

TELOMERISATION PAR CATALYSE REDOX—VI

TRANSFORMATION CHIMIQUE DES TELOMERES DU CHLOROTRIFLUOROETHYLENE

B. BOUTEVIN et Y. PIETRASANTA

Laboratoire de Chimie Appliquée, Ecole Nationale Supérieure de Chimie,
34075 Montpellier Cédex, France

(Reçu le 5 septembre 1975)

Résumé—L'hydrolyse par l'oléum à 20% des télomères du chlorotrifluoroéthylène préparés avec CCl_4 ou CCl_3Br comme agents télégènes conduit à une gamme de mono et diacides chlorofluorés. Les conditions de réaction et notamment le rôle de l'oxyde mercurique employé comme catalyseur sont précisés. Les esters, amides et alcools dérivés des acides précédents sont également synthétisés.

INTRODUCTION

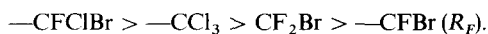
Au cours d'études précédentes, nous avons effectué la synthèse des composés du type $\text{CCl}_3-(\text{CF}_2-\text{CFCl})_n-\text{X}$ avec $\text{X} = \text{Cl}$ (I) et $\text{X} = \text{Br}$ (II), par télomérisation du chlorotrifluoroéthylène respectivement avec le tétrachlorure de carbone [1] et avec le bromotrichlorométhane, en présence d'un catalyseur redox. Nous envisageons ici la transformation chimique des extrémités de chaîne de ces composés. Les domaines d'utilisation de ces télomères peuvent ainsi être notablement élargis. En effet, les produits (I) et (II) conduisent à des composés mono et difonctionnels utilisables comme greffons sur des polymères troncs ou pour effectuer des polycondensations. La transformation chimique des oligomères chlorofluorés a été étudiée par de nombreux auteurs notamment les réactions de déshalogénéation [2-6], et la transformation chimique des groupements iodés [7-9].

A partir des télomères (I) et (II), seule la réaction d'hydrolyse par l'oléum peut nous permettre d'accéder à des acides. Cette réaction est connue [10-14], cependant, la présence d'atomes de fluor en α des groupements $-\text{CCl}_3$ ou $-\text{CFCl}_2$ diminue considérablement la réactivité de ces derniers ainsi que Nesmeyanov *et al.* [10] l'ont montré.

Nous retiendrons principalement de ces diverses études les deux échelles de réactivité des groupements halogénofluorés vis-à-vis des oléums. Paleta *et al.* [12] donnent la première par ordre de réactivités décroissantes :



La seconde échelle, complémentaire de celle-ci, a été établie par Kim [15] pour des groupements bromés et d'après les travaux de Barnhart [11] :



RESULTATS ET DISCUSSION

I. Hydrolyse des composés (I) et de leurs dérivés

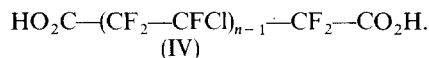
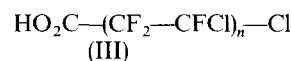
Nous avons effectué les réactions d'hydrolyse par l'oléum [16] sur les composés (I) dont le degré de

polymérisation est inférieur à cinq, car ces derniers sont obtenus purs par simple distillation [1].

Les mêmes réactions peuvent être réalisées sur des mélanges de télomères lorsque n est supérieur à cinq et elles conduisent à des résultats analogues.

Nous avons utilisé successivement, comme agents hydrolysants, l'acide sulfurique, les mélanges sulfochromiques, les acides nitriques fumants ou non et les oléums entre 20 et 65%. Les températures de réaction varient entre 100 et 220° et le temps de réaction de quelques heures à plusieurs jours.

Dans ces conditions, seuls les oléums permettent la synthèse d'acides chlorofluorés. Cependant, dès les premiers essais, nous avons obtenu, à partir des télomères (I), un mélange de monoacides (III) et de diacides (IV).



La réaction des groupements $-\text{CCl}_3$ et $-\text{CFCl}_2$ n'est donc pas sélective dans ces conditions. D'autre part, les données de la littérature ne sont pas suffisamment précises pour effectuer les synthèses spécifiques qui nous intéressent. En particulier, les résultats publiés [11] concernent souvent des fractions de distillation avec une certaine distribution moléculaire.

Nous avons donc entrepris une étude systématique de l'hydrolyse par l'oléum en faisant varier les divers facteurs de la réaction, à savoir : l'agitation du milieu, la concentration de l'oléum, la quantité d'oléum, la température, le temps de la réaction et le catalyseur.

Influence de l'agitation et détermination du temps global de réaction. Les télomères (I) et les oléums ne sont pas miscibles ; la vitesse d'hydrolyse est donc fonction de la surface de contact entre les deux phases. Par contre, les halogénures formés au cours de la réaction sont solubles dans l'oléum et la disparition des deux phases permet de repérer la fin de la réaction. Ceci nous a permis de déterminer le temps

global de la réaction en fonction de la vitesse d'agitation du milieu qui doit être suffisante.

Influence de la concentration de l'oléum. La réactivité des oléums, bien supérieure à celle de l'acide sulfurique concentré, n'est pas proportionnelle à la concentration en SO_3 dans l'oléum. Nous n'avons pas observé de grande différence de réactivité entre l'oléum 10% et l'oléum 65% vis-à-vis des télomères. Ce phénomène est lié au fait que l'on diminue la température de la réaction lorsque le pourcentage de SO_3 augmente; les réactions étant effectuées sous la pression atmosphérique. Nous réalisons donc les hydrolyses, de façon systématique, avec l'acide de Nordhausen (à 20% de SO_3).

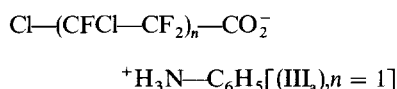
Influence de la quantité d'oléum. Les quantités d'oléum 20% utilisées par les divers auteurs sont très variables. Nous avons déterminé expérimentalement qu'il faut 150 g d'oléum 20% (soit par mole de télomère, 0,4 mole de SO_3 pour 1,2 mole d'acide sulfurique) pour hydrolyser le groupement $-\text{CCl}_3$. En pratique, nous utilisons 200 g d'oléum pour la synthèse des monoacides et 500 g pour celle des diacides.

Influence de la température. La température minimum à laquelle la réaction se produit est de 100° . Pour la préparation des monoacides, par hydrolyse du groupement $-\text{CCl}_3$, la température doit rester inférieure à 150° ; pour préparer les diacides, c'est-à-dire pour hydrolyser en plus le groupement $-\text{CFCl}_2$, il faut une température supérieure à 200° .

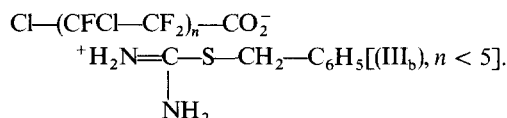
Influence du catalyseur. Certains auteurs utilisent comme catalyseurs des chlorures ou sulfates mercuriques [15], d'autres l'oxyde mercurique HgO [12]. C'est ce dernier que nous avons trouvé le plus efficace pour l'hydrolyse des télomères (I); il permet de diminuer, de façon très sensible, le temps de réaction. De plus, l'utilisation de HgO accroît la sélectivité de la réaction car, dans ce cas, la quantité de diacide formé est négligeable.

En résumé, nous avons pu déterminer les meilleures conditions d'hydrolyse sélective et quantitative des composés (I) en monoacides (III), par l'oléum 20%, en présence d'oxyde mercurique; température 130° , temps de réaction 4 h, 200 g d'oléum 20% par mole de télomère.

Les monoacides, purifiés par distillation, sont des liquides incolores dont la viscosité augmente avec le degré de polymérisation. Ils ont été caractérisés par leurs sels d'anilinium:



et de S benzylthiuronium:



La synthèse directe des diacides (IV), en l'absence de catalyseur, est effectuée à 220° , pendant 30 h, avec 500 g d'oléum 20% par mole de télomère.

Le taux de transformation est supérieur à 95%, cependant, on observe toujours la formation de monoacide correspondant. Les deux composés sont séparés par distillation et les fractions intermédiaires sont recyclées.

Le rendement en diacide est de l'ordre de 50%.

Le mode de synthèse des diacides par hydrolyse des télomères n'étant pas suffisamment sélectif, nous avons été amenés à mettre au point une méthode conduisant aux diacides (IV) de façon quantitative. Ceci est possible en transformant auparavant le groupement $-\text{CFCl}_2$ en groupement plus réactif, tel que $-\text{CCl}_3$. On sait que le trichlorure d'aluminium a la propriété d'isomériser [17-19] et de substituer [20,21] les atomes de fluor et de chlore des alcanes chlorofluorés.

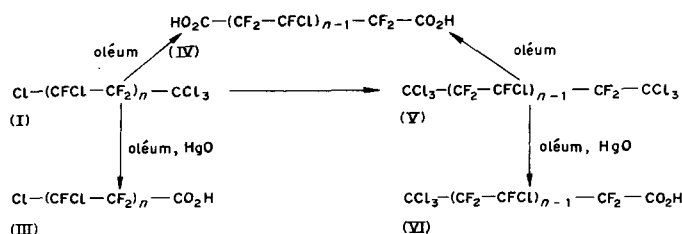
Nous avons étudié l'action de AlCl_3 sur les télomères (I). La réaction de substitution de l'atome de fluor du groupement $-\text{CFCl}_2$ est totale en une heure, dans le tétrachlorure de carbone à l'ébullition. Les produits de la réaction ont la structure (V). Ces produits sont cristallisables dès que n est supérieur à un, contrairement aux télomères de départ. Cette propriété est due vraisemblablement à la symétrie de la molécule. Ils sont extrêmement solubles dans tous les solvants organiques, y compris le pentane, ce qui rend impossible leur purification par recristallisation. Ils sont cependant faciles à distiller. Le degré d'avancement de cette réaction est suivi par CPV: le temps de rétention des composés (V) est plus grand que celui des télomères (I). Dès que 95% du télomère (I) est transformé, on arrête la réaction pour éviter que les autres atomes de fluor de la chaîne soient substitués à leur tour.

La synthèse sélective et quantitative des diacides (IV) est donc possible par hydrolyse des composés (V).

Les diacides (IV) sont purifiés par distillation sous vide poussé. Ils ont été caractérisés par leur équivalent de neutralisation, leurs sels d'anilinium ou leurs esters méthyliques.

Nous avons soumis les composés (V) à l'hydrolyse par l'oléum, dans les conditions définies pour la

Tableau 1. Synthèse des acides à partir des télomères (I)



préparation des monoacides, en présence d'oxyde mercurique; on obtient les monoacides (VI) $\text{CCl}_3\text{—}(\text{CF}_2\text{—CFCl})_{n-1}\text{—CF}_2\text{—CO}_2\text{H}$.

Nous schématisons sur le Tableau I l'ensemble des réactions que nous avons effectuées pour réaliser la synthèse des monoacides (III) et (VI) et des diacides (IV).

II. Hydrolyse des télomères (II)

Barnhart *et al.* [11] ont étudié l'hydrolyse par les oléums des composés (II) qu'ils ont préparés par télomérisation radicalaire du CTFE avec CCl_3Br . L'hydrolyse ménagée conduit aux monoacides (VI) et l'hydrolyse effectuée dans des conditions fortes aux diacides (IV).

Cependant, les réactions citées par ces auteurs ne sont pas quantitatives et les composés (VI) et (IV) sont identifiés à partir de fractions de distillation comportant des mélanges d'acides. Nous avons appliqué les résultats, obtenus précédemment sur l'hydrolyse par l'oléum 20% des télomères (I), pour transformer le composé [(II), $n = 1$], en étudiant plus spécialement la sélectivité de la réaction sur les extrémités.

A la température de 150° , pendant 20 h, et avec 500 g d'oléum 20% par mole de télomère (II), on obtient de façon quantitative l'acide difluoromalonique [(IV), $n = 1$]. Ce résultat montre que le groupement —CFClBr est beaucoup plus facile à hydrolyser que —CFCl_2 .

Cependant, les réactions sont plus délicates et on observe des dégagements de brome pendant toute la durée de la manipulation.

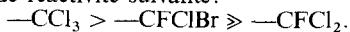
Lorsque la température est de 140° et, si l'on emploie la moitié moins d'oléum 20%, la phase organique disparaît en 3 h. Dans ce cas, le produit de la réaction est constitué par un mélange, en proportions sensiblement égales, de trois composés: le diacide [(IV), $n = 1$], le monoacide [(VI), $n = 1$] et un nouveau monoacide [(VII), $n = 1$] $\text{BrCFCl—CF}_2\text{CO}_2\text{H}$. A partir des esters éthyliques de ces trois acides on a pu les identifier et déterminer leurs pourcentages respectifs par CPV. Ainsi, en l'absence de catalyseur, le groupement —CCl_3 est aussi réactif que —CFClBr vis-à-vis de l'oléum. Ce résultat n'est pas en contradiction avec les travaux de Barnhart [11] qui note la présence de composés acides autres que les produits (VI), sans toutefois préciser leur formule.

Dans ces conditions, mais en présence d'oxyde mercurique, la réaction sur le composé (II) donne l'acide [(VII), $n = 1$] dans une proportion supérieure à 90% par rapport aux autres acides.

Dans ce cas, le groupement —CCl_3 est totalement hydrolysé alors que —CFClBr reste pratiquement intact.

Ce résultat est surprenant car il n'est pas conforme à l'échelle de réactivité de Kim [15]. Cependant Barnhart n'utilise aucun catalyseur pour hydrolyser les halogénoalcane fluorés. La réactivité des groupements halogénés vis-à-vis des oléums est donc fonction du catalyseur utilisé.

En présence d'oxyde mercurique, nous proposons l'échelle de réactivité suivante:



Le rôle du catalyseur est donc essentiel car il permet de rendre la réaction sélective pour la synthèse des monoacides. Ce résultat confirme nos travaux antérieurs sur l'hydrolyse des télomères (I).

La transformation chimique des composés (II) nous a permis de préparer des nouveaux monoacides possédant à une extrémité de chaîne, un atome de brome très réactif.

III. Transformation chimique des acides

Les composés les plus utilisés pour les réactions de greffage et de condensation sont les acides et les chlorures d'acide, mais aussi les esters, amines et alcools. Nous avons donc entrepris la synthèse de ces composés à partir des acides que nous avons préparés précédemment.

Les chlorures d'acide peuvent être obtenus directement par extraction des bruts de réaction d'hydrolyse par l'oléum, au moyen du $\text{CF}_2\text{Cl—CFCl}_2$ ou CCl_4 , c'est-à-dire avec des solvants insolubles dans les oléums et qui ne réagissent pas avec ces acides forts. Les chlorures d'acides sont cependant très difficiles à purifier par distillation, car ils sont très instables, aussi nous les utilisons en solution. Ils peuvent être obtenus par action de SO_2Cl_2 ou $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ sur les acides.

A partir des télomères (II), nous avons obtenu les monochlorures d'acide (VIII) et les dichlorures (IX).

La synthèse des esters a été étudiée en particulier par Hauptschein *et al.* [22–24]. Les méthodes utilisées sont classiques. Cependant, ces auteurs ont remarqué que les acides fluorés sont capables d'autocatalyser la réaction, lorsqu'ils sont en excès, du fait de leur pK très faible. Les catalyseurs utilisés sont les acides chlorhydrique, sulfurique, *p*-toluène sulfonique, fluorosulfonique et enfin l'anhydride trifluoroacétique [26]. On note que l'acide sulfurique donne les meilleurs résultats [25].

Nous avons utilisé plusieurs méthodes d'estérification:

L'action du diazométhane sur les acides nous conduit aux esters méthyliques avec un excellent rendement, et cela permet un contrôle rapide, par CPV de ces esters, des réactions d'hydrolyse par l'oléum.

L'action des alcools sur les chlorures d'acide chloro-fluorés. Ces derniers sont obtenus soit directement par extraction des réactions d'hydrolyse dans l'oléum, soit après réaction des acides avec les agents classiques.

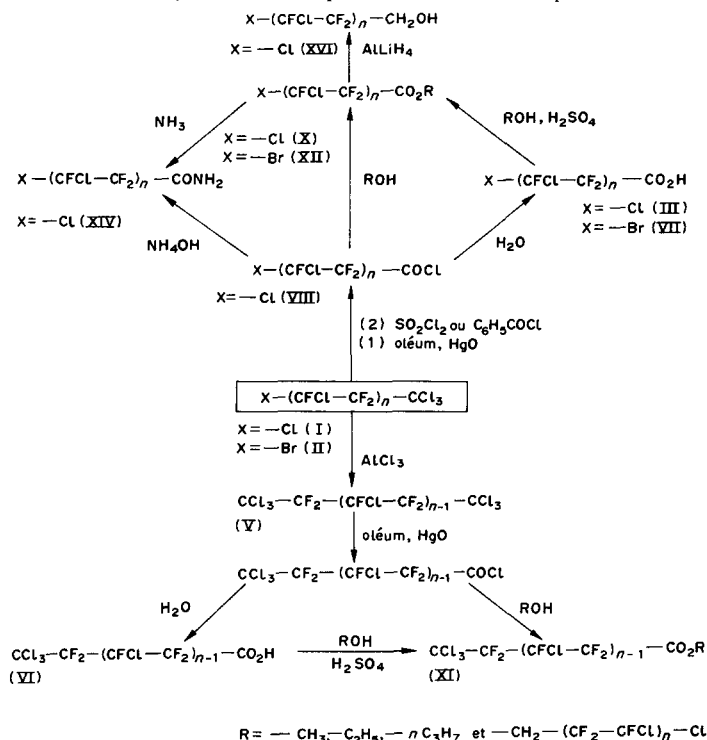
L'action des alcools sur les acides en présence d'acide sulfurique. Dans ce cas H_2SO_4 est en quantité équimolaire avec l'acide fluoré.

Cette dernière méthode est directe, elle évite d'utiliser un intermédiaire tel que le chlorure d'acide, et elle donne des rendements excellents.

Nous avons estérifié les monoacides (III), (VI), (VII) et les diacides (IV) avec des alcools à chaîne hydrocarbonée ou chlorofluorée et nous avons respectivement obtenu les esters (X)–(XIII).

Nous nous sommes intéressés ensuite à la préparation des amines.

Husted *et al.* [29] ont préparé la 1,1-dihydroperfluoropropylamine par action de l'hydruure d'aluminium lithium dans l'éther éthylique sur l'amide correspondante avec un rendement de 65%.

Tableau 2. Synthèse des composés monofonctionnels pour $n < 5$ 

Afin de préparer des amines chlorofluorées, nous avons synthétisé les amides correspondantes par action de l'ammoniac sur les chlorures d'acide [27] ou les esters [29]. La seconde méthode donne des rendements (80%) beaucoup plus élevés que la première (50%). En effet, dans le premier cas, on obtient des quantités importantes de sel d'ammonium de l'acide.

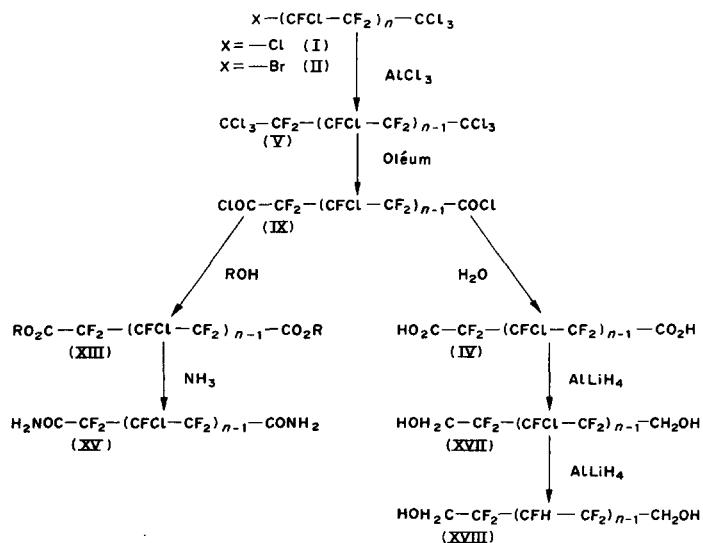
A partir des composés (X) et (XIII), nous avons obtenu respectivement les amides (XIV) et (XV).

La réduction de ces amides par AlLiH_4 dans l'éther éthylique ou dans le tétrahydrofurane ne nous a pas

permis de préparer les amines correspondantes, jusqu'à présent. Au contraire, nous avons observé, au cours de ces expériences, la formation d'alcools chlorofluorés.

La réduction des esters (X) et (XIII) par AlLiH_4 conduit, sans difficulté, aux alcools (XVI) et (XVII) correspondants. Les rendements de ces réactions sont très élevés contrairement à ceux de Husted *et al.* [29] qui sont inférieurs à 30%.

Les diols (XVIII) ne cristallisent pas, contrairement à leurs homologues perfluorés.

Tableau 3. Synthèse des composés difonctionnels pour $n < 5$ 

Les quantités d'agent réducteur doivent être scrupuleusement respectées, en effet, un excès de ce réactif provoque la substitution des atomes de chlore, situés sur la chaîne chlorofluorée, par des atomes d'hydrogène.

Nous avons utilisé cette réaction, en présence d'un large excès d'aluminohydruure de lithium, pour préparer une nouvelle série de diols (XVIII). Ces diols cristallisent, ce qui permet de les obtenir parfaitement purs.

Les synthèses des composés mono et difonctionnels sont résumées dans les Tableaux 2 et 3.

CONCLUSION

L'action de l'oléum sur les télomères obtenus par réaction du chlorotrifluoroéthylène avec CCl_4 et CCl_3Br nous a permis d'effectuer la synthèse d'une série de mono- et de diacides avec d'excellents rendements. La sélectivité de la réaction d'hydrolyse par l'oléum a été étudiée, ce qui nous a conduits à proposer une échelle de réactivité des groupements halogénofluorés vis-à-vis de l'oléum et de préciser l'influence de l'oxyde mercurique employé comme catalyseur. A partir de ces acides, nous avons préparé les esters, amides et alcools correspondants.

Nous disposons donc d'une série de composés mono- et difonctionnels à longueur de chaîne variable et parfaitement définie contenant de 3 à 9 atomes de carbone. Ces composés peuvent être considérés comme des intermédiaires pour la synthèse de nouveaux polymères contenant des séquences ou des greffons chlorofluorés. En effet, ces polymères pourront être obtenus soit par greffage des composés mono-fonctionnels sur des polymères troncs, soit par polycondensation des composés difonctionnels.

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 i.r. ont été déterminés soit avec un spectrophotomètre Beckman IR-8, soit avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer 257. 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 pris dans CCl_4 avec un appareil Varian A60, référence interne TMS. Les glissements chimiques sont exprimés en 10^{-6} .

Les spectres RMN du fluor ont été pris dans CCl_4 avec un appareil Intek référence externe CFCl_3 .

Les spectres de masse ont été réalisés avec un appareil CEC 21-110C à double focalisation muni d'une source à ionisation et d'un système d'introduction directe. Le courant d'ionisation et l'énergie d'ionisation sont respectivement égaux à 100 A et à 70 eV. La température de la source varie selon le produit à analyser. Nous donnons les valeurs m/e des pics et entre parenthèses l'abondance relative de chacun des pics par rapport à celui de base, ainsi que la formule brute des fragments lorsque cela ne présente pas d'ambiguïté.

La chromatographie en phase vapeur a été réalisée à l'aide d'un appareil Aerograph Autoprep A-700 équipé de colonnes de 1m dont la phase stationnaire est une graisse de silicone SE 30 à 5% sur chromosorb W. Le gaz vecteur utilisé est l'hydrogène.

Réactions d'hydrolyse par l'oléum

Elles sont effectuées dans un ballon muni d'un réfrigérant efficace et d'un agitateur magnétique. Les rodages sont lubrifiés avec de l'acide sulfurique. Les vapeurs sont piégées dans un barboteur contenant une solution alcaline. Le télomère, et l'oléum 20% sont placés dans le ballon avec, éventuellement, une quantité catalytique de HgO . On chauffe le mélange en surveillant l'évolution des deux phases.

Lorsqu'on prépare les monoacides, on arrête la réaction dès que le mélange est homogène. Si l'on désire obtenir les diacides, la réaction dure au moins 12 h. Le brut peut être traité suivant deux procédés:

Procédé A. On détruit l'oléum 20% par l'eau avec précautions. Les acides chlorofluorés se décantent partiellement. La phase aqueuse est soumise à une extraction continue par l'éther pendant 20 h. Les phases organiques sont réunies, très soigneusement séchées et le solvant est évaporé.

Procédé B. Ce procédé permet la récupération de l'oléum et l'extraction directe des chlorures d'acide. On extrait quatre fois le brut de la réaction avec CCl_4 ou $\text{CFCl}_2\text{—CF}_2\text{Cl}$. Le solvant est partiellement évaporé, dans le cas où son point d'ébullition est suffisamment différent de celui du chlorure d'acide. On peut alors soit estérifier, hydrolyser par l'eau, préparer l'amide, ou bien les alcools.

Les équivalents de neutralisation sont obtenus par dosage à la soude 0,1 N avec un pH mètre Metrohm-E 336 couplé à une burette automatique. Les dosages sont effectués en milieu eau-éthanol 50:50.

Les sels d'anilinium et de S benzylthiuronium sont préparés par les méthodes classiques.

Acide dichloro 3,3 perfluoropropanoïque [(III), $n = 1$]

$$\text{Eb}_{760} = 170^\circ.$$

Eq. neutralisation: Calc. = 197; Tr. = 196. RMN: un singulet à $8,25 \cdot 10^{-6}$, i.r.: 3668F, 3500F, 1765FF, 1170FF, 1090FF, 905FF.

Sel d'anilinium [(III)_a], $n = 1$]

$$F_{(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} = 142^\circ.$$

Analyse: $\text{C}_9\text{H}_8\text{F}_3\text{Cl}_2\text{NO}_2$; Calc.(%) C 37,19, Cl 24,4, F 19,61. Tr. C 37,5, Cl 24,28, F 19,33.

Acide trichloro 3,5,5 perfluoropentanoïque [(III), $n = 2$]

Eq. neutralisation: Calc. = 313,5; Tr. 312. i.r.: 3660F, 3500F, 1765FF, 1172FF, 1088FF, 902FF.

Sel de S-benzyl-thiuronium [(III)_b], $n = 2$]

$$F_{(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} = 188^\circ.$$

Analyse: $\text{C}_{13}\text{F}_6\text{Cl}_3\text{O}_2\text{N}_2\text{SH}_{11}$; Calc.(%) C 32,55, Cl 22,17, F 23,76, Tr. C 31,28, Cl 22,1, F 23,25.

Acide tétrachloro 3,5,7,7 perfluoroheptanoïque [(III), $n = 3$]

Eq. neutralisation: Calc. = 433; Tr. = 430. i.r.: semblable à [(III), $n = 2$] pour les bandes principales.

Sel de S-benzyl-thiuronium [(III)_b], $n = 3$]

$$F_{(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} = 180^\circ.$$

Analyse: $\text{C}_{15}\text{F}_9\text{Cl}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{SH}_{11}$; Calc.(%) C 30,22, Cl 23,79, F 28,98, Tr. C 30, Cl 23,97, F 28,58.

Acide chloro 3 perfluoroglutarique [(IV), $n = 2$]

$$\text{Eb}_{0,01} = 100^\circ.$$

Eq. neutralisation: Calc. = 128; Tr. = 130.

Sel d'anilinium [(IV), $n = 2$]

$F_{(C_2H_5OH)} = 205-10^\circ$ (décomposition).

$C_{17}F_5ClO_4N_2H_{16}$.

Analyse: Calc.(%) C 46,1, Cl 8,02, F 21,47, Tr. C 45,95, Cl 8,13, F 20,39.

Réaction des télomères (I) avec $AlCl_3$

On traite les télomères par $AlCl_3$ mole à mole à 80° dans le tétrachlorure de carbone en agitant vigoureusement. La réaction est suivie par CPV. Lorsque le composé (I) a disparu on détruit par l'eau, extrait par l'éther et concentre. Les produits sont distillés sous 10^{-2} torr. Le rendement est supérieur à 95%.

Difluoro 2,2 perchloropropane [(V), $n = 1$]

$F = -10^\circ$; $E_{b760} = 192^\circ$.

Analyse: $C_3F_2Cl_6$; Calc.(%) C 12,54, F 13,24, Cl 74,22, Tr. C 12,69, F 13,53, Cl 74,41.

Masse: 249(0,05; $C_3Cl_3F_2$) - 179(0,09; $C_3Cl_3F_2$) - 132(0,18; $C_2F_2Cl_3$) - 117(1; CCl_3) - 101(0,05; $CFCl_2$) - 82(0,13; CCl_2). RMN du ^{19}F : (référence $CFCl_3$); 1 singulet à $96 \cdot 10^{-6}$.

Pentafluoro 2,2,3,4,4 perchloropentane [(V), $n = 2$]

$F_{(pentane)} = 42^\circ$ $E_{b20} = 115^\circ$.

Analyse: $C_5F_5Cl_7$; Calc.(%) C 14,9, F 23,5, Cl 61,4, Tr. 15,4, F 23,0, Cl 60,8. Masse: 400(0,01; $C_5F_5Cl_7$) - 365(0,03; $C_5F_5Cl_6$) - 305(0,01; C_5Cl_7) - 256(0,01; C_4Cl_6) - 249(0,01; $C_3F_2Cl_5$) - 233(0,04; $C_3F_3Cl_4$) - 217(0,07; $C_3F_4Cl_3$) - 179(0,06; $C_3F_2Cl_3$) - 163(0,17; $C_3F_4Cl_2$) - 132(0,3; $C_2F_2Cl_2$) - 117(1; CCl_3) - 101(0,26; $CFCl_2$) - 82(0,2; CCl_2). RMN du ^{19}F : (référence $CFCl_3$); 1 multiplet à $102 \cdot 10^{-6}$ (4 atomes de fluor), 1 triplet à $124 \cdot 10^{-6}$ (1 atome de fluor).

Octafluoro 2,2,3,4,4,5,6,6 perchloroheptane [(V), $n = 3$]

$F = 80^\circ$ $E_{b0,1} = 100^\circ$.
 $C_7F_8Cl_8$.

Analyse: Calc.(%) C 16,15, F 29,23, Cl 54,62, Tr. C 16,49, F 28,72, Cl 55,07.

Synthèse des chlorures d'acide

Ils sont purifiés par distillation du mélange chlorure d'acide CCl_4 ou $ClCF_2-CCl_2F$, obtenu selon le procédé B de l'hydrolyse par l'oléum. Nous les avons préparés par action de SO_2Cl_2 ou C_6H_5COCl sur les acides [29].

Chlorure de l'acide chloro 2-perfluoroglutarique [(IX), $n = 2$]

$E_{b760} = 103^\circ$.

Eq. neutralisation: Calc. = 75; Tr. = 78; Analyse: $C_5Cl_3F_5O_2$; Calc.(%) C 20,44, Cl 36,27, F 32,37, Tr. C 21,30, Cl 36,02, F 31,33.

Chlorure de l'acide tetrachloro 3,5,7,7 perfluoroheptanoïque [(VIII), $n = 3$]

$F_{b20} = 72^\circ$.

Eq. neutralisation: Calc. = 224; Tr. = 227; Analyse: $C_7Cl_5F_9O$; Calc.(%) C 22,55, Cl 47,65, F 25,5, Tr. C 22,15, Cl 46,30, F 26,21.

Synthèse des esters

Sauf dans quelques cas particuliers, la synthèse des esters est réalisée en portant à reflux pendant 10 h une solution d'alcool (en excès) avec l'acide organique et l'acide sulfurique (mole à mole).

Lorsque la réaction est terminée on ajoute une mole d'eau par mole d'acide sulfurique puis on chasse l'alcool sous vide. Le mélange réactionnel est alors extrait plusieurs fois par de l'éther puis la phase organique est distillée pour recueillir l'ester pur. Les rendements sont compris entre 90 et 95%.

Trichloro 3,3,3 difluoro 2,2 propanoate d'éthyle [(XI), $n = 1$]

$E_{b20} = 72^\circ$.

Analyse: $C_5H_5F_2Cl_3O_2$; Calc.(%) C 24,85, Cl 44,10, F 15,74, Tr. C 24,64, Cl 43,80, F 16,02. Masse: 195(0,02; $C_3Cl_3F_2O$) - 177(0,02; $C_3Cl_2F_2OH$) - 167(0,27; $C_2F_2Cl_3$) - 148(0,03; C_2Cl_3F) - 141(0,03; C_3Cl_2FO) - 132(1; $C_2F_2Cl_2$) - 117(0,27; CCl_3) - 113(0,05; C_2FCl_2) - 101(0,03; $CFCl_2$) - 85(0,03; CF_2Cl) - 82(0,2; CCl_2).

Dichloro 3,3 trifluoro 2,3,3 propanoate d'éthyle [(X), $n = 1$]

$E_{b760} = 147^\circ$.

Analyse: $C_5H_5F_3Cl_2O_2$; Calc.(%) C 26,69, Cl 31,51, F 25,33, Tr. C 26,60, Cl 31,25, F 24,74. RMN: Triplet à $1,38 \cdot 10^{-6}$ ($J = 7$ Hz), quadruplet à $4,42 \cdot 10^{-6}$ ($J = 7$ Hz). i.r.: 2985m, 2940f, 2905f, 1775FF, 1475f, 1448m, 1392m, 372F, 1038FF, 1200F, 1170FF, 1125FF, 1092FF, 1058F, 1010F, 934F, 905FF, 875FF, 848F, 695FF. Masse: 179(0,02; $C_3F_3Cl_2O$) - 161(0,03; C_3ClF_3OH) - 151(0,1; $C_2Cl_2F_3$) - 116(0,15; C_2F_3Cl) - 101(0,12; $CFCl_2$) - 83(1; CCl_2H).

Bromo 3 chloro 3 trifluoro 2,2,3 propanoate d'éthyle [(XII), $n = 1$]

$E_{b20} = 75^\circ$.

Analyse: $C_5F_3ClBrH_5O_2$; Calc.(%) C 22,3, H 1,86, F 21,19, Tr. C 22,65, H 1,85, F 21,25. Masse: 267(<0,01; $C_5H_4F_3BrO_2$) - 253(<0,01; $C_4F_3H_2ClBrO_2$) - 233(0,01; C_3F_3ClBrO) - 195(0,35; C_2F_3ClBr) - 176(0,05; C_2F_2ClBrO) - 160(0,29; C_2F_3Br) - 145(0,21; $CFClBr$) - 116(1; C_2F_3Cl).

Difluoromalonate d'éthyle [(XIII), $n = 1$]

$E_{b20} = 58^\circ$.

Analyse: $C_7H_{10}O_4F_2$; Calc.(%) C 42,86, H 5,14, F 19,37, Tr. C 42,64, H 4,84, F 19,24. i.r.: 3002f, 2956m, 1785FF, 1440m, 1312F, 1210F, 1176F, 1070f, 965m.

Pentafluoro 2,2,3,4,4 chloro 3 glutarate de méthyle [(XIII), $n = 2$]

$E_{b20} = 105^\circ$.

Analyse: $C_7H_6O_4F_5Cl$; Calc.(%) C 29,55, H 2,12, F 33,38, Tr. C 29,10, H 2,08, F 32,58. RMN: 1 singulet à $3,96 \cdot 10^{-6}$. i.r.: 3000f, 2955m, 2845f, 1785FF, 1440m, 1310F, 1210F, 1175F, 1138m, 1120m, 1070f, 1055f, 965m, 938f, 915m. Masse: 225(0,04; $C_5F_5ClO_2H_3$) - 221(0,05; $C_6F_5ClO_3H_6$) - 205(0,4; $C_6H_6F_6O_2$) - 171(0,03; $C_5F_4H_3O_2$) - 147(0,06; C_3F_4Cl) - 131(0,12; C_3F_5) - 124(0,09; C_4F_4) - 116(0,07; C_2F_3Cl) - 109(0,02; $C_3H_3F_2O_2$) - 101(0,03; $CFCl_2$) - 93(0,04; C_3F_3) - 85(0,04; CF_2Cl) - 81(0,09; C_2F_3) - 69(0,06; CF_3) - 59(1; CO_2CH_3).

Pentafluoro 2,2,3,4,4 chloro 3 glutarate de n propyle [(XIII), $n = 2$]

$E_{b20} = 115^\circ$.

Analyse: $C_{11}H_{14}O_4F_5Cl$; Calc.(%) C 38,77, Cl 10,43, F 27,90, Tr. C 38,6, Cl 11,61, F 27,60.

Nonafluoro 2,2,3,4,4,5,6,6,7 tetrachloro 3,5,7,7 heptanoate de méthyle [(X), $n = 3$]

$E_{b,0,5} = 77^\circ$.

Analyse: $C_8H_3O_2F_9Cl_4$; Calc.(%) C 21,65, Cl 31,95, F 38,52, Tr. C 21,92, Cl 30,92, F 38,36. i.r.: 2955m, 2845f, 1768FF, 1438F, 1310FF, 1205FF, 1180FF, 1120FF, 1100f, 964FF, 895m, 710m.

Octafluoro 2,2,3,4,4,5,6,6 dichloro 3,5 pimelate de méthyle [(XIII), $n = 3$]

$F_{\text{pentane}} = 57-58^\circ$; $E_{b,0,1} = 90-100^\circ$.

Analyse: $C_9H_6O_4F_8Cl_2$; Calc.(%) C 26,95, Cl 17,68, F 37,90, Tr. C 26,78, Cl 17,66, F 37,44. Masse: 415(0,05); $M + CH_3$) -365(0,05) -341(0,05) -321(0,32) -225(0,05) -209(0,05) -205(0,05) -190(0,09) -171(0,05) -163(0,05) -159(0,05) -147(0,22) -143(0,09) -131(0,4) -116(0,26) -109(0,08) -97(0,08) -93(0,14) -85(0,13) -81(0,55) -78(0,08) -74(0,08) -69(0,2) -59(1) -45(0,3).

Dichloro 3,3 perfluoro propanoate de dihydro 1,1 tetrachloro 3,5,7,7 perfluoro heptyle [(X), $n = 1$]

$E_{b,0} = 128^\circ$.

Analyse: $C_{10}H_2O_2F_{12}Cl_6$; Calc.(%) C 20,19, Cl 35,76, F 38,33, Tr. C 20,98, Cl 34,83, F 38,51. RMN: un triplet à $4,92 \cdot 10^{-6}$ ($J = 13$ Hz). i.r.: 2980f, 1792F, 1445f, 1400f, 1305F, 1235m, 1185F, 1120F, 1095F, 1060m, 1010f, 940m, 895F.

Synthèse des amides

Les esters sont soumis à un lent barbotage d'amoniac sec pendant 30 min à température ambiante. Les cristaux blancs apparaissent aussitôt. Le produit est ensuite évaporé sous vide vers 50° pour chasser l'alcool formé. Les amides sont recristallisées dans le chloroforme.

Dichloro 3,3 trifluoro 2,2,3 propionamide [(XIV), $n = 1$]

$F_{(CHCl_3)} = 95^\circ$; Rdt = 88,5% à partir de l'ester éthylique.

Analyse: $C_3H_2F_3Cl_2NO$; Calc.(%) C 18,39, F 29,08, Cl 36,18, Tr. C 18,44, F 28,93, Cl 36,60. i.r.(KBr): 3380m, 3270f, 3200m, 1708FF, 1620m, 1422f, 1210m, 1170F, 1147m, 1120f, 1090F, 910F, 890F, 862F, 782f, 732m, 664m, 630m, 602m. Masse: 196(M + H; 0,05) -195(M; 0,05) -175(0,05) -160(0,05) -159(0,11) -151(0,05) -132(0,15) -132(0,15) -125(0,05) -116(0,85) -101(0,37) -97(0,05) -85(0,08) -82(0,06) -78(0,07) -66(0,3) -44(1).

Trichloro 3,5,5 perfluoro pentanamide [(XIV), $n = 2$]

$F_{(CHCl_3)} = 178^\circ$; Rdt = 82% à partir de l'ester méthylique.

Analyse: $C_5H_2OF_6Cl_3N$; Calc.(%) C 19,22, Cl 34,04, F 36,49, Tr. C 19,34, Cl 33,76, F 36,58.

Chloro 3 perfluoro pentadiamide [(XV), $n = 2$]

$F_{(CHCl_3)} = 125^\circ$; Rdt = 63% à partir du diester méthylique.

Analyse: $C_5H_4N_2O_2F_5Cl$; Calc.(%) C 23,58, N 11,0, F 37,33, Tr. C 23,54, N 11,07, F 37,15. i.r.(KBr): 3438m, 3335f, 3252m, 3192m, 1706FF, 1610m, 1400f, 1238F, 1210f, 1180F, 1112m, 1068f, 952F, 858f, 770F, 735f, 650f. Masse: 219(0,01) -211(0,03) -192(0,04) -191(0,11) -176(0,11) -156(0,06) -136(0,03) -131(0,02) -116(0,02) -95(0,09) -93(0,02) -69(0,04) -44(1).

Synthèse des alcools

La méthode de réduction est celle décrite par Husted et al. [29].

Dihydro 1,1 trifluoro 2,2,3 dichloro 3,3 propanol [(XVI), $n = 1$]

$E_{b,20} = 48^\circ$.

Analyse: $C_3H_3F_3Cl_2O$; Calc.(%) C 19,7, H 1,65, F 31,15, Tr. C 20,23, H 1,85, F 30,65. RMN: 1 triplet à $4,08 \cdot 10^{-6}$ ($J = 14$ Hz), 1 singulet qui se déplace par dilution. i.r.: 3610F, 3350F, 2940m, 2880f, 1450m, 1362m, 1270m, 1230F, 1180F, 1136FF, 1075FF, 1040F, 1004m, 934m, 894FF, 845F.

Dihydro hexafluoro 2,2,3,4,4,5 trichloro 3,5,5 pentanol [(XVI), $n = 2$]

$E_{b,20} = 72^\circ$.

Analyse: $C_5H_3F_6Cl_3O$; Calc.(%) C 20,6, Cl 35,52, F 38,07, Tr. C 20,64, Cl 35,22, F 38,63. RMN: 1 triplet à $4,12 \cdot 10^{-6}$ ($J = 14$ Hz), 1 singulet qui se déplace par dilution. i.r.: 3612m, 3360F, 2970F, 2930m, 2870m, 1450m, 1382m, 1350f, 1265F, 1228F, 1170FF, 1095FF, 1045F, 953F, 892F, 882F, 702F, 680F. Masse: 278(0,01); $C_5H_2OF_5Cl_3$) -263(0,01); $C_5H_3OF_6Cl_2$) -248(0,09); $C_5F_5Cl_3$) -243(0,01); $C_5H_2OF_5Cl_2$) -232(0,06); $C_4F_6Cl_2$) -215(0,01) -214(0,01) -195(0,03) -179(0,02) -163(0,04); $C_3F_3Cl_2$) -147(0,18); C_3F_4Cl) -131(0,2); C_3F_5) -116(0,11); C_2F_3Cl) -101(0,12); C_2F_3Cl) -93(0,04); C_2F_3) -85(0,07); $CFCl_2$) -81(0,11); C_2F_3) -69(0,06); CF_3) -61(0,07); C_2H_2FO) -49(0,08) -31(1; CH_2OH).

Tetrahydro 1,1,5,5 chloro 3, perfluoropentane diol 1,5 [(XVII), $n = 2$]

$E_{b,0,1} = 95^\circ$.

Analyse: $C_5F_5ClH_6O_2$; Calc.(%) C 26,28, H 2,65, Cl 15,51, Tr. C 26,82, H 2,59, Cl 16,16. RMN (acétone): 1 triplet à $4,12 \cdot 10^{-6}$ ($J = 14$ Hz), 1 singulet qui se déplace par dilution. Masse: 229(0,06); $M + H$) -211(0,02) -178(0,04) -158(0,1) -148(0,02) -142(0,08) -95(0,04) -93(0,03) -75(0,05) -61(0,05) -59(0,04) -31(1).

Tetrachloro 3,5,7,7 dihydro 1,1 perfluoroheptanol [(XVI), $n = 3$]

$E_{b,20} = 130^\circ$.

Analyse: $C_7H_3OCl_4F_9$; Calc.(%) C 20,22, F 41,11, Tr. C 20,70, F 41,05. RMN: 1 triplet à $4,12 \cdot 10^{-6}$ ($J = 14$ Hz), 1 singulet qui se déplace par dilution.

Tetrahydro 1,1,7,7 dichloro 3,5 perfluoroheptane diol 1,7 [(XVII), $n = 3$]

$E_{b,0,8} = 127^\circ$.

Analyse: $C_7H_6O_2F_8Cl_2$; Calc.(%) C 24,35, F 44,06, Cl 20,58, Tr. C 23,92, F 43,67, Cl 21,05. RMN: 1 triplet à $4,1 \cdot 10^{-6}$ ($J = 14$ Hz), 1 singulet qui se déplace par dilution.

Pentahydro 1,1,3,5,5 perfluoropentane diol 1,5 [(XVIII), $n = 2$]

$E_{b,0,1} = 88^\circ$; $F = 69-70^\circ$.

Analyse: $C_5F_5H_5O_2$; Calc.(%) C 30,94, F 48,94, Cl 0, Tr. C 30,86, F 48,75, Cl 0. RMN: 1 triplet à $3,7 \cdot 10^{-6}$ ($J = 13,5$ Hz), 1 singulet qui se déplace par dilution, 1 massif (18 bandes symétriques) centré à $5,28 \cdot 10^{-6}$ $J_{HF \text{ gem.}} = 43$ Hz et $J_{HF} = 13,5$ Hz. Masse: 195(MH⁺; 0,15) -177(M—OH; 0,08) -175(M—F; 0,08) -157(0,38) -155(0,36) -144(M—F—CH₂OH; 0,85) -124(0,98) -113(CFH—CF₂—CH₂OH; 0,94) -105(0,55) -93(0,81) -82(0,69) -77(0,9) -61(0,98) -51(0,97) -31(CH₂OH; 1).

Hexahydro 1,1,3,5,7,7 perfluoro heptane diol 1,7 [(XVIII), $n = 3$]

$$E_{b,0.1} = 72^\circ.$$

Analyse: $C_7H_8F_8O_2$; Calc.(%) C 30,43, F 57,07, Cl 0, Tr. C 31,01, F 56,57, Cl 0. RMN: Spectre identique au précédent [(XVIII), $n = 2$].

BIBLIOGRAPHIE

1. B. Boutevin et Y. Pietrasanta, *Tetrahedron Lett.* **12**, 887 (1973).
2. R. N. Haszledine, *J. chem. Soc.* 4291 (1955).
3. D. E. M. Evans et J. C. Tatlow, *J. chem. Soc.* 3779 (1954).
4. E. J. P. Fear, J. Thrower et J. Veitch, *J. appl. Chem.* **5**, 589 (1955).
5. I. L. Knunyants, V. V. Shoshkina et Li Chih-Yuan, *Dokl. Akad. nauk SSSR* 971 (1959).
6. R. N. Haszeldine, *Nature* **167**, 139 (1951).
7. R. N. Haszeldine et W. C. Francis, *J. chem. Soc.* 2151 (1955).
8. R. N. Haszeldine, *J. chem. Soc.* 2789 (1950).
9. M. Hauptschein et M. Braid, *J. Am. chem. Soc.* **83**, 2500 (1961).
10. A. N. Nesmeyanov, R. K. H. Freidlina et L. I. Zakhar-kin, *Quart. Rev.* **10**, 330 (1956).
11. W. S. Barnhart et R. H. Wade, U.S. Pat. 2806865 (1957).
12. O. Paleta et A. Posta, *Colln Czech. chem. Commun.* **33**, 2970 (1968).
13. W. S. Barnhart et R. H. Wade, U.S. Pat. 2904567 (1959).
14. M. Hauptschein, C. L. Parris, *Chem. Abstr.* **68**, 12495g (1968).
15. Yung. Ki. Kim, *J. org. Chem.* **32**, 3673 (1967).
16. B. Boutevin, J. Cals et Y. Pietrasanta, *Tetrahedron Lett.* **12**, 939 (1974).
17. O. Paleta, F. Liska et A. Posta, *Chem. Abstr.* **72**, 131976g.
18. W. T. Miller et E. W. Fager, *Chem. Abstr.* **47**, 4357b.
19. M. Hauptschein, M. Braid et H. A. Fainberg, *J. Am. chem. Soc.* **83**, 2495 (1961).
20. O. Paleta et A. Posta, *Colln Czech. chem. Commun.* **31**, 2389 (1966).
21. W. S. Barnhart et C. et R. H. Wade, U.S. Pat. 2938888 (1960).
22. M. Hauptschein, J. F. O'Brien, C. S. Stokes et R. Filler, *J. Am. chem. Soc.* **75**, 87 (1953).
23. R. Filler, J. F. O'Brien, J. V. Fenner et M. Hauptschein, *J. Am. chem. Soc.* **75**, 966 (1953).
24. R. Fenner, J. V. Fenner, C. S. Stokes, J. V. O'Brien et M. Hauptschein, *J. Am. chem. Soc.* **75**, 2623 (1953).
25. P. D. Faurote et J. G. O'Rear, 130th Meeting Am. Chem. Soc. Atlantic City, New York (1956).
26. A. M. Lovelace, D. A. Rauch et W. Postelnek, *Aliphatic Fluorine Compounds*. Reinhold, New York (1958).
27. W. S. Barnhart, C. et K. Zollinger, U.S. Pat. 2824884 (1958).
28. D. W. Wujciak, R. H. Wade et W. S. Barnhart, U.S. Pat. 2824897 (1958).
29. D. R. Husted et A. H. Ahlbrecht, *J. Am. chem. Soc.* **75**, 1605 (1953).

Abstract—Hydrolysis of the chlorotrifluoroethylene telomers (prepared with CCl_4 or CCl_3Br as telogen) by 20% oleum, led to a range of chlorofluorinated mono and diacids. The conditions of reaction and especially the role of mercuric oxyde used as catalyst are specified. The ester, amides and alcohol derivatives of these acids have also been synthesized.