

Received: July 16, 1980

SYNTHÈSE D'ÉPOXYDES ET D'ÉTHERS GLYCIDIQUES À CHAÎNE CHLOROFLUORÉE

B. BOUTEVIN, J.-P. HUGON et Y. PIETRASANTA

Laboratoire de Chimie Appliquée
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier
8, rue de l'École Normale - 34075 MONTPELLIER Cédex (FRANCE)

SUMMARY :

Epoxides of general formula $R_{FC1}-CCl_2-CH_2-\underset{O}{\text{C}}-CH_2$ (II,V)

($R_{F,C1} = Cl ; CF_3 ; Cl-(CFCl-CF_2)_n-$) are prepared from chlorohydrines $R_{F,C1}-CCl_2-CH_2-CHCl-CH_2-OH$ (I).

These chlorohydrines are monoadducts of carbon tetrachloride 1,1,1 trichlorotrifluoroethane, telomers $Cl-(CFCl-CF_2)_n-CCl_3$, with allyl alcohol.

Reactions of these epoxides with lithium aluminium hydride and/or sulfuric acid lead to corresponding secondary alcohols and/or diols. Glycidyl ethers of (I) and (II,n) with epichlorhydrin could not be obtained. However, epichlorhydrin reacts with the more acidic chlorofluorinated alcohol $CFCl_2-CF_2-CH_2OH$. Thus, the glycidyl ether $CFCl_2-CF_2-CH_2-O-CH_2-\underset{O}{\text{C}}-CH_2$ is prepared.

RÉSUMÉ :

Des époxydes de formule générale $R_{FC1}-CCl_2-CH_2-\underset{O}{\text{C}}-CH_2$ (II,V)

($R_{F,C1} = Cl ; CF_3 ; Cl-(CFCl-CF_2)_n-$) sont préparés à partir de chlorohydrines $R_{F,C1}-CCl_2-CH_2-CHCl-CH_2-OH$ (I).

Ces chlorohydrines sont les monoadducts du tétrachlorure de carbone du 1,1,1 trichlorotrifluoroéthane et des télomères $Cl-(CFCl-CF_2)_n-CCl_3$ avec l'alcool allylique.

L'action de l'aluminohydrure de lithium, et celle de l'acide sulfurique conduit respectivement aux alcools secondaires et aux diols correspondants.

La réaction des composés (I) et (II,n) avec l'épichlorhydrine ne nous a pas conduits aux éthers glycidiques correspondants. Par contre, avec des alcools chlorofluorés d'acidité plus élevée $CFCl_2-CF_2-CH_2OH$ nous avons obtenu l'éther glycidique $CFCl_2-CF_2-CH_2-O-CH_2-\underset{O}{\text{C}}-CH_2$.

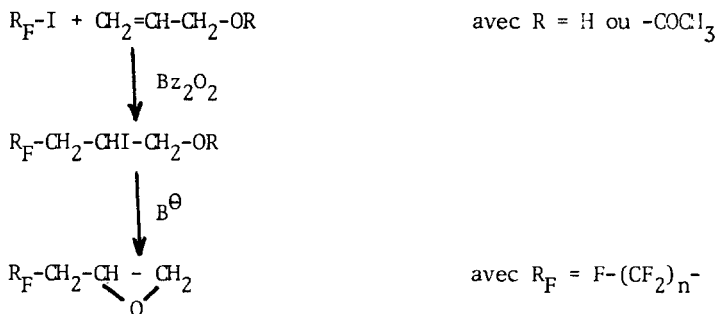
INTRODUCTION

Les époxydes hydrocarbonés sont des intermédiaires précieux dans de nombreuses réactions chimiques. Les époxydes fluorés présentent un intérêt spécifique. Ils sont notamment des précurseurs de polyéthers fluorés dont les propriétés mécaniques, le comportement élastomérique, l'inertie chimique et la stabilité à la température sont remarquables.

Les premiers travaux datent de 1950 (1) (2) et portent principalement sur le 3,3,3 trifluoroépoxypropane. L'objet de cette étude consiste essentiellement en la synthèse d'époxydes dont seul le substituant du cycle oxyrane contient des groupements chlorofluorés.

Rappelons tout d'abord les travaux qui conduisent à des époxydes de formule voisine de celle qui nous intéresse (3) (4) (5) (6).

BRACE et coll. (6) ont réalisé la série de réactions suivantes :



Dans la plupart des cas, le réactif de déshydrohalogénéation est l'ion hydroxyle (7) (8), on trouve également des réactifs tels que Ag_2O (9).

Nous disposons des chlorhydrines de formule (I)

$R_{F,C1}-CCl_2-CH_2-CHCl-CH_2OR$ obtenus par addition de l'alcool allylique ou de son acétate sur les télogènes CCl_4 , CF_3-CCl_3 et $CCl_3-(CF_2-CFCl)_n-Cl$ (10). Cela nous a conduit à étudier la synthèse des époxydes correspondants et leur réactivité vis-à-vis des réactifs chimiques d'ouverture des cycles oxiranes (11). Les travaux effectués jusqu'ici pour ce type de composés l'ont été sur les iodidrine plus réactives que les chlorhydrines.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

I. SYNTHÈSE des EPOXYDES

On effectue la réaction de l'oxyde d'argent, préparé selon la méthode de CURTIN (9), sur la chlorhydrine $\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{-}\underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{-CH}_2\text{OH}$ dans le benzène à l'ébullition.

On obtient en 24h l'époxyde (II) $\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{-}\underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{-CH}_2$ avec un rendement de 40% ; celui-ci ne s'améliore pas si l'on augmente la durée de la réaction.

Nous avons alors effectué la déshydrohalogénéation par la potasse en étudiant l'influence de la concentration en potasse, du solvant, de la température et du temps de réaction.

Avec l'acétate (I, $R_{F,Cl} = Cl$) et selon la méthode de BRACE et coll. (6), nous n'observons au bout de 20h aucune réaction aussi bien dans l'éther que dans le T.H.F. Par contre, dans le dioxanne, nous avons isolé, au bout de 30 minutes et avec un rendement de 30% le composé (III) $\text{CCl}_2=\text{CH-}\underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{-CH}_2$

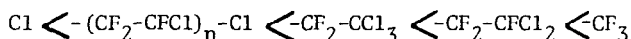
Les acétates ne conduisent donc pas sélectivement aux époxydes attendus. Nous avons alors effectué la réaction en milieu aqueux sur les alcools (I) : avec la potasse 2N, à 50-60°C pendant 15h et avec des concentrations molaires quatre fois plus grandes en potasse qu'en alcool.

Le taux de conversion est alors fonction de la nature du substituant comme le montrent les résultats suivants :

TABLEAU I

Chlorhydrine (I) : $R_{F,Cl}$	Temps (heures)	Rendement (%)
-Cl	15 ou plus	50
-CF ₃	2,5	85
-CF ₂ -CFC1 ₂	4	80
-CF ₂ -CC1 ₃	6	80
-(CF ₂ -CFC1) ₂ -Cl	10	70

On peut donc établir une échelle de réactivité en fonction des groupements fluorés portés par les alcools (I) :



On constate que les composés fluorés sont plus réactifs que leurs homologues chlorés et le rendement diminue lorsque la longueur de la chaîne chlorofluorée augmente.

II. CARACTERISATIONS des EPOXYDES

Les époxydes recherchés ont la structure générale suivante :



avec $\text{R}_{\text{F,Cl}} = \text{-Cl}$ (II), -CF_3 (IV), $\text{Cl-(CFC1-CF}_2)_n\text{-}$ (V,n), $\text{CCl}_3\text{-CF}_2\text{-}$ (VI),
le composé (III) étant l'époxyde insaturé $\text{CCl}_2 = \text{CH-CH} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array} \text{-CH}_2$

Ils ont été caractérisés par analyse élémentaire infrarouge et surtout par RMN du proton; en effet, ces composés présentent un système complexe du type ABXCD dont l'analyse conduit aux résultats répertoriés dans le tableau II.

Nous avons représenté schématiquement sur la figure 1 les parties AB,X et CD de l'épichlorhydrine et des époxydes (III), (II), (IV) chlorés et fluorés ainsi qu'un éther glycidique fluoré.

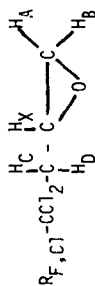
Les déterminations des déplacements chimiques sont délicates et nous avons procédé selon la méthode suivante.




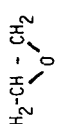
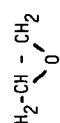
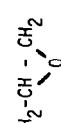
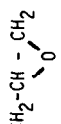
A partir des composés $\text{Cl-CH}_2\text{-CH} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array} \text{-CH}_2$ (spectre N°1) et $\text{CCl}_2=\text{CH-CH} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array} \text{-CH}_2$ (spectre N°2) nous constatons que les parties CD ou le proton éthylénique y sont fortement déblindés par rapport à la partie AB.

Dans le cas de l'oxirane insaturé de type ABXY la partie X peut être fidèlement reconstituée : les quatre bandes du signal étant dédoublées par J_{XY} que l'on peut aisément calculer sur le signal de Y.

Tableau II :

Caractéristiques spectroscopiques des différents époxydes



Composés	Déplacements chimiques (ppm)							Constantes de couplage (Hz)				
	ν_A	ν_B	ν_C	ν_D	ν_X	J_{AX}	J_{BX}	J_{AB}	J_{CX}	J_{DX}	J_{CD}	
Caractéristiques spectrographiques C1-CH ₂ -CH - CH ₂ 	2,82	2,63	3,68	3,52	3,23	3,55	2,45	5	5,72	4,27	10,5	
(III) CCl ₂ =CH-CH - CH ₂ 	2,98	2,66			3,62	5,22	1,78	6				
(II) CCl ₃ -CH ₂ -CH - CH ₂ 	2,89	2,69	3	3	3,4	4,03	2,47	5,5				
(IV) CF ₃ -CCl ₂ -CH ₂ -CH - CH ₂ 	2,82	2,54	2,78	2,35	3,26	5,14	1,46	4,8	3,4	2	15	
(V,1) CCl ₂ -CF ₂ -CCl ₂ -CH ₂ -CH - CH ₂ 	2,85	2,60	2,75	2,49	3,4	3,5	1,95	5,5	5,94	4,56	15	
(VI) CCl ₃ -CF ₂ -CCl ₂ -CH ₂ -CH - CH ₂ 	2,82	2,57	2,90	2,58	3,35	3,31	2,09	4,8	5,13	4,87	15	
(V,2) CCl ₂ -CF ₂ -CFCl ₂ -CCl ₂ -CH ₂ -CH - CH ₂ 	2,86	2,65	2,74	2,52	3,4	4,03	3,97	5	7	2,5	15	

On remarque alors que le système AB se présente sous une forme caractéristique où les bandes 2 et 3 se chevauchent et J_{AB} vaut environ 5,5Hz.

Sur le spectre N°3 du composé $\text{CCl}_3\text{-CH-CH}_2$ on retrouve l'allure des bandes 5,6,7,8 du système AB ($J_{AB} = 5,5\text{Hz}$) et on peut alors déterminer les bandes complémentaires 1,2,3,4. Le calcul du système CD, trop étroit, est très difficile mais ν_C et ν_D sont voisins de 3 ppm.

On retrouve la même allure de signaux pour l'éther glycidique ($\text{CFCI}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH-CH}_2$) sur le spectre N°5 ; la partie CD est ici fortement déblindée par l'atome d'oxygène.

Ainsi, dans tous les spectres des époxydes la partie AB a la même allure ($J_{AB} = 5,5\text{Hz}$) et l'on peut alors calculer tous les spectres des composés fluorés (spectre N°4).

On remarque alors, sans pouvoir l'expliquer que toutes les parties CD des produits fluorés ont une constante de couplage J_{CD} voisine de 15Hz, de plus les trois protons CD et X sont blindés de 0,3ppm par rapport à ceux de leurs homologues chlorés.

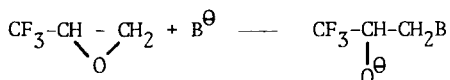
Ainsi, la densité électronique des protons ABX CD est pratiquement la même dans tous les composés fluorés étudiés et légèrement plus faible pour le composé (II) possédant un groupement trichlorométhyle.

Cette étude confirme de façon nette la formule des époxydes obtenus et permet en outre une meilleure approche spectrographique des époxydes à chaîne latérale perhalogénée.

III. TRANSFORMATIONS CHIMIQUES des EPOXYDES

Nous avons envisagé la transformation des époxydes en diol et en monoalcool. Il est en effet intéressant de préparer des monoalcools ne comportant pas d'halogènes en β de la fonction hydroxyle.

La réactivité en milieu basique de l'époxyde $\text{CF}_3\text{-CH-CH}_2$ est connue (B)



B = H, X, CH_3 , EtO, NR_3

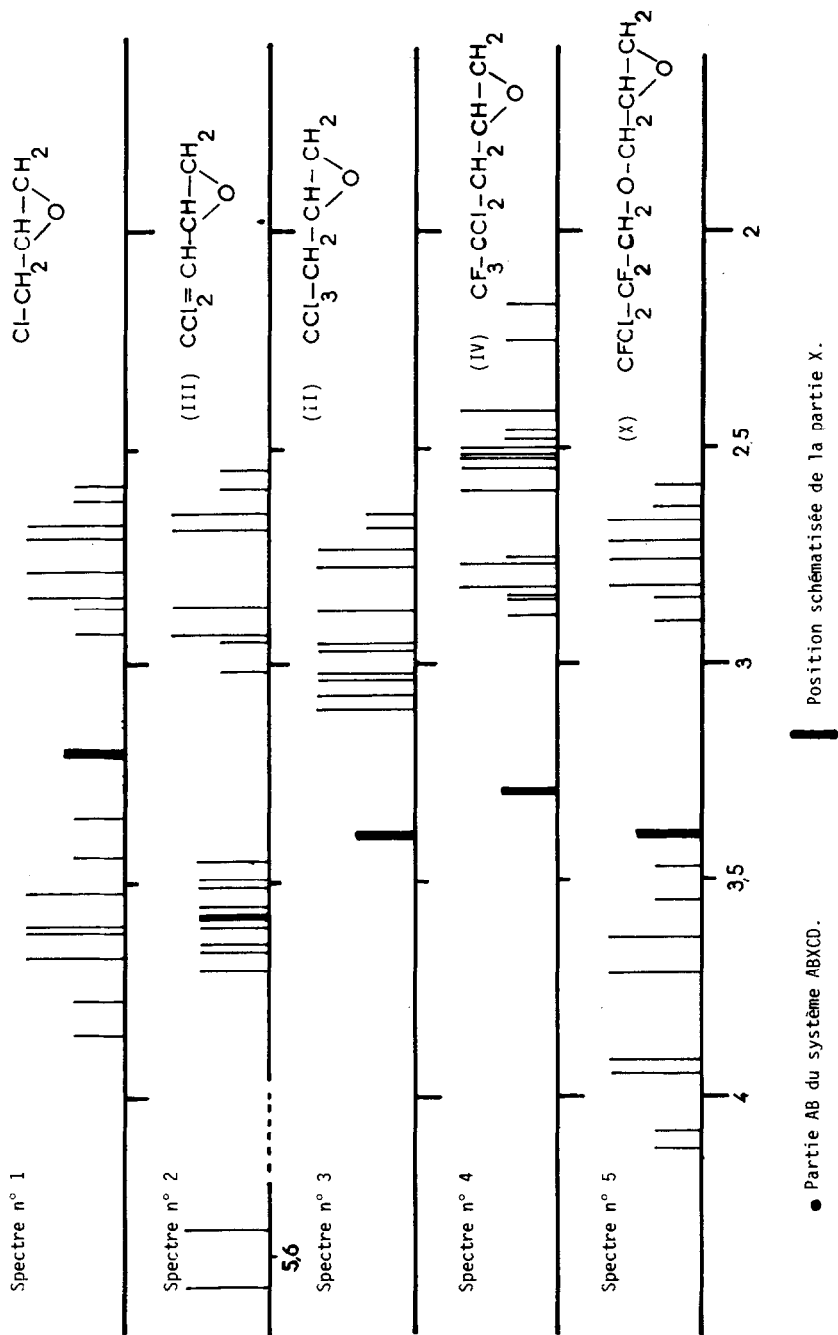


Fig 1 . Spectres reconstitués de R.M.N. du ^1H des époxydes chlorés et chlorofluorés (II),(III),(IV),(X).

Le groupement trifluorométhyle stabilise à la fois l'intermédiaire et la liaison carbone-oxygène de l'époxyde. Divers auteurs ont montré que ce type d'époxydes halogénés sont plus réactifs que leurs homologues hydrocarbonés. Sur ce même type de composés, en milieu acide, on observe une addition compétitive sur les deux atomes de carbone du cycle époxyde.

Dans notre cas, la présence du groupement méthylène peut modifier la réactivité qui est encore mal connue.

III-1 . Réaction avec l'aluminohydruure de lithium

L'action de AlLiH_4 sur le composé $\text{CF}_3\text{-CCl}_2\text{-CH}_2\text{-CH-O-CH}_2$ (IV) conduit au monoalcool secondaire (VII) $\text{CF}_3\text{-CCl}_2\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_3$ dont la structure a été déterminée sans ambiguïté par RMN du proton dans le chloroforme.

On observe un signal qui se déplace par dilution et qui correspond à la fonction hydroxyle ; par contre, dans le D.M.S.O., le spectre montre la présence d'un doublet qui correspond au couplage du proton de l'hydroxyle avec le proton situé sur le carbone en α de cette fonction ; ceci confirme bien la présence d'un alcool secondaire.

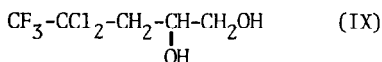
III-2 . Réaction avec le trifluorure de bore éthyl-éthérate

L'action de $\text{BF}_3\text{O}(\text{Et})_2$ sur les époxydes conduit en principe à un aldéhyde très facile à caractériser notamment en RMN. Après 15mn de réaction en solution étherée et à la température ambiante sur le composé (IV), on obtient le composé de formule $\text{CF}_3\text{-CCl}_2\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-OCH}_2\text{-CH}_3$ (VIII) dont la structure a été déterminée notamment par RMN. Celle-ci surprenante a priori, correspond à l'addition d'un ion éthylate sur le carbone le moins encombré du cycle. (Fig.N°2).

III-3 . Réaction avec l'acide sulfurique

Nous avons étudié l'action de l'acide sulfurique sur les époxydes précédents afin d'obtenir des diols.

A reflux du dioxanne pendant 12h en présence d' H_2SO_4 en quantité catalytique nous avons obtenu à partir du composé(IV) le diol (IX) :



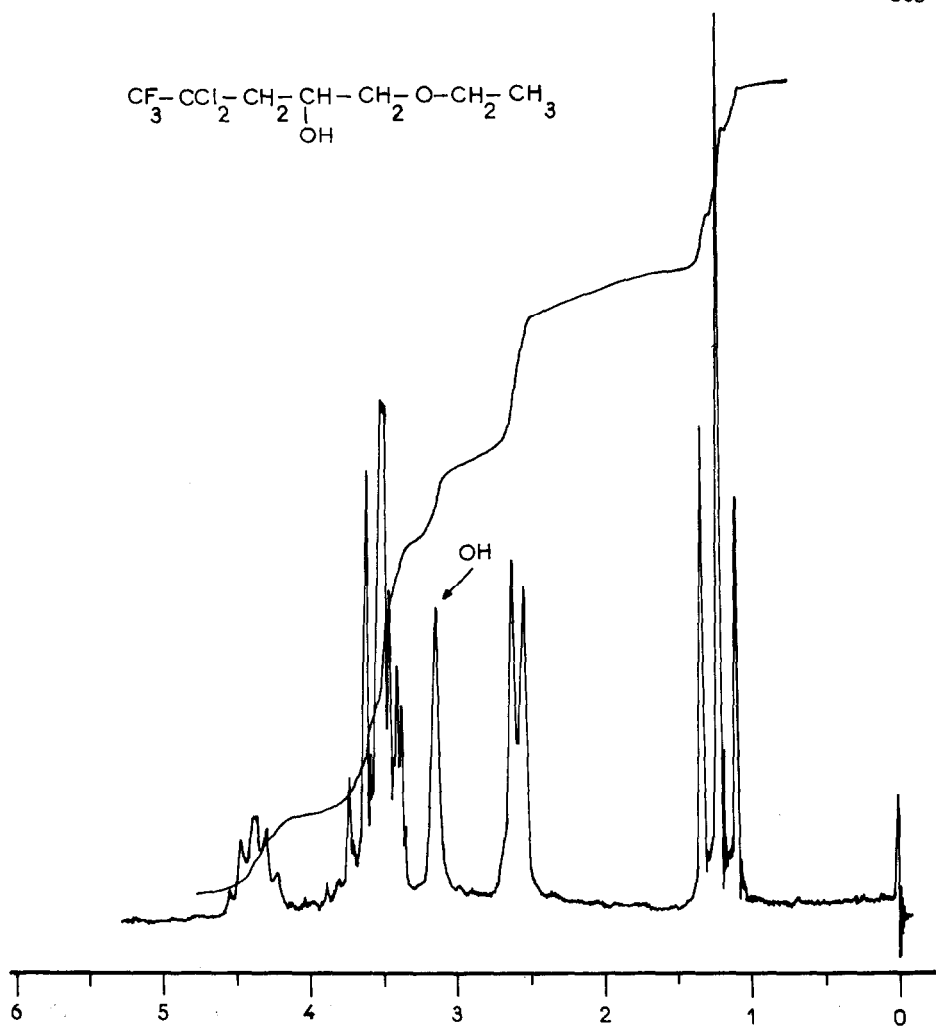


Fig.2 . Spectre de R.M.N. du composé VIII

Sur la figure N°3, nous représentons le spectre de RMN de ce diol dans le D.M.S.O. comme solvant. Entre 2,2 et 2,7ppm on observe les signaux AB du système ABX des deux protons en α du groupement dichlorométhylène ; à 4ppm le proton X et un massif à 3,3 ppm (dédoublé par rapport au spectre obtenu dans le CDCl_3) correspondant au groupement méthylène en α de la fonction hydroxyle.

Les signaux les plus remarquables sont le doublet et le triplet à 4,8 et 4,7ppm correspondants respectivement aux protons hydroxyles secondaire et primaire respectivement, caractéristiques de ces fonctions.

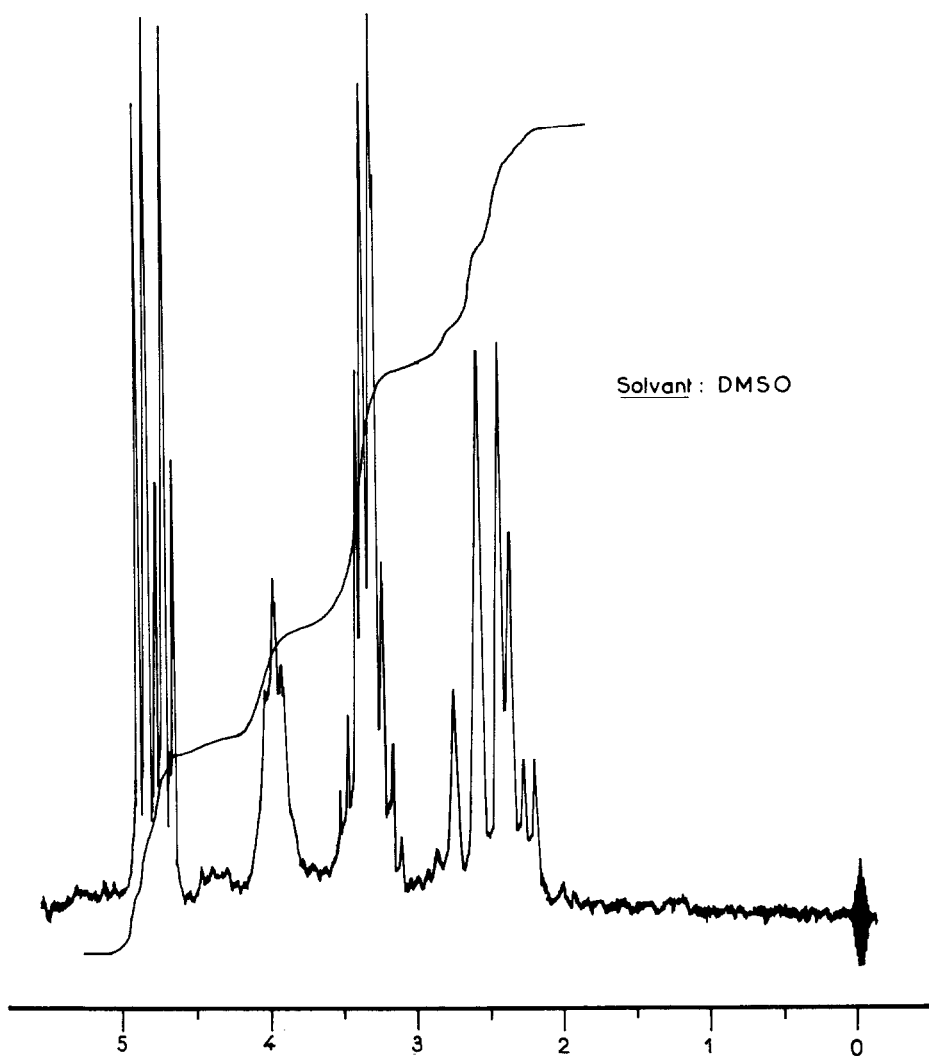
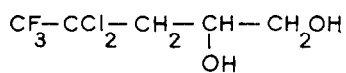


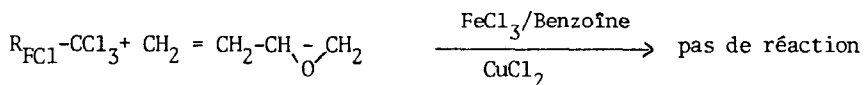
Fig3. Spectre de R.M.N. du composé IX

Les transformations chimiques nous ont permis de confirmer la structure de nos époxydes et d'étudier leur réactivité, mais également de préparer des diols qui complètent la série des diols chlorofluorés préparés au laboratoire (12) (13) .

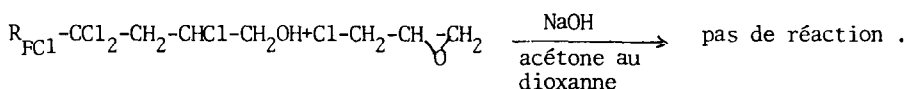
IV SYNTHÈSE D'ETHERS GLYCIDIQUES

La littérature fait état de nombreux travaux relatifs à la synthèse d'éthers diglycidiques fluorés (14) (15) ou hydrocarbonés (16) dans le but d'obtenir des résines époxy mais peu de travaux ont été effectués sur la synthèse d'éthers glycidiques fluorés .

Nous avons tout d'abord envisagé la télomérisation par catalyse rédox de l'allylglycidyl éther de formule $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$ avec des téléogènes fluorés tels que CF_3-CCl_3 (17) et $\text{Cl}-(\text{CFCl}-\text{CF}_2)_n\text{CCl}_3$ (18) ($n=1$) .



Nous avons alors fait réagir l'épichlorhydrine sur les alcools (1) en présence de soude selon la méthode décrite par KELLY et coll.(16).



Enfin, nous avons utilisé des alcools possédant un groupement CF_2 en α de la fonction OH. En effet, ces alcools ont des pK proches de ceux des phénols ce qui leur confère une plus grande réactivité . Il faut remarquer que dans la littérature les éthers glycidiques sont toujours préparés à partir de monoalcools ou de diols possédant des groupements aromatiques .

Nous avons effectué la réaction de l'épichlorhydrine en milieu basique, dans le dioxanne (16) sur l'alcool $\text{CFCl}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ (19). Après 12 h, nous avons obtenu l'époxy éther attendu (X) $\text{CFCl}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$

Le spectre de RMN de ce composé (figure N°4) se présente sous la forme d'un système ABXCD déjà décrit sur la figure N°1 et d'un triplet à 4,30 ppm caractéristique d'un groupement méthylène en α d'un CF_2 . Il faut noter que ce signal subit un déblindage de l'ordre de 8Hz par rapport à celui observé dans l'alcool de départ .

Ainsi, la synthèse d'éthers glycidiques est possible par cette voie. Il convient d'utiliser des alcools à caractère suffisamment acide et la présence d'atomes de chlore en β de l'hydroxyle n'est pas suffisante pour permettre cette réaction avec l'épichlorhydrine .

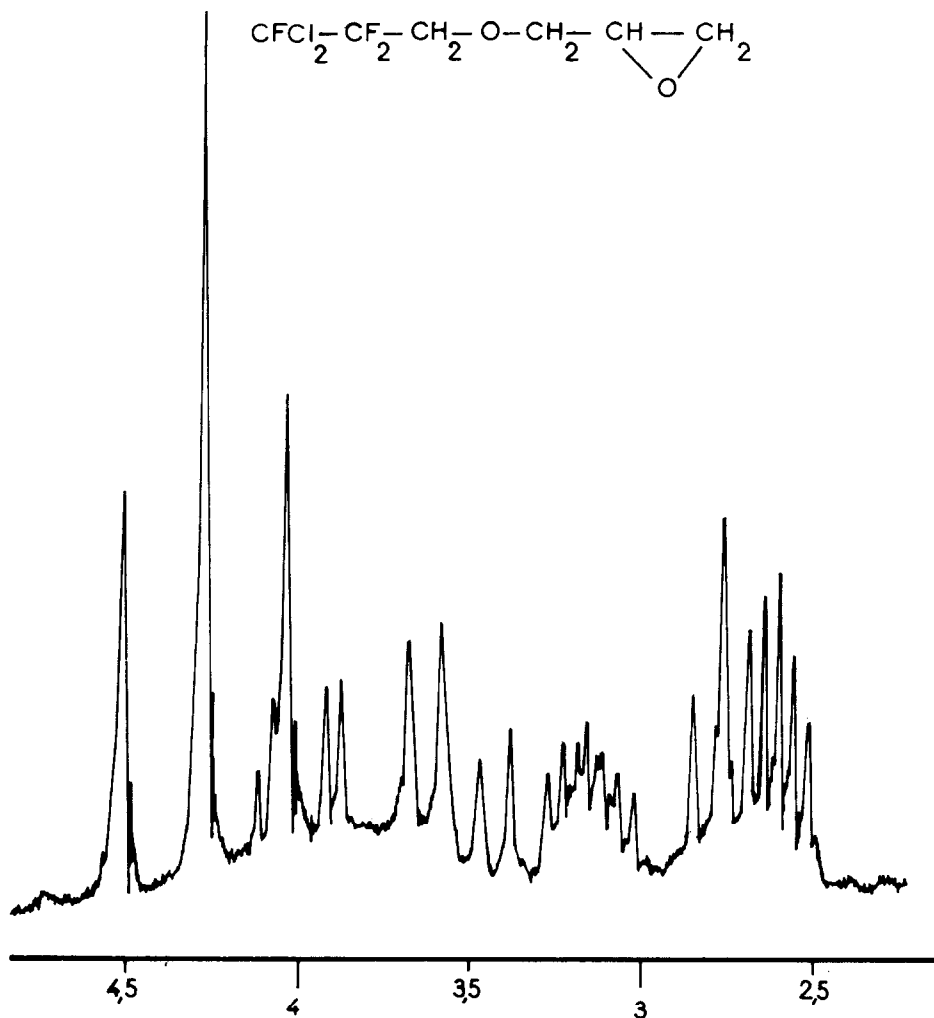


Fig.4 . Spectre de R.M.N. du composé X

Le spectre de RMN de ce composé (figure N°4) se présente sous la forme d'un système ABXCD déjà décrit sur la figure N°1 et d'un triplet à 4,30 ppm caractéristique d'un groupement méthylène en α d'un CF_2 . Il faut noter que ce signal subit un déblindage de l'ordre de 8Hz par rapport à celui observé dans l'alcool de départ.

Ainsi, la synthèse d'éthers glycidiques est possible par cette voie. Il convient d'utiliser des alcools à caractère suffisamment acide et la présence d'atomes de chlore en β de l'hydroxyle n'est pas suffisante pour permettre cette réaction avec l'épichlorhydrine.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les analyses ont été effectuées au Service Central de Microanalyse du C.N.R.S., division de Montpellier, E.N.S.C.M.

Les spectres IR ont été déterminés avec un spectrophotomètre BECKMAN IR-6. La position des bandes est donnée en cm^{-1} avec une incertitude de l'ordre de $\pm 2,5 \text{ cm}^{-1}$. Les lettres FF, F, m et f signifient respectivement : intensité très forte, forte, moyenne et faible.

Les spectres RMN du proton ont été enregistrés avec un appareil VARIAN A 60, référence interne TMS. Les glissements chimiques sont exprimés en p.p.m. Les points de fusion non corrigés ont été déterminés en capillaire à l'aide de l'appareil du Dr. TOTTOLI.

La chromatographie en phase vapeur a été réalisée sur un appareil PERKIN-ELMER F-30, avec un détecteur à ionisation de flamme. Les conditions expérimentales sont les suivantes : colonne OV 1, phase stationnaire : graisse de silicone, longueur 1m, gaz vecteur : azote, débit 30ml/s, températures de l'injection 300°C, du détecteur 300°C, de la colonne : programmation linéaire de 60°C à 290°C.

Trichloro-4,4,4 epoxy-1,2 butane (II)

$E_{b_{20\text{mm}}} = 74^\circ\text{C}$

ANALYSE $\text{C}_4\text{Cl}_3\text{H}_5\text{O}$

Calc. %	C	27,35	Cl	60,68	H	2,85
Tr.		27,48		60,47		3,08

IR (CCl_4) : 3010m, 2990F, 2960f, 1480f, 1410F, 1300f, 1260m, 1230f, 1140f, 1110F, 1070f, 1060m, 980F, 960FF, 900f, 870m, 830m.

RMN (CDCl_3) : les déplacements chimiques et les constantes de couplages sont donnés dans le tableau II.

Dichloro-4,4 epoxy-1,2 butène-3 (III)

$E_{b_{20\text{mm}}} = 62^\circ\text{C}$

ANALYSE $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}$

Calc. %	C	34,53	Cl	51,08	H	2,87
Tr.		35,08		50,45		2,47

370

IR (CHCl₃) : 3020m, 2990m, 2950f, 1620FF, 1380f, 1230FF, 1160m, 1130m, 980f, 960f, 930f, 900FF, 840FF, 800f.

RMN (CDCl₃) : les déplacements chimiques et les constantes de couplages sont donnés dans le tableau II.

Dichloro-4,4 trifluoro-5,5,5 époxy-1,2 pentane (IV)

Eb_{20 mm} = 55°C

ANALYSE C₅F₃Cl₂H₅O

Calc. %	C	28,70	F	27,27	Cl	33,97
Tr.		28,92		27,33		33,69

IR (CCl₄) : 3020f, 2990f, 2960f, 1480f, 1430f, 1410m, 1380m, 1300f, 1270FF, 1260FF, 1200FF, 1110m, 1070m, 990m, 970m, 920f, 840m.

RMN (CCl₄) : les déplacements chimiques et les constantes de couplages sont donnés dans le tableau II.

Tétrachloro-4,4,6,6 trifluoro-5,5,6 époxy-1,2 hexane (V,1)

Eb_{0,01mm} = 70°C

ANALYSE C₆F₃Cl₄H₅O

Calc. %	C	24,65	F	19,52	Cl	48,63
		24,84		19,54		48,40

IR (CCl₄) : 3010f, 2990m, 2950f, 2930f, 1480f, 1430f, 1410m, 1380f, 1260f, 1200f, 1160FF, 1110f, 1080f, 990m, 970m, 930f, 880f, 840m.

RMN (CCl₄) : les déplacements chimiques et les constantes de couplages sont donnés dans le tableau II.

Pentachloro-4,4,6,8,8 hexafluoro-5,5,6,7,7,8 époxy-1,2 octane (V,2)

Eb_{0,01mm} = 78°C

ANALYSE $C_8F_6Cl_5O$

Calc. %	C	23,50	F	27,90	Cl	43,45
Tr.		23,31		28,18		43,78

IR ($CHCl_3$) : 3010f, 2990f, 2960f, 1480f, 1430f, 1420m, 1240f, 1220f, 1180ff, 1140f, 1120f, 1030f, 990m, 980m, 960f, 890f, 840m, 810f.

RMN ($CDCl_3$) : les déplacements chimiques et les constantes de couplages sont donnés dans le tableau II.

Pentachloro-4,4,6,6,6 difluoro-5,5 epoxy-1,2 hexane (VI)

$Eb_{O,01mm} = 71^\circ C$

ANALYSE $C_6F_2Cl_5H_5O$

Calc. %	C	23,33	F	12,31	Cl	57,53
Tr.		23,04		11,97		57,71

IR ($CHCl_3$) : 3020f, 2990f, 2960f, 1480f, 1410m, 1260m, 1180f, 1140ff, 1110f, 1070m, 1020f, 990f, 980f, 910f, 890f, 840ff.

RMN ($CDCl_3$) : les déplacements chimiques et les constantes de couplages sont donnés dans le tableau II.

TRANSFORMATIONS CHIMIQUES DES EPOXYDES

Action de l'hydrure d'aluminium lithium

On pèse 0,1 mole d'hydrure que l'on introduit dans un ballon avec 100ml d'éther anhydre. On ajoute lentement 0,1 mole d'époxyde à température ambiante puis on porte à reflux de l'éther pendant 1 heure. Ensuite, on détruit l'hydrure résiduel par un mélange 50-50 eau-acide sulfurique. Après extraction à l'éther, le produit est séché sur sulfate de sodium. On chasse le solvant.

Dichloro-2,2 trifluoro-1,1,1 pentanol-4 (VII)

ANALYSE $C_5F_3Cl_2H_7O$

Calc. %	C	28,43	F	27,01	Cl	33,64
Tr.		28,09		27,71		33,31

IR (CHCl₃) : 3590F, 3500-3300 bande large, 2980F, 2960f, 2930f, 1450f, 1420f, 1370m, 1260m, 1160FF, 1120m, 1090m, 940m, 880F, 840f, 810f.

RMN (CDCl₃) : un doublet à 1,4ppm (3 protons), un massif à 2,6ppm (2 protons), un massif centré à 4,4ppm (1 proton), un singulet qui se déplace par dilution (1 proton).

Action de BF₃O (C₂H₅)₂

On introduit dans un ballon 0,1 mole d'époxyde et 0,1 mole de BF₃O(C₂H₅)₂. On maintient, pendant 15 minutes, l'agitation à température ambiante. On ajoute ensuite 100ml d'eau. Après extraction le produit est séché sur sulfate et purifié sur une colonne d'alumine.

Dichloro-2,2 trifluoro-1,1,1 éthoxy-5 propanol-4 (VIII)

ANALYSE C₇F₃Cl₂H₁₁O₂

Calc. %	C	32,94	F	22,35	Cl	27,84	H	4,31
Tr.		32,42		21,97		28,11		4,12

IR (CCl₄) : 3600m, 3560-3200 bande large, 2990m, 2940f, 2890m, 1490f, 1450f, 1430f, 1380m, 1360f, 1320f, 1210m, 1170F, 1100FF, 1040f, 940F, 910F, 890m.

RMN (CCl₄) : un triplet à 1,2ppm (3 protons), un doublet à 2,6ppm (2 protons) un massif à 3,4ppm (2 protons), un quadruplet à 3,6ppm (2 protons), un quintuplet à 4,4ppm (1 proton), un singulet qui se déplace par dilution (1 proton).

Action de H₂O/H₂SO₄

On introduit dans un ballon 0,1 mole d'époxyde, 50cc d'eau, 50cc de dioxanne et l'acide sulfurique en quantité catalytique (quelques gouttes). On laisse la réaction s'effectuer pendant 12 Heures à reflux du dioxanne. Après évaporation du dioxanne, on extrait le composé à l'éther et on sèche sur sulfate de sodium.

Dichloro-2,2 trifluoro-1,1,1 pentane diol-4,5 (IX)

ANALYSE C₅F₃Cl₂H₇O₂

Calc. %	C	26,43	F	25,11	Cl	31,27	H	3,08
Tr.		26,12		25,80		31,51		3?24

IR (CHCl₃) : 3600m, 3550-3300 bande large, 2995F, 2940m, 2895F, 1490f, 1460f, 1450f, 1380m, 1320f, 1315f, 1220F, 1170F, 1100FF, 1040m, 940m, 905m, 895m.

RMN (CDCl₃) : un doublet à 2,65ppm (2 protons), un massif à 3,75ppm (2 protons), un massif à 4,3ppm (1 proton), un singulet qui se déplace par dilution (2 protons).

RMN (DMSO) : le spectre est décrit dans le texte.

SYNTHESE D'ETHERS GLYCIDIQUES

Dans un ballon on introduit 0,1 mole d'alcool, 0,5 mole d'épichlorhydrine, 0,1 mole de soude et un mélange H₂O-dioxanne de telle façon que le milieu soit homogène. La réaction est effectuée à reflux du dioxanne pendant 12 heures. Après évaporation du solvant, on lave à l'eau et on extrait le produit à l'éther qui est ensuite séché sur sulfate de sodium.

Dichloro-3,3 trifluoro-2,2,3 époxy-2',3' n-propyl éther (X)

ANALYSE C₆F₃Cl₂H₇O₂

Calc. %	C	30,12	F	23,85	Cl	29,70
Tr.		29,71		24,21		29,26

IR (CHCl₃) : 2960m, 2920f, 1310f, 1260F, 1240F, 1210m, 1150f, 1130f, 1100F, 1020m, 950f, 870m, 830f.

RMN (CDCl₃) : un triplet à 4,3ppm (2 protons) J = 14Hz, un système ABXCD dont les déplacements et les constantes de couplages sont donnés dans le tableau II.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 E.T.McBEE et T.M.BURTON, J.Amer.Chem.Soc., 74, (1952), 3022.
- 2 E.T.McBEE et T.M.BURTON, J.Amer.Chem.Soc., 74, (1952), 3902.
- 3 D.A.RAUSCH, A.M.LOVELACE et L.E.COLEMAN, J.Org.Chem. 21, (1956), 1328.
- 4 E.T.McBEE, O.R.PIERCE et H.W.KILBOURNE, J.Amer.Chem.Soc., 75, (1953), 4091.
- 5 F.W.EVANS, I.S.Patent, (1968), 3.388.078.
- 6 N.O.BRACE, U.S.Patent, (1964), 3.145.22.
- 7 J.D.PARK, F.E.ROGERS et J.R.LACHER, J.Org.Chem. 26, (1961), 2089.
- 8 N.O.BRACE, J.Org.Chem. 27, (1962), 3033.

- 9 D.Y.CURTIN et R.J.HARDER, *J.Amer.Chem.Soc.*, 82, (1960), 235.
- 10 B.BOUTEVIN, J-P.HUGON, Y.PIETRASANTA et A.SIDERIS, *Europ.Polym.J.*, 14, (1978), 353.
- 11 R.E.PARKER et N.S.ISAACS, *Chem.Rev.* 59, (1959), 737.
- 12 A.BATTAIS, B.BOUTEVIN, J-P.HUGON et Y.PIETRASANTA, *J.Fluorine Chem.* 16 (1980) 397.
- 13 C.CARCELLER, Thèse d'Ingéniorat CNAM, Mai 1980, Montpellier.
- 14 J.G.O'REAR, J.R.GRIFFITH et S.A.REINES, *J.of Paint.Technology*, 43, (1971), n° 552, 113.
- 15 D.L.HUNSTON, J.R.GRIFFITH et R.C.BOWERS, *Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Rev.* 17, (1978), N°1, 9.
- 16 P.B.KELLY, A.J.LANDUA et C.D.MARSHAL, *J.of Applied.Polym.Sci.* 6, (1962), 22, 425.
- 17 B.BOUTEVIN, Y.PIETRASANTA et A.SIDERIS, *Europ.Polym.J.* 12, (1976), 283.
- 18 B.BOUTEVIN et Y.PIETRASANTA, *Europ.Polym.J.* 12, (1976), 219.
- 19 B.BOUTEVIN, J.CALS et Y.PIETRASANTA, *Tetrahedron Letters*, 12, (1974), 939.