

Received: July 23, 1974

SHORT COMMUNICATION

Synthèse de Chlorures de Perfluoroalkylsulfonyle par l'Intermédiaire de Réactifs de Grignard Perfluorés

PATRICE MOREAU, GILBERT DALVERNY et AUGUSTE COMMEYRAS

Laboratoire associé au C.N.R.S. no 82 "Intermédiaires réactionnels et mécanismes de réaction" Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060-Montpellier Cédex (France)

Les publications récentes [la,b] de Tamborski et coll., relatives à la synthèse de réactifs de Grignard perfluorés nous incitent à rapporter les résultats que nous avons obtenus dans ce domaine, et plus particulièrement l'utilisation de ces composés au cours de la synthèse d'acides perfluoroalkylsulfoniques du type  $R_FSO_3H$  ( $R_F$  désigne le radical perfluoroalkyle  $CF_3-(CF_2)_n$  où  $n$  peut varier de 1 à 7).

L'action d'un halogénure de perfluoroalkyle sur le magnésium métal conduit, dans des conditions de réactions rigoureuses, (basse température, magnésium de grande pureté) au réactif de Grignard correspondant, avec des rendements généralement faibles [2,3]. Des réactions d'échange halogène-métal, du type  $R_FX + RMgX' \longrightarrow R_FMgX' + RX$ , ont permis par la suite d'améliorer sensiblement les rendements en organomagnésiens perfluorés et d'identifier de façon non équivoque ces composés [4]; ils sont pratiquement totalement décomposés à température ambiante, mais restent stables à des températures inférieures à  $-30^{\circ}C$ .

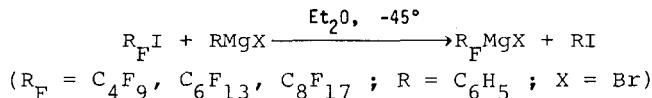
Nous avons pensé utiliser les possibilités de réactivité de ces organomagnésiens perfluorés au cours d'un travail dont le but était d'obtenir, par voie chimique et avec des rendements convenables, des acides perfluoroalkylsulfoniques à

partir des iodures de perfluoroalkyle  $R_F I$  correspondants.

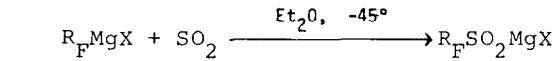
L'obtention de sulfonates de perfluoroalkyle du type  $R_F SO_3^M$  à partir des  $R_F I$  correspondants par l'intermédiaire des réactifs de Grignard  $R_F MgX$  a été précédemment rapportée [5], mais il ne nous a pas été possible d'obtenir les produits désirés en reprenant ces travaux.

Nous avons donc modifié les conditions expérimentales précédemment décrites. Le processus réactionnel peut se schématiser en quatre étapes principales conduisant, à partir du  $R_F I$ , au chlorure de sulfonyle  $R_F SO_2 Cl$  correspondant, lequel peut être ultérieurement aisément transformé en acide perfluorosulfonique  $R_F SO_3 H$ . Ces quatre étapes sont les suivantes :

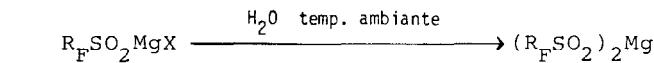
- (1) La formation du réactif de Grignard perfluoré  $R_F MgX$  par une réaction d'échange halogène-métal



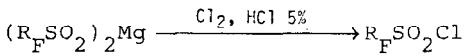
- (2) L'insertion de  $SO_2$  dans le magnésium formé, conduisant à  $R_F SO_2 MgX$



- (3) Une réaction d'hydrolyse permettant d'obtenir le sulfinate de perfluoroalkylmagnésium correspondant.



- (4) Enfin, la chloration du précédent composé, en milieu acide chlorhydrique aqueux, conduisant au chlorure de sulfonyle,



L'avantage de ce processus réside tout d'abord dans le fait que les trois premières étapes s'effectuent dans le même milieu réactionnel, sans avoir à isoler les différents intermédiaires. Cependant, les étapes 1 et 2 doivent être conduites dans des conditions rigoureuses : basse température ( $-45^\circ$ ), anhydricité des solvants et de l'appareillage et principalement pureté

du dioxyde de soufre qui doit être supérieure à 99,9 % pour éviter l'hydrolyse du magnésien perfluoré en perfluoroalkane  $R_FH$ .

Les sulfinates de perfluoroalkylmagnésium sont séparés par décantation et identifiés par leurs spectres de RMN du F<sup>19</sup>. Les chlorures de sulfonyle sont également séparés par simple décantation (parfois à froid), puis purifiés par distillation. Les spectres RMN du F<sup>19</sup>, les spectres de masse et la microanalyse sont en accord avec la structure  $R_FSO_2Cl$ . On notera en particulier, en RMN du F<sup>19</sup>, un déplacement important du signal correspondant aux deux atomes de fluor du groupement -CF<sub>2</sub>- en  $\alpha$  de la fonction -SO<sub>2</sub>X, lorsqu'on passe du sulfinatate (X = Mg,  $\delta_{CF_2\alpha} = 131,0$  ppm) au chlorure de sulfonyle (X = Cl,  $\delta_{CF_2\alpha} = 104,5$  ppm) [6]. Ces composés sont de plus, identifiés par référence avec des échantillons obtenus par une autre voie à partir du  $R_FSO_2F$  correspondant [7].

Nous avons ainsi obtenu les chlorures de sulfonyle  $R_FSO_2Cl$  pour lesquels :

$$-R_F = C_4F_9 = Eb_{760} = 100-103^\circ, Rdt = 30 \%, \text{ litt. [7]} :$$

$$Eb = 100^\circ 5$$

$$-R_F = C_6F_{13} = Eb_{20} = 54-55^\circ, Rdt = 60 \%$$

$$-R_F = C_8F_{17} = Eb_{20} = 98-99^\circ, F = 37^\circ, Rdt = 65 \%, \text{ litt. [8]} :$$

$$Eb_{100} = 121^\circ F = 36^\circ 5-37^\circ 5$$

Ce travail est supporté par un contrat D.G.R.S.T. n° 72.7. 0876 en collaboration avec les Sociétés Elf-Erap et Péchiney Ugine Kuhlmann.

1 (a) D.D. Denson, C.F. Smith et C. Tamborski, J. Fluorine Chem., 3 (1973/1974) 3.

(b) C.F. Smith, E.J. Soloski et C. Tamborski, J. Fluorine Chem., 4 (1974) 35.

2 R.N. Haszeldine, J. chem. Soc., 3423, (1952).

3 A.L. Henne et W.C. Francis, J. amer. chem. Soc., 75 (1953) 75.

4 (a) O.R. Pierce, A.F. Meiners et E.T. Mc Bee, J. amer. chem. Soc., 75 (1953) 2516.

- (b) E.T. Mc Bee, C.W. Roberts et A.F. Meiners, J. amer. chem. Soc., 79 (1957) 335.
- 5 (a) H. Ukihashi et T. Hayashi, Japan Patent, Sho 42 7889 (1967).
- (b) T. Hayashi, Asaki Garasu Kenhyu Hoboku, 19 (2) (1969) 125.
- 6 Les déplacements chimiques sont donnés par rapport à  $\text{CCl}_3\text{F}$  comme référence ; le solvant est  $\text{CHCl}_3$ .
- 7 F.J. Pavlik, U.S. Patent 340877, (1969).
- 8 G. Van Dyke Tiers, J. org. Chem., 28 (1963) 1244.