

Received: July 3, 1979

LA FLUORATION DE L'HEXACHLOROBENZENE ET DE LA PENTACHLOROPYRIDINE EN  
MILIEU DE FLUORURE DE POTASSIUM SOLIDE

J. HITZKE

Institut Universitaire de Technologie, 67400 Strasbourg - Illkirch  
( France )

SUMMARY

The fluorinations of hexachlorobenzene and pentachloropyridine were carried out in sealed tubes with KF in presence of inert gas; the fluorinated derivatives  $C_6F_xCl_y$   $x + y = 6$   $0 \leq x \leq 6$  and  $C_5F_xCl_yN$   $x + y = 5$   $0 \leq x \leq 5$  are obtained. The influence of contact time, temperature and the concentration of the ion  $F^-$  are investigated and compared; the molar yield varied from 45% to 90%. It is possible to get directly and selectively some fluorinated derivatives as  $C_5Cl_2F_3N$ . The fluorinations in liquid KF-KCl and solid KF are compared.

RESUME

Les fluorations de l'hexachlorobenzène et de la pentachloropyridine sont réalisées en tubes scellés avec KF en présence de gaz inerte; on obtient les dérivés fluorés  $C_6F_xCl_y$   $x + y = 6$   $0 \leq x \leq 6$  et  $C_5F_xCl_yN$   $x + y = 5$   $0 \leq x \leq 5$ . Les influences du temps de contact, de la température et de la concentration en ions  $F^-$  sont étudiées et comparées; le rendement molaire varie de 45% à 90%. Il est possible d'obtenir directement et sélectivement certains dérivés fluorés comme  $C_5Cl_2F_3N$ . Les fluorations en milieu de sel KF-KCl liquide et KF solide sont comparées.

INTRODUCTION

Nous pouvons distinguer essentiellement deux grands types de  
\*procédés:

- la fluoration avec KF dissous dans un solvant polaire;
- la fluoration avec KF solide sans solvant.

a) La fluoration avec  $KF$  dissous dans un solvant polaire .

Initialement l'utilisation de l'ion  $F^-$ , comme agent nucléophile de substitution, a été effectuée avec des solvants glycolliques [1] [2] [3] [4] [5] [6], seuls convenables. L'apparition de la gamme des solvants aprotiques [7] [8] [9] [10] [11] [12] a permis de résoudre en partie certaines difficultés. Ces derniers possèdent, comme caractéristiques communes, une structure avec des atomes O ou N donneurs d'électrons possibles pour l'ion  $K^+$  du sel  $KF$ , l'ion  $F^-$  étant mal ou peu solvate.

Le tétraméthylènesulfone ( sulfolane ) [8] [12], le diméthylsulfone [9] [10], la N-méthyl-2-pyrrolidone [11], l'acétonitrile [8] [13], les glymes [14], le N,N-diméthylformamide [15], ont été utilisés avec  $KF$  pour effectuer des synthèses de produits fluorés organiques et notamment aromatiques .

Les perfluorations sont très délicates à cause de la décomposition thermique des solvants ; il n'y a par exemple que le sulfolane, plus résistant, qui permet d'obtenir des traces de  $C_6F_6$  [12] en opérant entre 230°C et 240°C durant 18<sup>h</sup>.

Pour les hétérocycles aromatiques [12] [16] [17] la même méthode est applicable. Des recherches plus récentes font intervenir des variations de pH du solvant [18].

L'auteur [19] a comparé le pourcentage de dérivés fluorés obtenus à partir de  $C_5Cl_5N$  en présence de très peu de sulfolane aux dérivés fluorés obtenus par M. Gross et F. Peter [20] en présence de très peu de cryptates: les cryptates et le sulfolane donnent des résultats comparables .

b) La fluoration avec  $KF$  solide sans solvant .

Les premières tentatives d'utilisation directe d'un sel ont commencé très tôt ; Swarts [21] dès 1892 propose l'utilisation de  $SbF_3$ . D'une manière générale le fluorure interviendrait partiellement comme acide de Lewis. De nombreuses tentatives utilisent les métaux de transition [22], des méthodes électrochimiques [25] [26], d'autres sels [27] [28] [29] [30] [31] ou composés [32] [33] ou des pyrolyses [24] [34] [35] [36].

La voie la plus praticable pour la synthèse de composés polyfluoro-aromatiques, utilise encore probablement  $KF$ .

Avant d'utiliser  $KF$  solide, nous avons testé plusieurs autres sels [37] [38]:  $ZnF_2$ ,  $PbF_2$ ,  $CaF_2$ ,  $AlF_3$ ,  $LiF$  et  $NaF$ . Là encore les données thermodynamiques [38] [39] [40] suffisent à expliquer le choix de  $KF$ . Ainsi avec  $NaF$  [41] ou  $PbF_2$  et  $C_6Cl_6$  nous avons observé la formation de  $C_6Cl_5F$  uniquement et en petites quantités.

Les premières synthèses avec  $KF$  en absence de solvant ont porté sur l'hexachlorobenzène [42] et la pentachloropyridine [16] [43]. Mais là encore les conditions opératoires, les rendements nets, les pourcents de produits etc ne sont indiqués que dans quelques cas seulement.

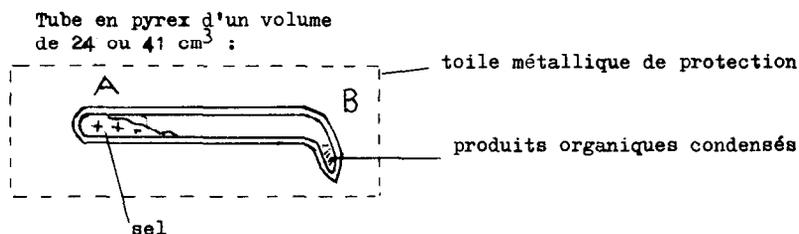
Dans le but d'effectuer une comparaison avec les résultats exposés dans la fluoration en continue [37] et de préciser l'influence des différents paramètres réactionnels, nous avons d'abord étudié la fluoration de  $C_6Cl_6$  et de  $C_5Cl_5N$  avec  $KF$  solide en absence de solvant.

#### MODE OPERATOIRE

La technologie adoptée dans cette étude varie selon la quantité de produit préparée. On travaille en présence de gaz inerte.

Pour les faibles quantités (jusqu'à 4g), nous utilisons des tubes en pyrex de forte épaisseur avec un volume utile de 24 ou 41  $cm^3$  comportant une partie B recourbée lors de la fermeture (cf. figure ci-après).

On introduit le sel - du  $KF$  sec par exemple - et la substance halogénée; on scelle en B après avoir chassé l'air par un gaz inerte (argon); le tube est ensuite entouré d'une toile métallique de protection et est placé dans un four maintenu à la température de travail choisie entre 200° et 500°C :



A la fin de l'expérience, on refroidit préférentiellement la partie B, soit simplement à l'air, soit le plus souvent en la trempant dans un bain de carboglace; la partie A reste à la température du four; on laisse ensuite refroidir l'ensemble. Cette manipulation permet de séparer et condenser l'essentiel de la phase organique en B en vue des analyses. Le plus souvent la phase organique sera solide et on évite ainsi tout remélangeage avec des particules de sel solide. On ouvre alors le tube par la méthode de la coupe à point chaud.

L'identification des composés organiques est ensuite réalisée par chromatographie par la méthode du témoin interne, par la R.M.N. du fluor et hydrogène et par spectrométrie de masse [44] [45] [46].

Pour l'analyse quantitative en chromatographie en phase gazeuse, nous avons utilisé la méthode dite de "normalisation interne". Le pourcentage de  $S_i$  du  $i^{\text{ème}}$  composant du mélange est:

$$S_i = \frac{A_i}{\sum_1^n A_i} \cdot 100 \quad \begin{array}{l} A_i = \text{aire du } i^{\text{ème}} \text{ pic} \\ n = \text{nombre total des pics du} \\ \text{chromatogramme.} \end{array}$$

La détection est faite essentiellement au catharomètre; les variations de conductibilité d'un composé à l'autre doivent être faibles, étant donné que nos dérivés fluorés proviennent toujours de la même famille.

L'étalonnage est réalisé par rapport au benzène.

La colonne utilisée est une SE 30 10% W 80/100 de longueur 4 m en programmation de température. Cette colonne résiste bien aux températures élevées qui sont parfois nécessaires.

Pour le rendement molaire total de tous les composés obtenus, nous avons effectué le calcul suivant:

$$R_M = \left[ \sum_1^n \frac{R \cdot S_i}{100 \cdot M_i} \right] M_0 \quad \begin{array}{l} n = 5 \text{ ou } 6 \text{ généralement } (C_6Cl_6 \text{ ou } C_5Cl_5N) ; \\ S_i = \text{pourcentage d'aire chromatographique;} \\ R = \text{rendement pondéral } (\%) ; \\ M_i = \text{masse molaire du composé } i ; \\ M_0 = \text{masse molaire du composé de départ.} \end{array}$$

Pour le pourcentage de fluoration  $\rho_F$  :

$$\rho_F = \frac{\sum_1^n F_i}{\sum_1^n A_i} \cdot 100 \quad \begin{array}{l} F_i = \text{aire chromatographique d'un composé fluoré;} \\ \sum_1^n A_i = \sum_1^n F_i + \text{l'aire du produit de départ non trans-} \\ \text{formé en dérivé fluoré.} \end{array}$$

$\rho_F$  représente donc le pourcentage des produits fluorés par rapport au total des produits obtenus dans le piège.

## ETUDE COMPARATIVE DE L'INFLUENCE DES DIFFERENTS PARAMETRES REACTIONNELS

### a) L'influence de la durée de réaction

Dans une enceinte fermée, cette notion de temps de contact est ramenée à un problème d'accès aux ions  $F^-$  du  $KF$  solide. En effet sur une particule de cristal solide de  $KF$ , lorsque l'échange  $F/Cl$  a été effectué, nous avons formation de  $KCl$  à la surface qui empêche d'utiliser les ions  $F^-$  non superficiels.

Par suite il est avant tout nécessaire d'utiliser KF solide aussi finement divisé que possible. Ce facteur granulométrique de KF solide est le seul qui permette d'agir sur la possibilité de réduire les durées de réaction, contrairement aux expériences avec KF liquide ruisselant sur un support inerte en graphite [19] [37] [38].

Ceci explique la nécessité d'utiliser en enceinte fermée des quantités de KF relativement plus importantes que les quantités stoechiométriques.

Nous notons que les temps de réaction sont très variables selon que l'on considère des molécules polaires comme  $C_5Cl_5N$  ou apolaires comme  $C_6Cl_6$  pour des taux de fluoration ou des valeurs de rendements en produits fluorés comparables. De plus la répartition des différents produits fluorés varie également avec les temps de réaction. Ces faits sont illustrés dans les graphes des Fig.1a et Fig.1b .

Par ailleurs, les durées de réaction sont fonction des autres paramètres dont en particulier la température.

Nous retrouvons encore d'une manière générale que les valeurs de  $R_M$  diminuent avec la durée de réaction alors que corrélativement les valeurs de  $\rho_F$  atteignent 100% ( $5^h$  à  $300^\circ C$  pour  $C_5Cl_5N$  ;  $25^h$  à  $400^\circ C$  pour  $C_6Cl_6$  ), toutes choses égales par ailleurs.

D'ores et déjà, nous pouvons indiquer que le procédé décrit dans [19] [37] [38] - utilisant KF dans une phase liquide ruisselant sur un support inerte - et le procédé utilisant KF solide en enceinte fermée, conduisent à des valeurs de  $R_M$  et  $\rho_F$  relativement comparables. Ce point particulier est à l'origine du développement d'une nouvelle technique décrite (cf. [19]). Il permet d'envisager en effet simultanément et complémentaiement les deux types de réaction: échange gaz - liquide, échange gaz - solide.

L'influence du temps de réaction sur la distribution des produits fluorés est particulièrement illustrée dans les graphes de la Fig.1b pour  $C_6Cl_6$  et  $C_5Cl_5N$  .

#### Remarques:

1) les produits apparaissant après l'injection, correspondent à des traces de  $C_5ClF_4N$  et à des produits légers résultant de réactions secondaires (pyrolyse);

2) les produits apparaissant après la sortie de  $C_5Cl_4FN$ , correspondent à des traces de  $C_5Cl_5N$  et à des produits de condensations du type dipyridyle (masses molaires = 364, 380, 396 ou 412 ) ou diphényl quand on travaille avec  $C_6Cl_6$ ;

3) pour  $C_5Cl_4FN$ , on n'observe pas des isomères.

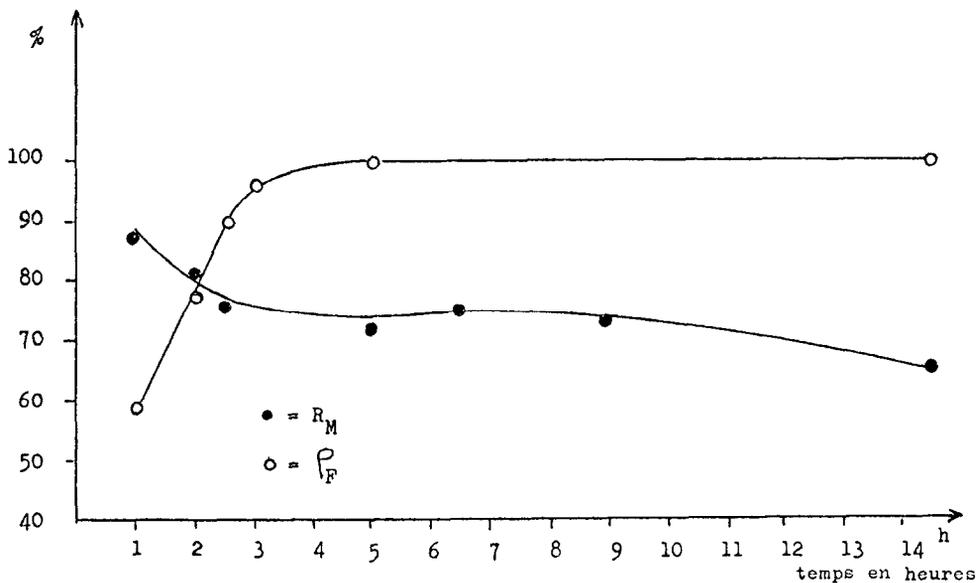


Fig.1a<sub>1</sub> . Le rendement et le taux de fluoration en fonction du temps;  $T = 300^\circ\text{C}$ ,  $C_5Cl_5N/KF = 0,115$  mole,  $C_5Cl_5N = 0,004$  mole, volume =  $24\text{ cm}^3$ .

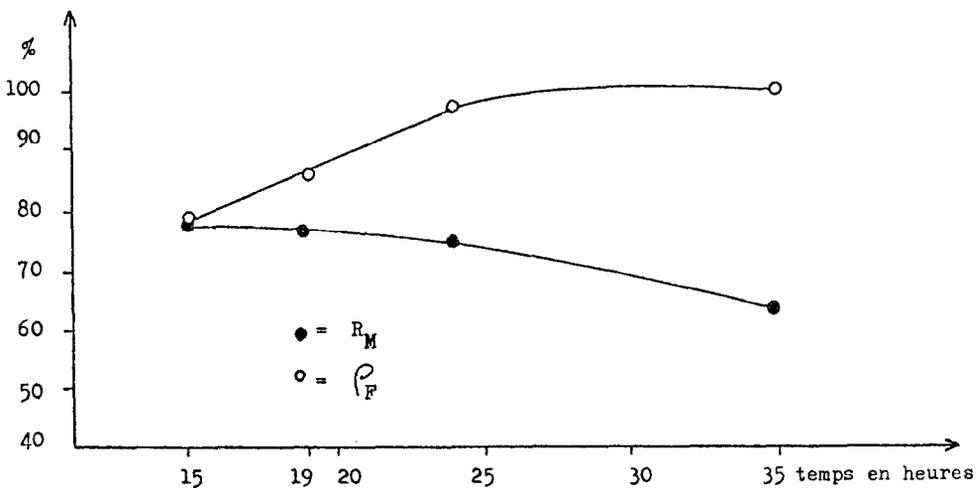


Fig.1a<sub>2</sub> . Le rendement et le taux de fluoration en fonction du temps;  $T = 400^\circ\text{C}$ ,  $C_6Cl_6/KF = 0,102$  mole,  $C_6Cl_6 = 0,007$  mole, volume =  $41\text{ cm}^3$ .

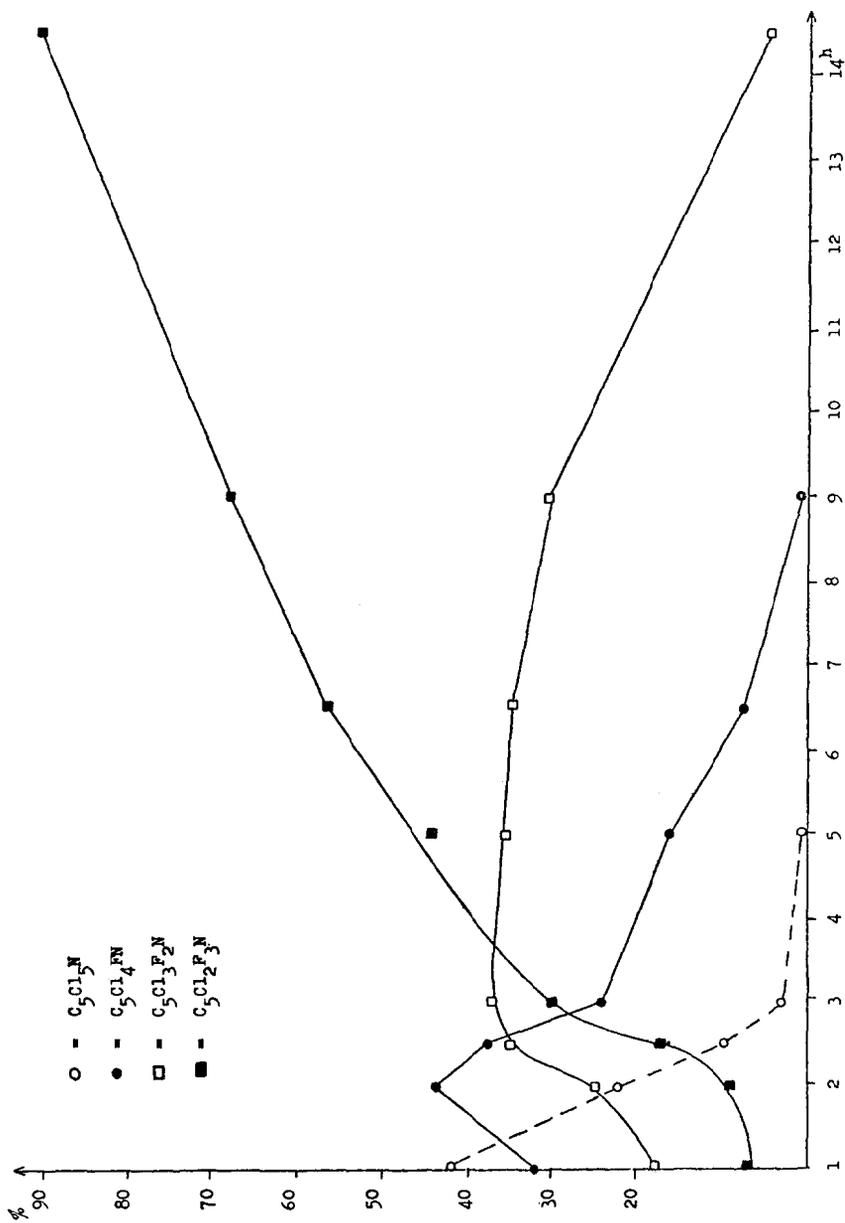


Fig. 1b. La répartition des produits fluorés en fonction du temps, de  $C_5Cl_5N$ ;  $T = 300^\circ C$ ,  $C_5Cl_5N/KF = 0,115$  mole,  $C_5Cl_5N = 0,004$  mole, volume =  $24 \text{ cm}^3$ .

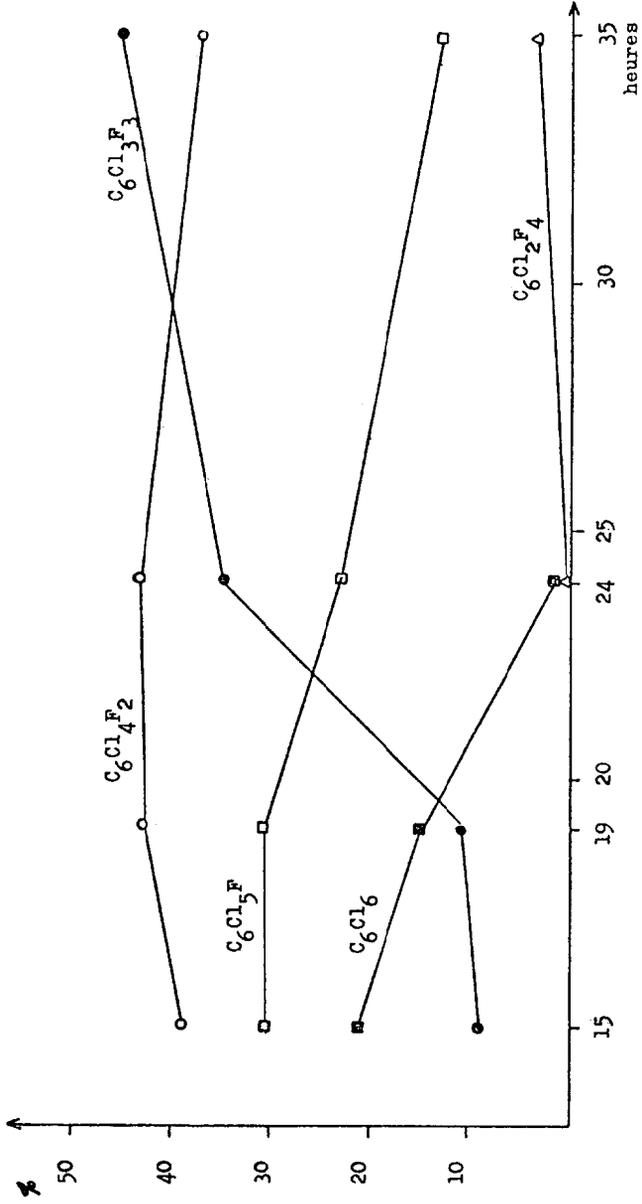


Fig. 1b<sub>2</sub>. La répartition des produits fluorés en fonction du temps;  $T = 400^\circ C$ ,  $C_6Cl_6/KF = 0,102$  mole,  $C_6Cl_6 = 0,007$  mole, volume =  $41 \text{ cm}^3$ ; pour  $15^h$  et  $19^h$ , nous avons réalisé 2 expériences.

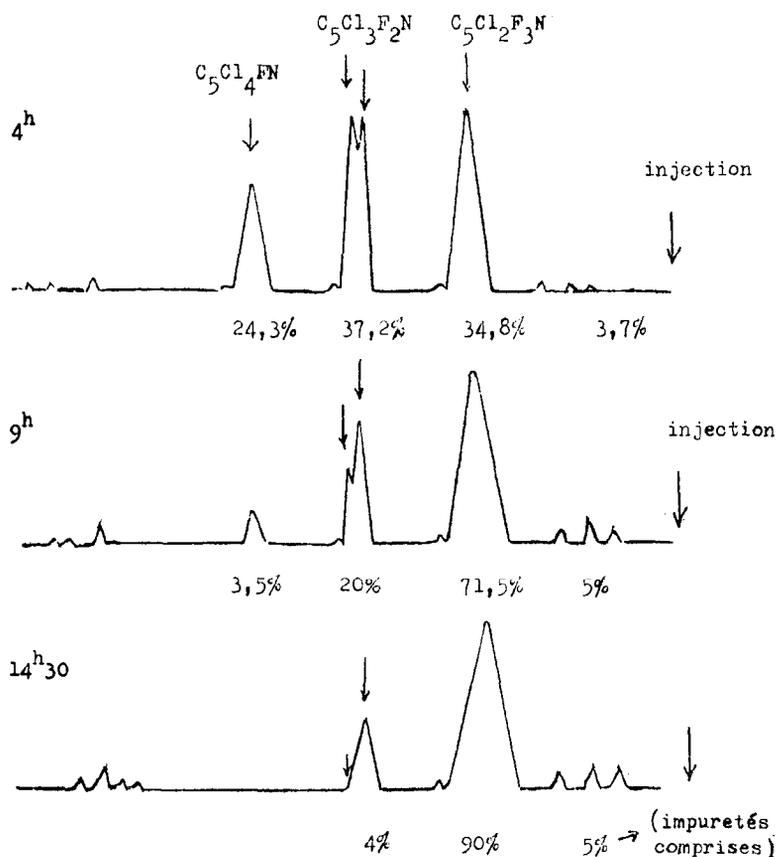


Fig.1c . Chromatogrammes montrant l'évolution de la fluoruration des isomères de  $C_5Cl_3F_2N$  en fonction du temps (4<sup>h</sup>, 9<sup>h</sup> et 14<sup>h</sup><sub>30</sub>) à 300°C,  $C_5Cl_5N/KF = 0,115$  mole,  $C_5Cl_5N = 0,004$  mole, volume = 24 cm<sup>3</sup>.

L'augmentation importante de la durée de réaction favorise essentiellement l'obtention de  $C_5Cl_2F_3N$  et  $C_6Cl_3F_3$  dans les conditions précisées. L'obtention de produits plus fluorés, exige une variation des autres paramètres réactionnels, comme nous le décrivons par la suite.

Par ailleurs, nous avons observé dans le cas des dérivés de la pentachloropyridine, une variation de la proportion relative des isomères de position de  $C_5Cl_4FN$  et  $C_5Cl_3F_2N$  avec la durée de la réaction. Ceci est parfaitement illustré dans l'évolution des chromatogrammes de la Fig.1c . Ceci peut s'expliquer en termes de mécanismes de la réaction  $SN_2$  aromatique: la substitution en position 2, voisine de l'atome d'azote, se faisant plus facilement qu'en position 4 par exemple.

### b) L'influence de la température

Nous avons observé précédemment que pour des températures relativement peu élevées (300°C pour  $C_5Cl_5N$  ; 400°C pour  $C_6Cl_6$  ) et des durées de réaction de plusieurs heures ( 2h pour  $C_5Cl_5N$  ; 20h pour  $C_6Cl_6$  ), les rendements  $R_M$  de l'ordre de 80% sont des valeurs très acceptables.

Nous avons essayé d'améliorer les valeurs de  $\rho_F$  et surtout le taux de fluoration en faisant varier la température de travail.

Pour  $C_5Cl_5N$  et un temps de réaction de 2h, il faut atteindre une température de 400°C pour obtenir une valeur de  $\rho_F$  égale à 100% . Cependant, et comme nous pouvions le prévoir, la valeur de  $R_M$  diminue de l'ordre de 10% (Fig.2a<sub>2</sub> ) .

Pour  $C_6Cl_6$  , l'influence de la variation de température de 400° à 450°C produit une diminution de 15% de  $R_M$  ,  $\rho_F$  étant égal à 100% (Fig.2a<sub>1</sub>).

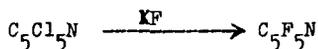
Cependant, l'effet le plus notable de l'influence de la température se traduit dans l'examen de la nature et de la distribution des produits fluorés (Fig.2b<sub>1</sub> et Fig.2b<sub>2</sub> ). En particulier, nous avons une production de plus en plus affirmée des produits  $C_6F_6$  ,  $C_6ClF_5$  et  $C_6Cl_2F_4$  , absents préalablement.

Il est intéressant de remarquer que la production de ce type de composés est très sensible à des variations de température dans une fourchette assez étroite ( < 50°); la combinaison judicieuse temps de réaction - température, pourrait donc permettre une orientation sélective vers l'obtention d'un produit déterminé.

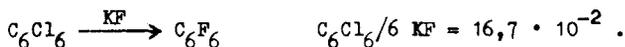
Si nous examinons les résultats relatifs à  $C_5Cl_5N$  , nous constatons précisément que pour un temps de réaction de 2h , et une température de 480°C, nous obtenons essentiellement un seul dérivé  $C_5Cl_2F_3N$  (90%). L'obtention de dérivés plus fluorés de la pyridine nécessite des temps de réaction certainement plus longs, comme l'indiquent les résultats de Chambers et coll. (16<sub>b</sub> ) qui opèrent à 480°C durant 24<sup>h</sup> et 19<sup>h</sup> , avec un rapport molaire  $C_5Cl_5N/KF$  de 1/11,5 et 1/13 pour obtenir respectivement 90% et 70% de  $C_5F_5N$  , et 10% et 25% de  $C_5ClF_4N$  ( $R_M = 76,2\%$  et  $95\%$  ). Banks et coll. (43<sub>b</sub> ) opèrent à 480°C et 500°C avec des rapports molaires  $C_5Cl_5N/KF$  de 1/26,9 et 1/20 durant 18<sup>h</sup> pour obtenir 62% et 92% de  $C_5F_5N$ .

### c) L'influence de la concentration en ions $F^-$

Nous avons fait varier la concentration en ions  $F^-$  exprimée sous la forme du rapport molaire de produit perchloré de départ ( $C_6Cl_6$  ou  $C_5Cl_5N$  ) au nombre de moles de  $KF$  utilisé . Si la réaction :



s'effectuait dans les conditions stoechiométriques, la valeur de ce rapport serait de: 1 mole  $C_5Cl_5N/5$  moles de  $KF = 20 \cdot 10^{-2}$ . De même pour  $C_6Cl_6$  :



Examinons comment l'influence de la concentration en ions  $F^-$  se traduit sur les divers rendements et sur la distribution des produits chlorofluorés:

#### α) L'influence sur $R_M$

Comme l'indiquent les graphes des Fig.3a, quelle que soit la température, et pour les deux types de molécules  $C_6Cl_6$  et  $C_5Cl_5N$ , les valeurs de  $R_M$  augmentent avec la diminution de  $KF$  (le rapport  $C_5Cl_5N/KF$  augmente). Rappelons que ce rendement  $R_M$  traduit l'importance de la dégradation thermique.

Cette variation, étonnante à priori, ne peut être expliquée en termes de stabilité thermique relative des composés chlorofluorés. En effet, plus les molécules organiques sont fluorées, plus elles sont thermiquement stables en général. Nous pensons que deux explications différentes peuvent être proposées:

1) La solvatation d'une partie des ions  $K^+$  et  $F^-$  par les molécules chlorofluorées. Ce phénomène serait plus important pour les dérivés de  $C_5Cl_5N$  (polaires), que pour les dérivés de  $C_6Cl_6$ , et d'autant plus que l'excès de  $KF$  est prononcé. Une partie des composés chlorofluorés resterait "combinée" avec le sel  $KF-KCl$  en excès après réaction ;

2) La décomposition thermique autocatalytique de  $C_5Cl_5N$  ou  $C_6Cl_6$  par les ions  $F^-$  en compétition avec la réaction de substitution nucléophile. Nous observons en effet un dépôt noir de carbone sur les parois du tube après la réaction. Par ailleurs nous avons réalisé les expériences suivantes sans  $KF$  :

- nous avons fait réagir  $C_5Cl_5N$  avec et sans  $KCl$  durant  $2^h$  à  $450^\circ C$ ; à la fin de l'expérience le tube est encore blanc; le liquide qui se condense est légèrement jaunâtre (dû probablement à  $Cl_2$ );  $R_M \geq 97\%$  ;

- de même en faisant réagir  $C_6Cl_6$  avec et sans  $KCl$  durant  $18^h$  à  $480^\circ C$ , nous observons une légère coloration jaunâtre dans le liquide qui se condense; le tube est tapissé d'un peu de noir ainsi que la couche supérieure du sel;  $R_M \geq 96,5\%$ .

L'origine de la décomposition semble donc bien attachée à la présence de  $KF$ .

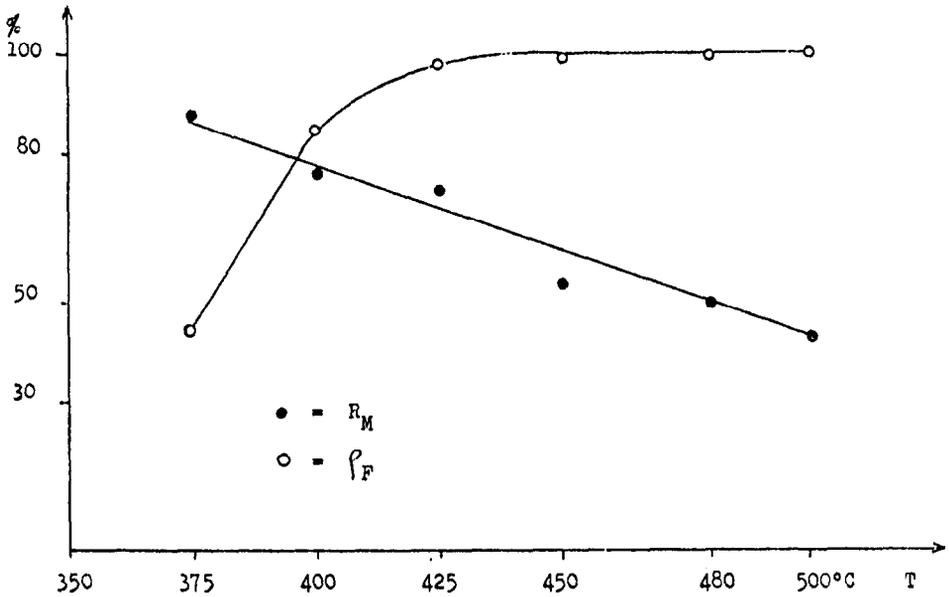


Fig. 2a<sub>1</sub> : La fluoruration de  $C_6Cl_6$  en fonction de la température :  $C_6Cl_6/KF = 0,102$  mole,  $C_6Cl_6 = 0,007$  mole, durée de réaction =  $19^h$ , volume =  $41\text{ cm}^3$ .

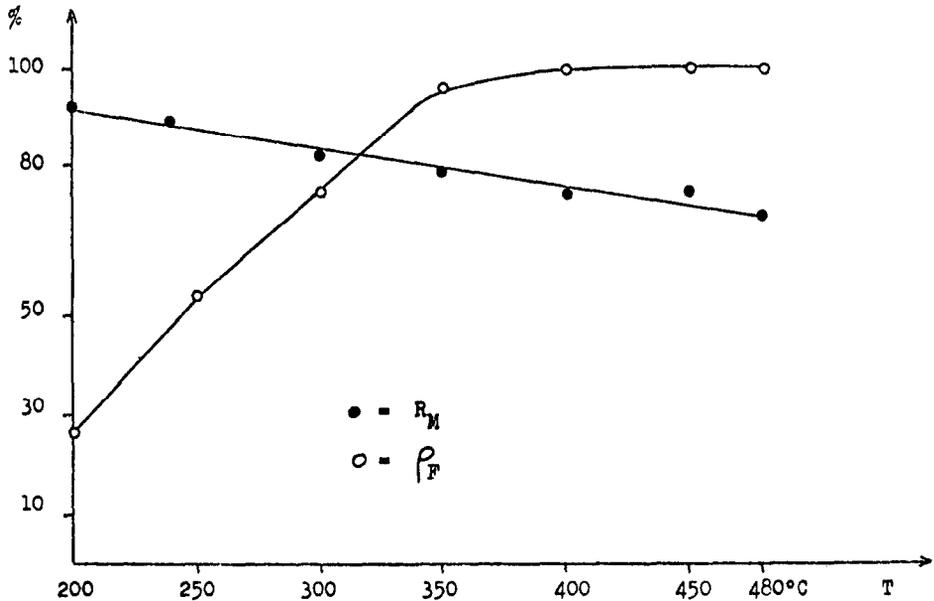


Fig. 2a<sub>2</sub> : Le rendement molaire et le taux de fluoruration en fonction de la température ;  $C_5Cl_5N/KF = 0,115$  mole,  $C_5Cl_5N = 0,004$  mole, durée de réaction =  $2\text{ h}$ , volume =  $24\text{ cm}^3$ .

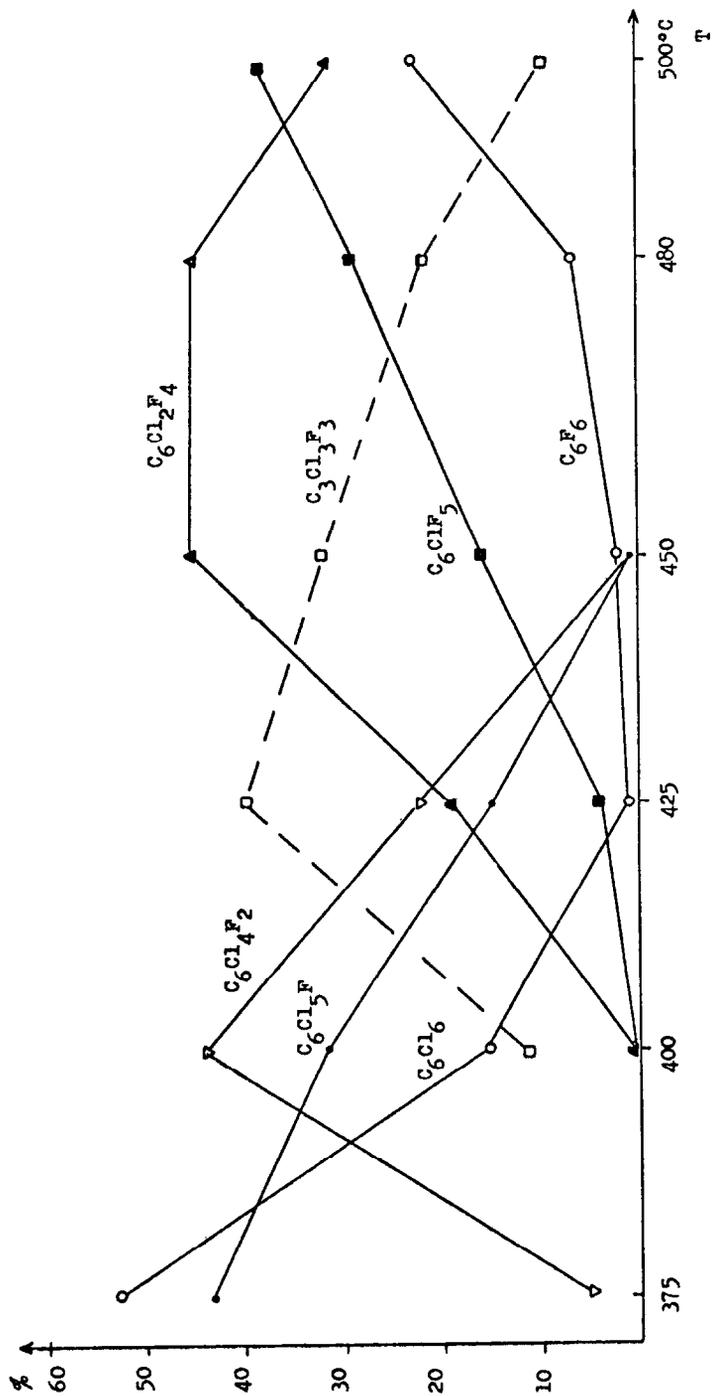


Fig.2b<sub>1</sub>. La répartition des dérivés chlorofluorés de l'hexachlorobenzène en fonction de la température ; durée de réaction = 19<sup>h</sup>, C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>/KF = 0,102 mole, C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> = 0,007 mole, volume = 41 cm<sup>3</sup>.

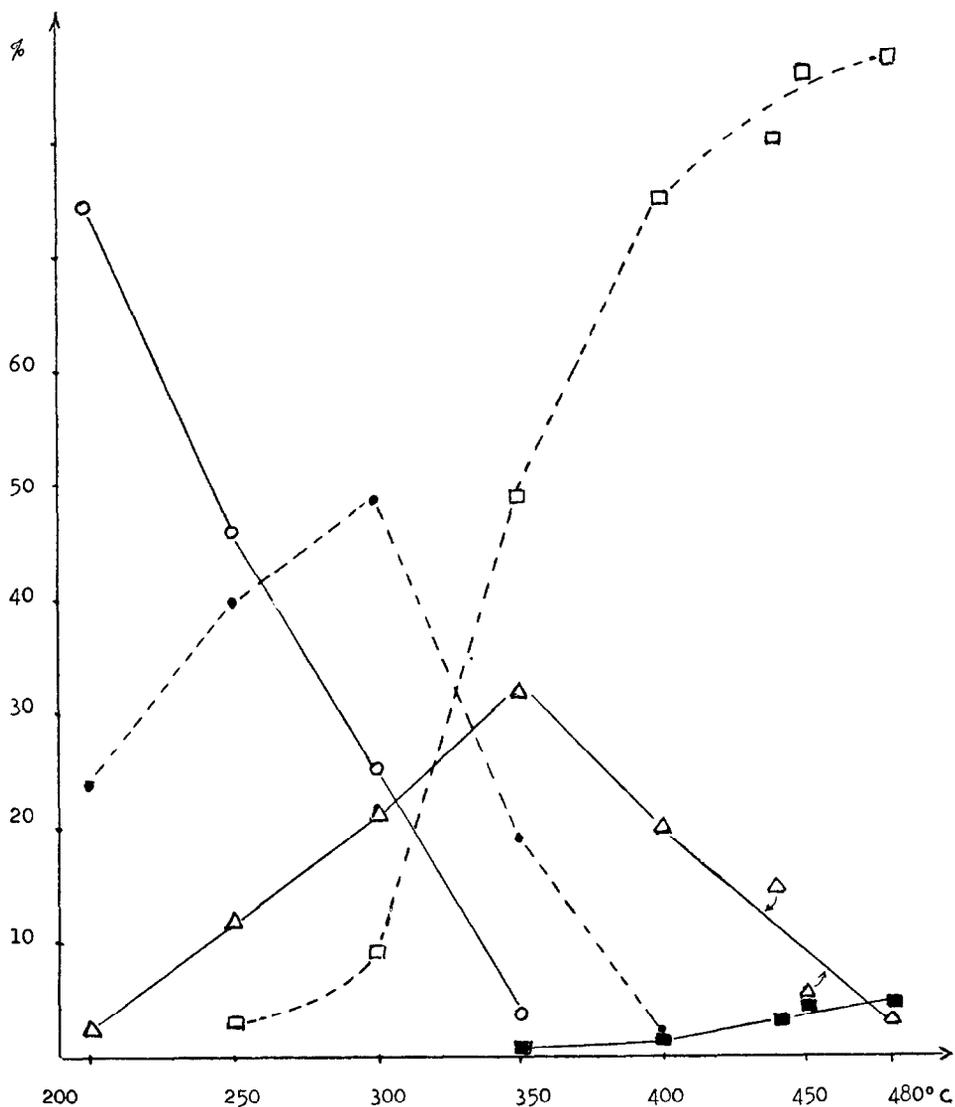


Fig. 2b<sub>2</sub>. Influence de la température sur la répartition des produits fluorés,  $C_5Cl_5N/KF = 0,115$  mole,  $C_5Cl_5N = 0,004$  mole ; durée de la réaction = 2<sup>h</sup>, volume = 24 cm<sup>3</sup>.  $\circ \Rightarrow C_5Cl_5N$  ;  $\bullet \Rightarrow C_5Cl_4FN$  ( traits interrompus ) ;  $\Delta \Rightarrow C_5Cl_3F_2N$  ;  $\square \Rightarrow C_5Cl_2F_3N$  ( traits interrompus ) ;  $\blacksquare \Rightarrow C_5ClF_4N + C_5F_5N$ .

### β) L'influence sur $\rho_F$

Nous constatons sur les graphes des Fig.3a, que le rendement en produits fluorés est de l'ordre de 100% pour des valeurs de rapports molaires  $C_5Cl_5N/KF$  (ou  $C_6Cl_6/KF$ ) inférieures à  $8 \cdot 10^{-2}$ , quelle que soit la température pour des durées de réaction de 2<sup>h</sup> (ou 14<sup>h</sup>30 pour  $C_6Cl_6$ ). Nous constatons également, que plus la température est élevée, et plus la quantité de produits est importante. Les essais effectués pendant un temps de réaction plus long (3<sup>h</sup>20 à 480°C), montrent également que la quantité de produits fluorés augmente notablement avec le temps, ceci autorisant la possibilité d'utiliser un rapport  $C_5Cl_5N/KF = 20 \cdot 10^{-2}$ , associé à une température plus élevée.

Cependant l'augmentation des pourcents de KF ne conduit pas à l'obtention des produits perfluorés; ceci est particulièrement mis en évidence dans les graphes des Fig.3b.

De même pour les dérivés fluorés de  $C_6Cl_6$  (Fig.3a<sub>5</sub>, 400°C durant 14<sup>h</sup>30), nous constatons que  $\rho_F$  ne s'approche des 100% que pour un large excès de KF ( $C_6Cl_6/KF < 6,7 \cdot 10^{-2}$ ). Cet excès n'est plus nécessaire à température élevée (cf. tableau I).

### γ) L'influence sur la distribution

Les différentes Fig.3b nous montrent qu'il est difficile de dépasser le stade de  $C_5Cl_2F_3N$  quel que soit le rapport  $C_5Cl_5N/KF$ . Il n'y a qu'à 400°C (Fig.3b<sub>3</sub>) où des produits perfluorés apparaissent nettement pour 2<sup>h</sup> de réaction. A 480°C (Fig.3b<sub>4</sub>), la quantité de produits perfluorés est encore plus importante.

Comme pour les paramètres temps ou température, nous observons un large excès de  $C_5Cl_2F_3N$  pour certaines valeurs du rapport  $C_5Cl_5N/KF$ , correspondant à un large excès de KF (300° à 350°C); cependant pour 400°C et 480°C (Fig.3b<sub>3</sub> et 3b<sub>4</sub>), le maximum se produit déjà pour  $5,8 \cdot 10^{-2}$  et même  $11,6 \cdot 10^{-2}$  (3<sup>h</sup>20 de réaction pour cette dernière valeur). Ceci est confirmé par les expériences du tableau I ci-après (2<sup>h</sup> de réaction, 450°C et rapport molaire de  $11,6 \cdot 10^{-2}$ ).

La Fig.3b<sub>5</sub> montre la distribution des dérivés de  $C_6Cl_6$  à 400°C et 14<sup>h</sup>30 de réaction;  $C_6Cl_3F_3$  est une forme prédominante pour un excès de KF ( $C_6Cl_6/KF = 1,7 \cdot 10^{-2}$  molaire) et dépasse 60%. Aucune autre forme n'atteint ce pourcentage:  $C_6Cl_4F_2$  atteint 50%,  $C_6Cl_5F$  35%.

L'effet de la température contribue à diminuer largement l'excès de KF: pour  $C_6Cl_6/KF = 10,2 \cdot 10^{-2}$ , nous obtenons de bonnes perfluorations pour 450° à 500°C (Fig.2b<sub>1</sub> et tableau I); l'excès de KF n'est même plus souhaitable comme le montrent aussi les expériences à 450°C de Lundin et coll. [47].

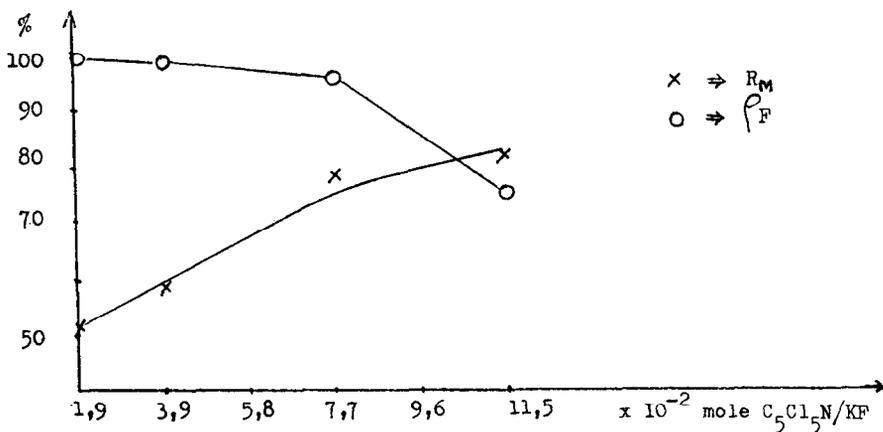


Fig. 3a<sub>1</sub>. La variation du rendement et du taux de fluoruration en fonction des proportions molaires croissantes;  $T = 300^\circ C$ , durée de la réaction = 2<sup>h</sup>,  $C_5Cl_5N = 0,004$  mole, volume de l'enceinte = 24 cm<sup>3</sup>.

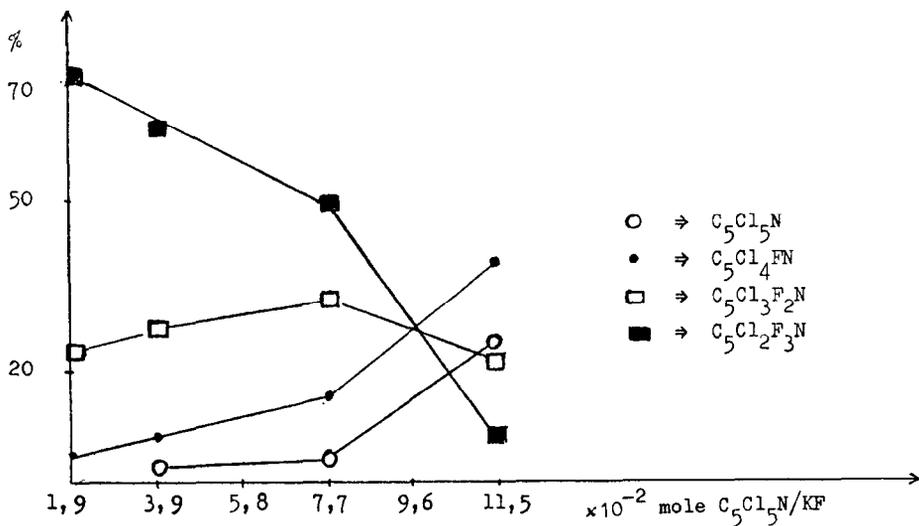


Fig. 3b<sub>1</sub>. La fluoruration en fonction des proportions molaires croissantes de  $C_5Cl_5N$  par rapport à  $KF$ ;  $T = 300^\circ C$ , durée de la réaction = 2<sup>h</sup>,  $C_5Cl_5N = 0,004$  mole, volume 24 cm<sup>3</sup>.

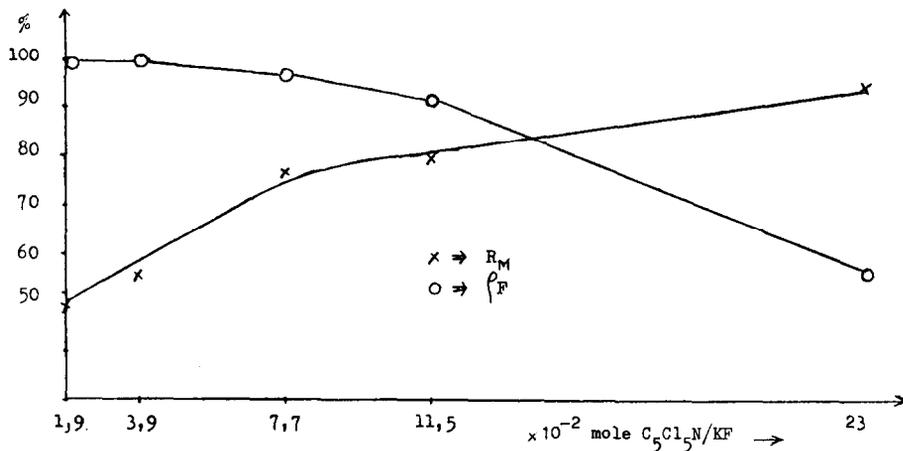


Fig. 3a<sub>2</sub>. Le rendement et le taux de fluoruration en fonction des proportions croissantes de  $C_5Cl_5N$  par rapport à  $KF$ ; 2<sup>h</sup> de réaction,  $T = 350^\circ C$ ,  $C_5Cl_5N = 0,004$  mole, volume = 24 cm<sup>3</sup>.

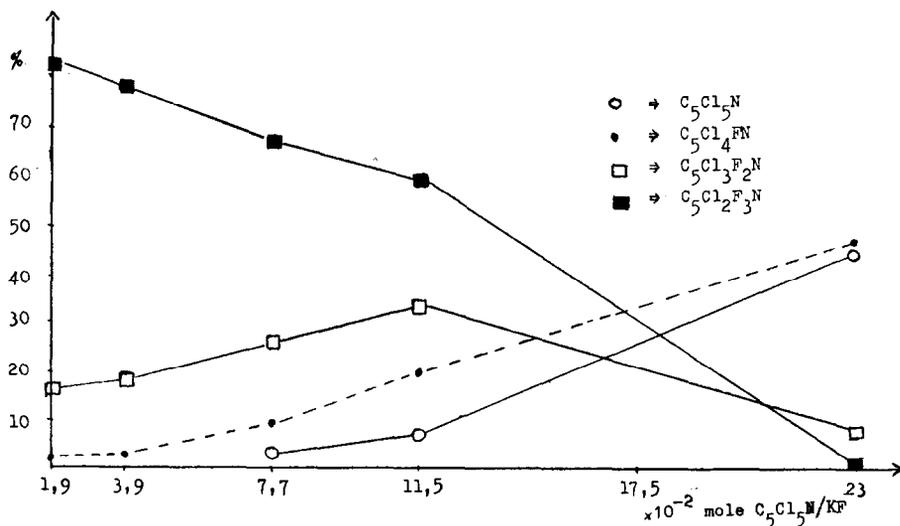


Fig. 3b<sub>2</sub>. La fluoruration en fonction des proportions croissantes de  $C_5Cl_5N$  par rapport à  $KF$ ; durée de la réaction = 2<sup>h</sup>,  $T = 350^\circ C$ ,  $C_5Cl_5N = 0,004$  mole, volume = 24 cm<sup>3</sup>. On observe des traces de  $C_5F_4ClN$  et  $C_5F_5N$  pour les concentrations élevées de  $KF$ .

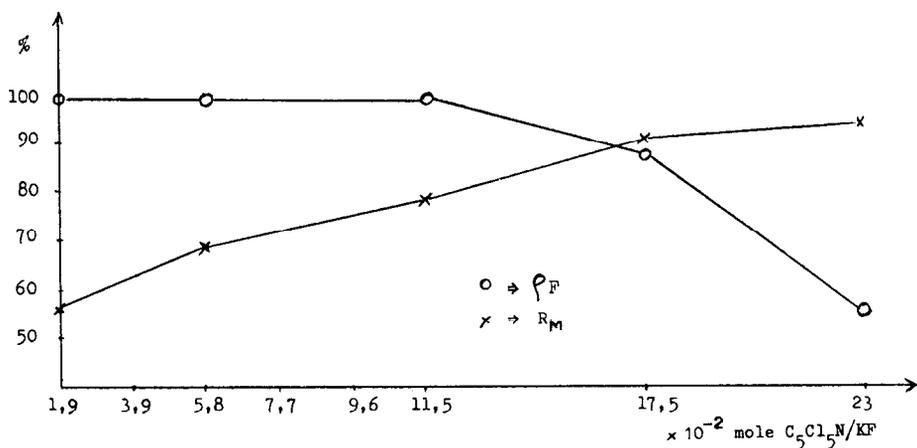


Fig. 3a<sub>3</sub>. Le rendement et le taux de fluoruration de la fluoruration de  $C_5Cl_5N$  en fonction des proportions molaires croissantes de  $C_5Cl_5N/KF$ ;  $T = 400^\circ C$ , durée de la réaction = 2<sup>h</sup>,  $C_5Cl_5N = 0,004$  mole, volume = 24 cm<sup>3</sup>.

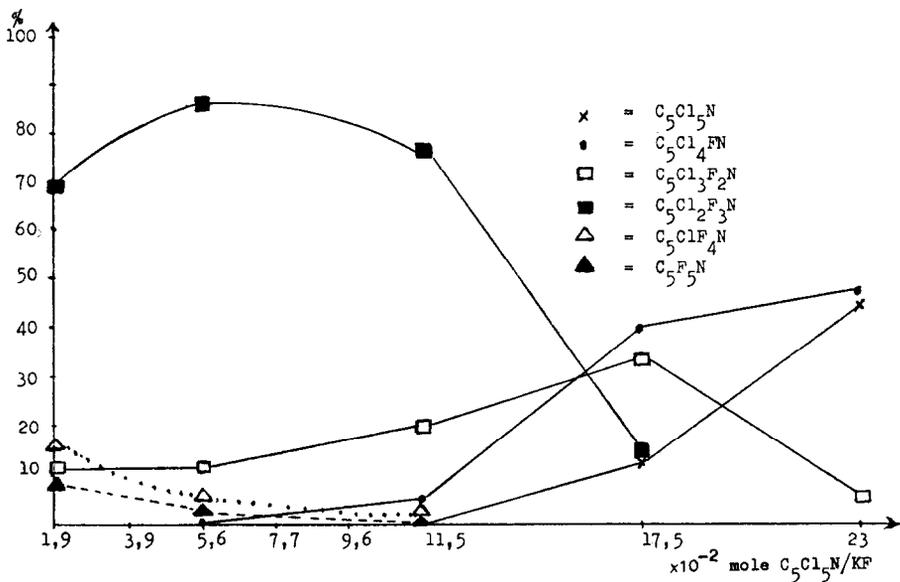


Fig. 3b<sub>3</sub>. La fluoruration de  $C_5Cl_5N$  en fonction des proportions molaires croissantes du rapport  $C_5Cl_5N/KF$ ;  $T = 400^\circ C$ , durée de la réaction = 2<sup>h</sup>,  $C_5Cl_5N = 0,004$  mole, volume = 24 cm<sup>3</sup>.

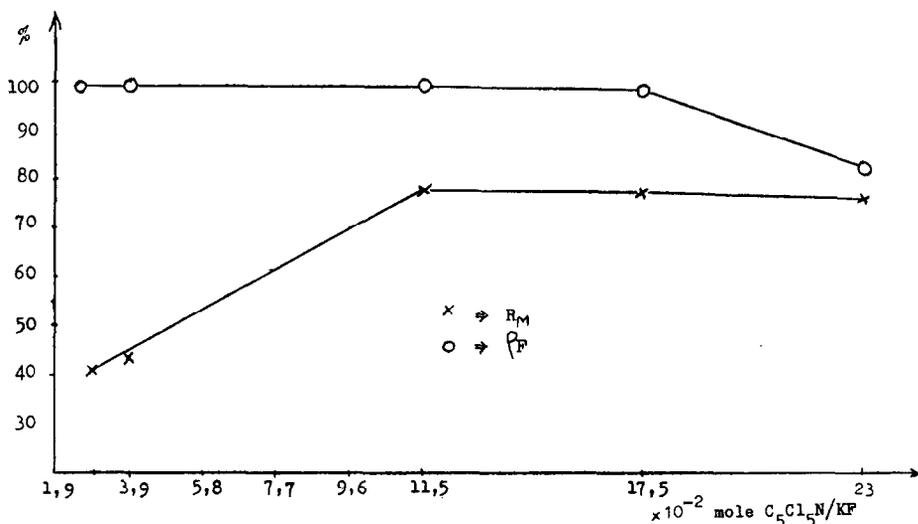


Fig. 3a<sub>4</sub>. Le rendement et le taux de fluoruration pour la fluoruration en fonction des proportions croissantes du rapport  $C_5Cl_5N/KF$ ,  $C_5Cl_5N = 0,004$  mole,  $T = 480^\circ C$ , durée de la réaction =  $3^h20$ , volume de l'enceinte =  $24\text{ cm}^3$ .

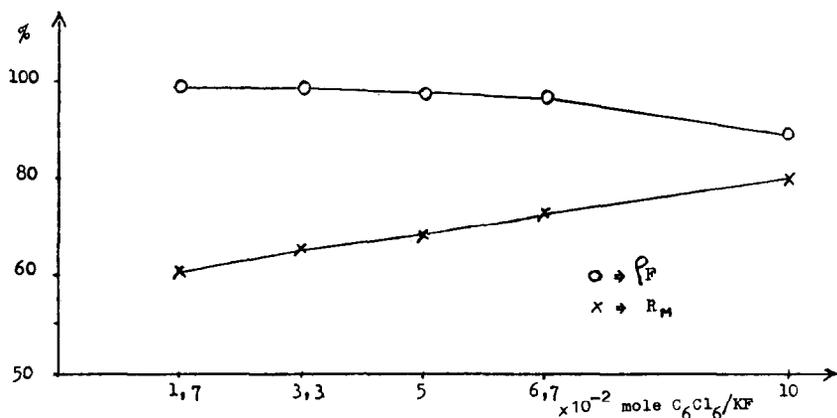


Fig. 3a<sub>5</sub>. Le rendement et le taux de fluoruration en fonction des proportions molaires croissantes de  $C_6Cl_6/KF$ ,  $C_6Cl_6 = 0,007$  mole;  $T = 400^\circ C$ , durée de la réaction =  $14^h30$ , volume =  $41\text{ cm}^3$ .

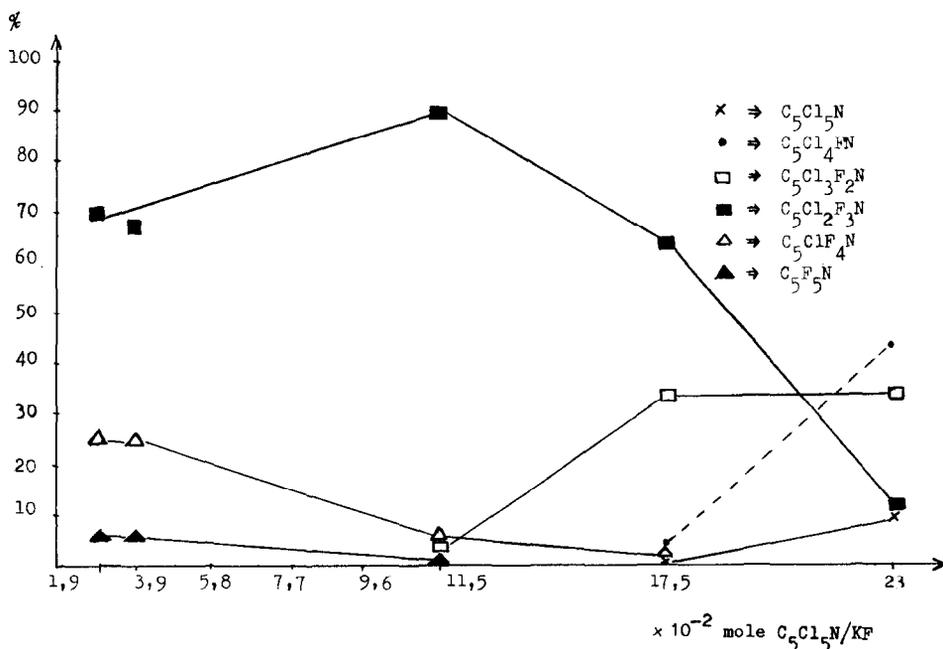


Fig.3b<sub>4</sub> . La fluoration de C<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub>N en fonction des rapports molaires croissants de C<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub>N/KF ; T = 480°C, durée de la réaction = 3<sup>h</sup>20, C<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub>N = 0,004 mole, volume = 24 cm<sup>3</sup>.

Tableau I . Influence de la concentration sur la fluoration à haute température .

T°C	Rapport molaire x10 <sup>-2</sup>	Volume	durée	R <sub>M</sub>
480°C	C <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> /KF = 17,8	41cc	19 <sup>h</sup>	63%
480°C	" = 10,2	41cc	19 <sup>h</sup>	49%
480°C	" = 3,4	41cc	19 <sup>h</sup>	52%
450°C	" = 10,2	41cc	19 <sup>h</sup>	55%
450°C	" = 3,4	41cc	19 <sup>h</sup>	60,5%
450°C	C <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub> N/KF = 11,5	24cc	2 <sup>h</sup>	75%
450°C	" = 3,8	24cc	2 <sup>h</sup>	77%

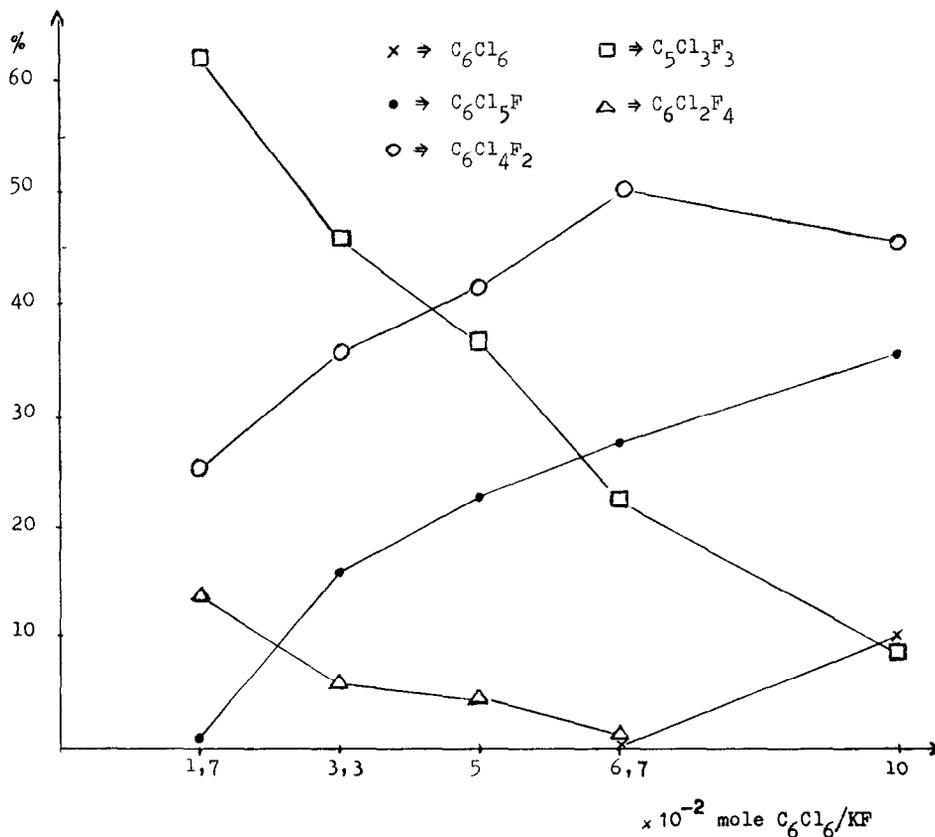


Fig. 3b<sub>5</sub>. La fluoruration de  $C_6Cl_6$  en fonction des rapports molaires croissants de  $C_6Cl_6/KF$ ;  $T = 400^\circ C$ , durée de réaction =  $14^h30$ ,  $C_6Cl_6 = 0,007$  mole, volume =  $41\text{ cm}^3$ .

$C_6Cl_6$	$C_6Cl_5F$	$C_6Cl_4F_2$	$C_6Cl_3F_3$	$C_6Cl_2F_4$	$C_6ClF_5$	$C_6F_6$
—	—	14,5%	55,5%	25%	4%	1%
—	—	—	21,2%	44%	28,8%	6%
—	—	13,5%	62,5%	21,5%	1%	1%
—	—	1%	33,5%	46%	16,7%	2,8%
—	—	20,7%	64,7%	14,6%	—	—

$C_5Cl_5N$	$C_5Cl_4FN$	$C_5Cl_3F_2N$	$C_5Cl_2F_3N$	$C_5ClF_4N$	$C_5F_5N$
—	—	4,5%	87,5%	4%	4%
—	—	9%	87%	2%	2%

## Remarque :

Les analyses en spectrométrie de masse ont par ailleurs montré l'existence de traces de produits condensés du type biphenyl ou dipyridyl [19]. Bardin et Yakobson [48] ont aussi trouvé des biphenyls avec des polyholobenzènes et  $SbF_5$  (réaction à  $80^\circ C$  durant  $28^h$ ).

COMPARAISON DES FLUORATIONS PAR INSUFFLATION DANS KF-KCl FONDU ET LES FLUORATIONS EN ENCEINTES FERMÉES CONTENANT KF SOLIDE ET CONCERNANT  $C_6Cl_6$  ET  $C_5Cl_5N$

Nous allons comparer les résultats obtenus par J. Hitzke et J. Guion dans [37] (fluoruration par insufflation dans KF-KCl fondu à  $t > 620^\circ C$ ) et les fluorations précédemment décrites (enceintes fermées).

-  $C_6Cl_6$  dans les deux procédés

Comparons d'abord  $R_M$  et  $P_F$ . Dans le tableau III de [37] page 813, les fluorations aboutissent à  $C_6Cl_3F_3$  et  $C_6Cl_2F_4$  et même à quelques pourcents de  $C_6ClF_5$  (expériences 1 à 4). Ces expériences sont comparables à celles en enceintes fermées entre  $400^\circ$  et  $425^\circ C$  (Fig.2a<sub>1</sub> et 2b<sub>1</sub>). Dans les deux cas nous avons :

	$R_M$	$P_F$	Temps de réaction	Température de réaction
$T_1$ Procédé par insufflation	43 - 67%	74 - 88,1%	quelques secondes	$645^\circ C$
Enceintes fermées	72 - 75%	84 - 98%	$19^h$	$400 - 425^\circ C$

Pour les expériences 5, 6 et 7 (tableau III de [37]) et les résultats entre  $375^\circ$  et  $400^\circ C$  (Fig.2a<sub>1</sub>), il résulte :

	$R_M$	$P_F$	Temps de réaction	Température de réaction
$T_2$ Procédé par insufflation	75 - 91%	45 - 74,5%	quelques secondes	$645^\circ C$
Enceintes fermées	75 - 88%	45 - 84%	$19^h$	$375 - 400^\circ C$

Nous avons de même pour la Fig.1a de [37] et la Fig.1a<sub>2</sub> ci-jointe :

	$R_M$	$P_F$	Temps de réaction	Température de réaction
$T_3$ Procédé par insufflation	65 - 75%	55 - 70%	quelques secondes	$620 - 720^\circ C$
Enceintes fermées	73 - 76%	78 - 100%	$15 \text{ à } 25^h$	$400^\circ C$

Nous constatons que les valeurs de  $T_2$  sont comparables. Les valeurs de  $T_1$  sont de même voisines:  $R_M = 67\%$  et  $75\%$  pour  $\rho_F = 74\%$  et  $84\%$  sauf pour  $R_M = 43\%$ .

Les valeurs de  $T_3$  sont légèrement favorables aux expériences en enceintes fermées. Cependant les différences sont trop faibles et peuvent être dans les limites des incertitudes expérimentales. Notons aussi que les parois surchauffées de la cellule utilisée pour l'insufflation pourraient constituer une cause secondaire de décomposition.

La distribution des dérivés fluorés est assez différenciée dans les deux procédés. Cependant nous avons la possibilité de faire varier indépendamment les paramètres réactionnels, dans les deux cas, pour obtenir un produit déterminé à l'avance avec un pourcentage intéressant.  $C_6Cl_5F$ , par exemple, (cf. Fig.1<sub>b</sub> de [37]), peut s'obtenir essentiellement à  $620^\circ C$  pour un débit produit de  $3g/15min.$  et  $150cm^3/min.$  de gaz vecteur, ou à  $375^\circ C$  (Fig.2<sub>b1</sub>) en tube scellé pendant  $19^h$ . La Fig.2<sub>b1</sub> montre de même la possibilité d'obtenir préférentiellement  $C_6Cl_4F_2$  ( $400^\circ C$ ),  $C_6Cl_3F_3$  ( $425^\circ C$ ),  $C_6Cl_2F_4$  ( $450^\circ - 480^\circ C$ ),  $C_6ClF_5$  ( $500^\circ C$ ); pour  $C_6F_6$  il faut laisser réagir un peu plus à  $480^\circ C$  ou  $500^\circ C$ , que  $19^h$ . Dans le procédé par insufflation cette possibilité de choix semble moins apparente: il suffit cependant de recycler une ou plusieurs fois pour aboutir (cf. conclusion de [37]).

Le facteur le plus intéressant dans le procédé par insufflation, est le temps de réaction: quelques secondes contre  $19$  heures!

-  $C_5Cl_5N$  dans les deux procédés

Dans le tableau II de [37] les fluorations aboutissent à  $C_5Cl_2F_3N$  ( $17$  à  $38\%$ ) et même à quelques pourcents de  $C_5ClF_4N$  et  $C_5F_5N$  ( $630^\circ$  à  $740^\circ C$ ). Ces expériences sont comparables à celles entre  $250^\circ$  et  $350^\circ C$  pour  $2^h$  en enceintes fermées (Fig.2<sub>a2</sub> et 2<sub>b2</sub>); nous avons:

	$R_M$	$\rho_F$	Température de réaction
$T_4$ Procédé par insufflation	56 - 66,5%	65 - 96,2%	630 - 740°C
Enceintes fermées	79 - 89%	54 - 96%	250° - 350°C

Les valeurs sont favorables aux enceintes fermées.

Dans les expériences des Fig.3<sub>a</sub> et 3<sub>b</sub> de [37], nous aboutissons de même à  $C_5Cl_2F_3N$  ( $\sim 60\%$ ) et même à  $C_5ClF_4N$  et  $C_5F_5N$  pour quelques pourcents ( $\sim 10\%$ ). Ces courbes sont éventuellement comparables aux courbes à  $400^\circ C$

(2<sup>h</sup> de réaction) et à 480°C (3<sup>h</sup>20 de réaction); Fig.3a<sub>3</sub> et 3b<sub>3</sub> ainsi que Fig.3a<sub>4</sub> et 3b<sub>4</sub> avec C<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub>N/KF de 1,9·10<sup>-2</sup> à 11,5·10<sup>-2</sup> molaire:

	R <sub>M</sub>	P <sub>F</sub>	Température de réaction
T <sub>5</sub> Procédé par insufflation	40 - 55%	64 - 100%	645°C
Enceintes fermées	56 - 74%	100%	400°C
Enceintes fermées	41 - 78%	100%	480°C

Pour les perfluorations les valeurs de R<sub>M</sub> = 40% , 56% et 41% ne permettent pas de trancher en faveur de l'un ou l'autre procédé.

On remarquera encore dans tous les cas l'intérêt du procédé par insufflation en ce qui concerne les temps de réaction (quelques secondes contre 2<sup>h</sup> dans les meilleurs cas)

D'un point de vue strictement pratique, il est certain que le procédé par enceintes fermées nécessite moins d'investissements et est commode au laboratoire. Le procédé par insufflation permet une fluoration en continu, nécessitant un temps très court particulièrement apprécié dans l'industrie.

#### REFERENCES

- 1 F.W. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc., 70 (1948) 2596.
- 2 M. Hudlicky, Chemistry of Org. Fluorine Cpds, Pergamon, London, 1961, 92.
- 3 K. Fukui and N. Kitano, Japanese Pat. 7761 (1957).
- 4 E. Gryszkiewicz-Trochimowski and O. Gryszkiewicz-Trochimowski, Bull. Soc. Chim. de France, 1953, 123.
- 5 E. Gryszkiewicz-Trochimowski, A. Sporzynski and J. Wnuk, Rec. Trav. Chim., 66 (1947) 413 .
- 6 F.W. Hoffmann, F. Org. Chem., 14 (1949) 105 .
- 7 A.J. Parker, ' Use of dipolar aprotic solvents in organic chemistry ' in Eds. Advances in Organic Chemistry, Methods and Results, Wiley-Interscience, New-York, vol. 5 (1965) p. 1 .
- 8 C.W. Tullock and D.D. Coffmann, J. Org. Chem., 25 (1960) 2016 .
- 9 G.C. Finger, L.D. Starr, D.R. Dickerson, H.S. Gutowsky and J. Hammer, J. Org. Chem., 28 (1963) 1666.
- 10 L.D. Starr and G.C. Finger, Chem. and Ind., London, 1962, 1328.
- 11 J.T. Maynard, J. Org. Chem., 28 (1963) 112 .
- 12 G. Fuller, J. Chem. Soc., 1965, 6364.
- 12a A.J. Parker, Chem. Revs., 69 (1969) 1 and references therein.

- 13 C.W. Tullock, F.S. Fawcett, W.C. Smith and D.D. Coffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 539.
- 14 D.P. Graham, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 955.
- 15 G.C. Finger, C.W. Kruse, R.H. Shiley, R.H. White and H.A. Whaley, *Abstracts Org. Chem. Div., XVI<sup>th</sup> International Congress of Pure and Applied Chemistry, Paris, July 1957*, p. 303.
- 16 R.D. Chambers, R.N. Haszeldine and W.K.R. Musgrave,
  - a - *Proc. Chem. Soc.*, 1964, 83 ;
  - b - *J. Chem. Soc.*, 1964, 3573 .
- 17 H.G. Fielding and F. Nyman, *Brit. Pat. London*, 1 004 375 (Sept. 15, 1965)
- 18 A. Nicolsen, *Ger. Pat.*, 2,128,540 (Dec. 16, 1970, 19 pp ).
- 19 J. Hitzke, *Thèse, Strasbourg*, juin 1976, p. 100 .
- 20 M. Gross et F. Peter, *Bull. Soc. Chim. de France*, 3-4 (1975) 871-873 .
- 21 F. Swarts, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 24 (3) (1892) 474 .
- 22 M. Stacey and J.C. Tatlow, *Advan. Fluorine Chem.*, 1 (1960) 166.
- 23 R.D. Fowler, W.B. Burford, J.M. Hamilton, R.G. Sweet, C.E. Weber, J.S. Kasper and I. Litant in ' *Preparation, Properties and Technology of fluorine and organic fluoro-compounds* ' , C. Slesser and S.R. Schram, Eds Mc Graw-Hill, New-York, 1951 .
- 24 M. Stacey and J.C. Tatlow, *Brit. Pat.*, 914 933 (Jan. 9, 1963).
- 25 J.H. Simons, *J. Electrochem. Soc.*, 95 (1949) 47.
- 26 R.E. Banks, W.M. Cheng and R.N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, 1969, 3407.
- 27 R. Müller, C. Dathe, *J. prakt. Chem.*, 13 (1961) 306.  
R. Müller, C. Dathe, *Z. anorg. allg. Chem.*, 313 (1961) 207.
- 28 K. Fukui and N. Kitano, *Jap. A. A.*, 1957, 764.
- 29 O. Scherer, *DRP*, 713 745 (1940, I.G. Farben).
- 30 G. Schiemann, *E. Bolstad, Ber.*, 61 (1928) 1403.
- 31 K.G. Rutherford, W. Redmond and J. Rigamonti, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 5159.
- 32 G. Olah, A. Pavlath, *Magyar Allam. Ung. P.* 145 778/1956 (1959) C 1963, 5216.
- 33 P. Johncock, R.H. Mobbs and W.K.R. Musgrave, *Ind. Engng. Chem. Design Development*, 1 (1962) 267.
- 34 R.N. Haszeldine, R.E. Banks and A.E. Gingsberg, *Brit. Pat.* 980 248 (Jan. 13, 1965).
- 35 Y. Désirant, *Bull. Classe Sci. Acad. Roy. Bel.*, 1955, 41 759.
- 36 E.T. Mc Bee, V.V. Lindgren and W.B. Ligett, *Ind. Eng. Chem.*, 39 (1947) 378.

- 37 J. Hitzke et J. Guion, Bull. Soc. Chim., 5-6 (1974) 811-814.
- 38 F. Peter, J. Hitzke et J. Guion, Bull. Soc. Chim., 2 (1972) 742-747.
- 39 H.C. Fielding, L.P. Gallimore, H.L. Roberts and B. Tittle, J. Chem. Soc. (C), 1966, 2142.
- 40 P. Bladon, D.W.A. Sharp and J.M. Winfield, Spectrochim. Acta, 20 (1964) 1033.
- 41 R.H. Bennett and G. Fuller, Brit. Pat. 995 927 (1965).
- 42 N.N. Vorozhtsov, V.E. Platonov and G.G. Yakobson, Izves. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 1963, 1534; Bull. Acad. Sci USSR (Engl. tr.), 1963, 1389.
- 43 R.E. Banks, R.N. Haszeldine, J.V. Latham and I.M. Young,  
a - Chem. and Ind., 1964, 835.  
b - J. Chem. Soc., 1965, 594.
- 44 J. Hitzke, F. Peter et J. Guion, Organic Mass Spectrometry, 6 (1972) 349 à 366.
- 45 J. Hitzke, A. Cambon et J. Guion, Organic Mass Spectrometry, 9 (1974) 435 à 442.
- 46 J. Hitzke et J. Guion, Organic Mass Spectrometry, 11 (1976) 20 - 30.
- 47 B.N. Lundin, F.I. Abezgaуз, E.N. Mareck, I.L. Strizhevskii, Trad. Inst. Khim. Akad. Nauk SSSR, Ural. filial, 1968, 1667 - 74.
- 48 V.V. Bardin, G.G. Yakobson, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 10 (1976) 2350 - 2 .