères de chaque mélange ont été obtenus par intégration de leurs signaux caractéristiques; les signaux utilisés (qui ne se superposent pas dans les spectres) sont indiqués dans les Tableaux 5-7. Ces pourcentages P, ont été déterminés avec une bonne précision à partir de la formule:

$$P_i = 100 \frac{h_i N_i}{\sum (h_j N_j)}$$

où h_i représente la hauteur de la vague d'intégration correspondant au signal de l'isomère i , et N_i le nombre d'atomes de fluor correspondant à ce signal.

Il est à noter que si la RMN permet de distinguer nettement les isomères *cis* et *trans* du perfluorobutène-2 (Tableau 5) par contre, ceux des perfluorhexène-2 et -3 (Tableau 6) et des perfluorooctène-2 et -3 (Tableau 7) ne sont pas distincts dans nos mélanges.

Préparation du couple zinc-cuivre

200 mg d'acétate de cuivre (0.01 mole) sont dissous dans 10 ml d'acide acétique et 6.5 g (0.1 mole) de zinc en poudre sont ajoutés par petites fractions, le mélange étant agité vigoureusement. La réaction est instantanée et exothermique; après refroidissement, le couple est lavé plusieurs fois avec du DMSO anhydre (le solvant est, à chaque fois, éliminé par décantation, puis sous pression réduite). Finalement, le couple est utilisé fraîchement préparé en dispersion dans le DMSO.

Préparation des couples plomb-zinc, mercure-zinc, cadmium-zinc

Ces couples sont préparés de façon identique par action sur la poudre de zinc (6.5 g; 0.1 mole) respectivement d'acétate de plomb, de chlorure mercurique et d'acétate de cadmium (0.001 mole). Ils sont également utilisés, fraîchement préparés, en dispersion dans le DMSO.

Préparation de $C_4F_9\text{ZnI}$

Une solution de 25 g (0.07 mole) de $C_4F_9\text{I}$ dans 10 ml de dioxanne est ajoutée goutte à goutte à température ambiante, à une dispersion de couple zinc-cuivre (0.1 mole), fraîchement préparé, dans 20 ml de dioxanne. La réaction est exothermique; après 20 min d'agitation et après refroidissement, le mélange réactionnel est filtré. Après évaporation du solvant sous pression réduite, l'organozincique est obtenu sous forme d'un solide pâteux blanc. Le rendement brut de la réaction est de l'ordre de 70%. RMN ^{19}F (solvant: dioxanne): δ_{CF_2} = 84.0; δ_{CF} = 125.5, 127.5, 130 ppm. L'organozincique est généralement conservé en solution dans le minimum de dioxanne, afin d'éviter toute décomposition.¹⁰

Décomposition de $C_4F_9\text{ZnI}$

En absence de couple métallique. A une solution de 10 g (0.024 mole) de $C_4F_9\text{ZnI}$ dans 20 ml de DMSO anhydre, on ajoute 2.5 g (0.026 mole) de KSCN anhydre (recristallisé dans éther-acétone et séché à 60°C sous pression réduite) par petites fractions. Le mélange réactionnel, sous agitation est porté à 80°C, température à laquelle les produits de la réaction sont distillés, sous une pression réduite de 50 mm Hg, directement du milieu réactionnel.

Le perfluorohydrobutane $C_4F_9\text{H}$, condensé à 80°C et recueil-

Tableau 7. Déplacements chimiques ^{19}F RMN des produits de la réaction $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$, Zn/Cu, Nucléophile, DMSO

Olefines et R_pI	δ ppm		δ ppm													
	δ ppm	δ ppm	70	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CF}=\text{CF}-\text{CF}_2$	(e) \dagger (3)†	(a)	71.5	83.5												
	(a) (b) (c) (d) (e)	(b)	121.4	129.4												
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CF}=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{CF}_2$	(a) (f) \dagger (3)†	(a)	83.5	87.5												
	(a) (b) (c) (d) (e) (f)	(b)(e)	125.8													
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{H}$	(a)	(a)	83.5													
	(a) (b) (c) (d) (e)	(b) (c)(d)	125.8	132	133.5	141.5	† (2)†									
$^{**}\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CF}=\text{CF}_2$	(a)	(a)	82.0													
	(a) (b) (c) (d)	(d) (b)	107.5	119	123	127.5										
		(c) \dagger (1)†														192.0

** Obtenu par décomposition du magnésien.

\dagger Signal pris en considération dans le calcul des proportions en produits considérés du mélange de produits obtenus.

†Chiffre(Ni) indiquant la correspondance en atome de fluor du signal considéré.

li: 3.9 g, soit un rendement de 75%, est identifié par son spectre de RMN du ^{19}F (Tableau 5).

En présence de couple métallique. Une solution de 10 g (0.024 mole) de $\text{C}_6\text{F}_5\text{ZnI}$ et de 2.5 g (0.026 mole) de KSCN anhydre dans 20 ml de DMSO anhydre est ajoutée goutte à goutte à une dispersion de 4 g de couple zinc-cuivre dans 10 ml de DMSO. Comme dans le cas précédent, le mélange réactionnel est porté à 80°C ; les produits de la réaction sont alors distillés sous pression réduite (50 mm Hg) et piégés à -50°C .

3.2 g sont finalement recueillis, soit un rendement global voisin de 60%. Le spectre RMN du fluor permet de montrer que le mélange est constitué de 39% de perfluorobutène-1, 21% de perfluorobutène-2 *trans*, 6% de perfluorobutène-2 *cis* et 20% de perfluorohydro-1 butane.

Action des nucléophiles sur les R_pI en présence de couple métallique

A une dispersion de 6.5 g de couple zinc-cuivre dans 20 ml de DMSO anhydre, on ajoute 5 g (0.05 mole) de KSCN anhydre; vigoureusement agité, 0.1 mole de R_pI (pur dans le cas de $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ et $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{I}$, ou dissous dans le minimum de DMSO pour $\text{C}_6\text{F}_9\text{I}$).

A basse température. (0°C pour $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$, 20°C pour $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{I}$ et $\text{C}_6\text{F}_9\text{I}$); le milieu réactionnel est alors agité pendant 4 heures, et les produits de la réaction sont distillés du milieu réactionnel sous pression réduite, comme indiqué précédemment.

A température plus élevée. (80°C), les produits distillent alors immédiatement. Dans tous les cas, les produits sont piégés et recueillis à -50°C . Les autres nucléophiles sont utilisés dans les mêmes conditions (soit 0.05 mole); on notera cependant que le SO_2Na_2 est très peu soluble dans le DMSO, et reste donc dispersé dans le milieu.

Le rendement global de ces réactions est de 80% en produits récupérés par rapport au R_pI de départ.

D'une façon générale, les mélanges de perfluorooléfines isomères et de perfluorohydroalcane n'ont pas été distillés en vue d'une séparation.

Il est cependant possible, à partir de ces mélanges, par deux distillations successives et très soignées, de séparer les oléfines terminales pures (perfluorooctène-1 Eb. = $84-86^\circ\text{C}$ perfluorohexène-1 Eb. = $50-51^\circ\text{C}$), et d'obtenir des fractions intermédiaires enrichies en oléfines internes; cette technique est néanmoins très aléatoire.[†]

Enfin, ces mélanges ont été également analysés par chromatographie en phase vapeur (appareil Varian Aerograph 1200, détecteur à ionisation de flamme, colonne SE30 de 20 pieds, 1/4 de pouce, 10% sur Chromosorb W). Les différents isomères des perfluorooléfines sont effectivement séparés sur une telle colonne. Mais les temps de rétentions très voisins (à 50°C) ne permettent pas d'envisager de séparation par chromatographie préparative.

Remerciements—Ce travail a bénéficié de l'aide de la D.G.R.S.T. (contrat No. 75.7.0546), et de la Société des Produits Chimiques Ugine Kuhlmann, qui nous a fourni les perfluoroiodoalcane.

BIBLIOGRAPHIE

- ^{1*}Partie I: H. Blancou et A. Commeyras, *J. Fluorine Chem.* 4, 309, 1977; ²Partie III: H. Blancou, P. Moreau et A. Commeyras, *J. Chem. Soc.; Chem. Comm.* 885 (1976).
³R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* 3761 (1953).
⁴H. C. Clark, *Adv. Fluorine Chem.* 3, 19 (1963); et références citées.
⁵P. H. Treichel et F. G. A. Stone, *Adv. Organometal. Chem.* 1, 143 (1964).
⁶R. N. Haszeldine et E. G. Walaschewski, *J. Chem. Soc.* (1953) 3607; ⁷W. T. Miller Jr., E. Bergman et A. H. Fainberg, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 474 (1957).
⁸H. J. Emeleus et R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* 2953 (1949);
⁹H. J. Emeleus et J. J. Lagowski, *Ibid.* 1497 (1959).

[†]Il est vraisemblable qu'une distillation sur colonne à bande tournante donne de meilleurs résultats; cette technique n'a pas été utilisée.

- ⁷V. C. R. McLoughlin et J. Thrower, *Tetrahedron*, **25**, 5921 (1969); ⁸P. L. Coe et N. E. Milner, *J. Organometal. Chem.*, **39**, 395 (1972), P. L. Coe et N. E. Milner, *J. Fluorine Chem.*, **2**, 167 (1972); ⁹G. Santini, M. Le Blanc et J. G. Riess, *Tetrahedron*, **29**, 2411 (1973); M. Leblanc, G. Santini, J. Guion et J. G. Riess, *Ibid.*, **29**, 3191 (1973).
- ¹⁰R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* 3423 (1952); (1748) (1953); ¹¹O. R. Pierce, A. F. Meiners et E. T. McBee, *J. Am. chem. Soc.* **75**, 2516 (1953); ¹²E. T. McBee, R. D. Batterschell et M. P. Braendlin, *J. Org. Chem.* **28**, 1131 (1963); ¹³D. D. Denson, C. F. Smith et C. Tamborski, *J. Fluorine Chem.* **3**, 247 (1973/1974); C. F. Smith, E. J. Soloski et C. Tamborski, *Ibid.*, **4**, 35 (1974); ¹⁴R. D. Howells et H. Gilman, *Ibid.*, **5**, 99 (1975); ¹⁵N. Thoai, *Ibid.*, **5**, 115 (1975); ¹⁶P. Moreau, G. Dalverny et A. Commeyras, *Ibid.*, **5**, 265 (1975).
- ¹⁷O. R. Pierce, E. T. McBee et G. F. Judd, *J. Am. chem. Soc.* **76**, 474 (1954); ¹⁸E. T. McBee, C. N. Roberts et S. G. Curtis, *J. Am. chem. Soc.* **77**, 6387 (1955); ¹⁹P. Johncock, *J. Organometal. Chem.* **19**, 257 (1969).
- ²⁰R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* 2856 (1949); ²¹J. Banus, H. J. Emeleus et R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* 3041 (1950); ²²W. C. Francis et R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* 2151 (1955); ²³R. N. Haszeldine, B. Hewitson, B. Higginbottom, R. B. Rigby et A. E. Tipping, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 249 (1972); ²⁴R. N. Haszeldine, R. B. Rigby et A. E. Tipping, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 676 (1973); ²⁵F. Jeanneaux, M. Le Blanc, A. Cambon et J. Guion, *J. Fluorine Chem.* **4**, 261 (1974); ²⁶N. O. Brace, *J. Org. Chem.* **40**(7), 851 (1975), et publications ultérieures.
- ²⁷A. L. Henne et R. P. Ruh, *J. Am. chem. Soc.* **69**, 279 (1947); ²⁸P. B. Sargeant et C. G. Krespan, *J. Am. chem. Soc.* **91**, 415 (1969).
- ²⁹H. E. Simmons et R. D. Smith, *J. Am. chem. Soc.* **80**, 5223 (1958); **81**, 4256 (1959).
- ³⁰E. Le Goff, *J. Org. Chem.* **29**, 2049 (1964).
- ³¹E. S. Lo, J. D. Readio et H. Iserson, *J. Org. Chem.* **35**(6), 2051 (1970).
- ³²G. H. Dungan et J. R. Van Wazer, *Compilation of Reported ¹⁹F NMR Chemical Shifts*, Wiley Interscience, (1970).
- ³³R. D. Chambers et R. H. Mobbs, *Adv. Fluorine Chem.* **4**, 50 (1965).
- ³⁴J. A. Bell, M. C. Clark et D. Whyman, *J. Chem. Soc.* 4423 (1962).
- ³⁵E. S. Lo, *J. Org. Chem.* **36**(2), 3645 (1971); E. S. Lo, *Ger. Offen.* 2047475 (1971).
- ³⁶T. J. Brice, J. D. La Zerte, L. J. Hals et W. H. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2698 (1953); ³⁷J. D. La Zerte, L. J. Hals, T. S. Reid et G. H. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 4525 (1953).
- ³⁸P. Moreau, G. Dalverny et A. Commeyras, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 174 (1976).
- ³⁹Résultats non publiés.
- ⁴⁰W. T. Miller Jr., J. H. Fried et H. Goldwhite, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 3091 (1960).
- ⁴¹N. Ishikawa et A. Sekiya, *Nippon Kagaku Kaishi*, **11**, 2214 (1972); *Chem. Abstr.* **78**, 57656h (1973).
- ⁴²P. Calas, P. Moreau et A. Commeyras, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **78**, 271 (1977).