

⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt: **81401033.6**

⑤① Int. Cl.³: **C 25 B 3/00**

㉔ Date de dépôt: **26.06.81**

③① Priorité: **08.07.80 FR 8015121**

⑦① Demandeur: **P C U K PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN, Service Propriété Industrielle Tour Manhattan, F-92087 PARIS LA DEFENSE 2 Cédex 21 (FR)**

④③ Date de publication de la demande: **13.01.82**
Bulletin 82/2

⑦② Inventeur: **Commeyras, Auguste André Alme, 6 Impasse des Ecoles, F-34960 Clapiers (FR)**
Inventeur: **Calas, Patrick André Marie, 24, rue Durand, F-34000 Montpellier (FR)**

⑥④ Etats contractants désignés: **BE CH DE FR GB IT LI NL SE**

⑦④ Mandataire: **Bernard, Nicole et al, PCUK Produits Chimiques Ugine Kuhlmann Service Propriété Industrielle Tour Manhattan - Cedex 21, F-92087 Paris la Defense 2 (FR)**

⑤④ Procédé d'addition d'iodoperfluoroalcanes sur des composés éthyléniques ou acétyléniques.

⑤⑦ Procédé d'addition d'iodoperfluoroalcanes de formule $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{I}$ où n varie de 1 à 19, sur des composés éthyléniques ou acétyléniques caractérisé par une électrocatalyse du mélange des réactifs.

Procédé d'addition d'iodoperfluoroalcanes sur des composés
éthyléniques ou acétyléniques

L'addition d'iodures de perfluoroalcane $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{I}$
5 que nous désignerons sous le terme générique de $\text{R}_\text{F}\text{I}$ à des com-
posés éthyléniques ou acétyléniques peut conduire à des pro-
duits qui sont utilisés comme intermédiaires de synthèse.

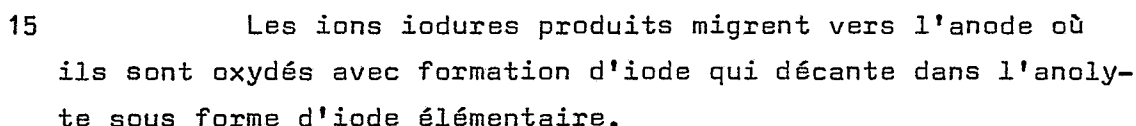
Plusieurs procédés sont connus, mais ceux-ci ne don-
10 nent que des rendements médiocres dans le cas des alcools éthy-
léniques ou acétyléniques et notamment dans le cas de l'alcool
allylique.

Cette addition peut s'effectuer par exemple par voie
15 radicalaire initiant la réaction par une élévation de tempéra-
ture (R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc. 1953 p. 1199, USP 3 016 406
et 3 016 407), par irradiation par les rayons UV (article de
R.N. Haszeldine déjà cité, J.D. Park, J. Org. Chem. 26 1961
p. 2086 et D. Cantacuzene J. Chem. Soc. Perkin I 1977 p. 1365),
20 par l'intermédiaire des dérivés azoïques (N.O. Brace, J. Org.
Chem. 27 1962 p. 3027 et USP 3 083 224, 3 145 222 et 3 257 407).

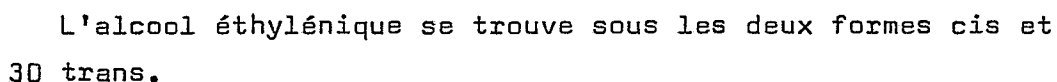
Il est également possible de catalyser l'addition par
le système d'Assher (J. Chem. Soc. 1961 p. 2261), le catalyseur
25 étant un mélange de sels cuivreux et cuivriques et d'amines. Ce
procédé a été étendu à des molécules fluorées par D.J. Burton
(Tetrahedron Letters 1966 p. 5163) N.O. Brace (J. Org. Chem.
44 1979 p. 212) et décrit dans le BF 2 103 459.

30 Si tous ces systèmes permettent d'additionner $\text{R}_\text{F}\text{I}$ à
un composé éthylénique, ils présentent l'inconvénient de n'a-
boutir qu'à des rendements médiocres et très variables suivant
la nature de l'initiateur et celle de l'oléfine utilisée. Il
n'existe pas de catalyseur universel et en particulier il n'e-
35 xiste pas de système capable de provoquer l'addition quantita-
tive de $\text{R}_\text{F}\text{I}$ sur les alcools éthyléniques. C'est ainsi que l'ad-
dition photochimique suivant J.D. Park, ou le procédé décrit
dans le BF 2 103 459 donnent un taux de transformation de seu-

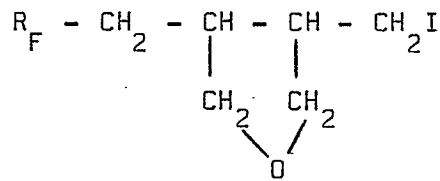
La demanderesse a mis au point un procédé d'addition des iodoperfluoroalcanes aux alcools non saturés par électroca-
5 talyse, qui conduit à des rendements pratiquement quantitatifs. Avec l'alcool allylique par exemple, on obtient dans un premier temps l'iodoalcool polyfluoré correspondant, puis en poursuivant l'électrolyse on obtient l'époxyde par déshydroioduration.



Le procédé de l'invention est applicable aux alcools acétyléniques. C'est ainsi que l'alcool propargylique donne un mélange de iodo alcool éthylénique et d'alcool acétylénique :



Les éthers éthyléniques peuvent également fixer $R_F I$ dans les conditions opératoires décrites. Le diallyl éther $CH_2 = CH - CH_2 - O - CH_2 - CH = CH_2$ par exemple donne par électrocatalyse le composé :



5

Tous ces produits sont des intermédiaires et peuvent être utilisés pour la fabrication de tensio-actifs fluorés et pour l'obtention de dérivés hydro et oléophobes utiles en particulier pour le traitement des textiles, cuir, papier, etc.

10

La réaction peut être mise en oeuvre en milieu solvant ou en émulsion aqueuse en fonction du matériau cathodique employé. C'est ainsi qu'avec une cathode en mercure la réaction aura lieu en milieu D M F, et qu'avec une cathode en fibre de carbone il est possible d'utiliser une émulsion aqueuse contenant l'iodoperfluoroalcane, l'alcool insaturé et un électrolyte tel le KCl. Comme type de fibres de carbone utilisables comme cathode, on peut citer les fibres RIGILOR AGTF 10.000, les fibres longues V S C et les feutres de graphite R V G qui sont tous des produits de Carbone-Lorraine.

Bien que l'invention soit réalisable avec l'ensemble des matériaux cathodiques et l'emploi de solutions ou d'émulsions, le procédé, lorsqu'il est mis en oeuvre dans ces dernières conditions, avec une cathode en fibre de carbone et une émulsion aqueuse contenant les réactifs présente le maximum d'avantages :

- absence de sous-produit, de catalyseur ou de solvant qui constituent autant de risques de pollution,
- séparation facile du composé obtenu,
- possibilité de travailler sur des solutions très concentrées ce qui économise l'énergie nécessaire à la séparation des produits et augmente la productivité des installations,
- conductivité électrique très élevée du milieu permettant l'utilisation de bas voltage et de fort ampérage,

- récupération directe de l'iode sous forme élémentaire dans le cas de la préparation d'époxyde,
- facilité pour résoudre le problème du diaphragme séparant les deux compartiments avec un matériau non mouillable par la phase organique.

Le rendement Faraday varie avec le type de cellule utilisé. Il est excellent pour les cellules à cathode de mercure, nettement moins bon pour les cellules à cathode en fibre de carbone. Néanmoins la phase de formation du composé d'addition du $R_F I$ sur l'oléfine ou le composé acétylénique est toujours électrocatalytique avec une consommation de courant électrique nettement inférieure à 1 Faraday par mole, alors que la phase d'époxydation n'est pas électrocatalytique et nécessite au moins 1 Faraday par mole de produit formé.

La chute ohmique dans la cellule dépend étroitement de la géométrie du montage et du rapport phase aqueuse/phase organique du catholyte. Cependant, elle reste faible si on la compare aux valeurs rencontrées en électrochimie organique. Elle varie d'environ 4 à 10 volts selon les intensités utilisées.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

25

EXEMPLE 1

On utilise une cellule du type Moinet décrite dans le Bull Soc. Chim. Fr. 1969 p. 690. Les électrodes sont une cathode de mercure de 6 cm de diamètre et une anode en toile de platine. Le potentiel d'électrolyse est contrôlé par une électrode de référence au colomel, saturée en KCl (ECS).

35

Potentiel d'électrolyse : - 0,750 v/ECS
Anolyte : 25 ml DMF 0,1 M en $LiClO_4$
Catholyte : 35 ml DMF 0,1 M en $LiClO_4$

3 ml $C_6F_{13}I$
 2,5 ml $CH_2 = CH - CH_2OH$

La réduction monoélectronique de l'iodoalcane
 5 perfluoré nécessiterait 1 258 coulombs. Après le passage de
 seulement 60 coulombs on observe la conversion complète du
 $C_6F_{13}I$ en l'halohydrine $C_6F_{13}-CH_2-CHI-CH_2OH$. Rendement électri-
 que : 21,6 moles de $R_F I$ converties par Faraday consommé.

10 EXEMPLE 2

On utilise une cathode en fibre de carbone, RIGILOR
 AGTF 10.000 de Carbone-Lorraine, obtenue par pyrolyse de fibre
 de crylor. L'anode est un carbone (électrode pour arc de 6 mm
 de diamètre). L'anolyte est une solution saturée en KCl, le
 15 catholyte contient :

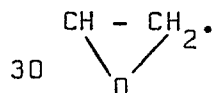
Solution aqueuse saturée en KCl	2 ml
$CH_2 = CH - CH_2 OH$	4 ml
C_4F_9I	6 ml

20

Le catholyte est agité au moyen d'un agitateur ma-
 gnétique. La figure 1 montre le plan de l'appareillage utilisé.

Avec un courant de 0,2 A on obtient en 1 h un taux
 25 de transformation de 90 % en $C_4F_9CH_2CHICH_2OH$.

Si l'électrolyse est poursuivie on observe la con-
 version progressive de l'halohydrine en époxyde $C_4F_9CH_2 -$



EXEMPLES 3 à 6

Dans ces exemples $R_F = C_4F_9$.

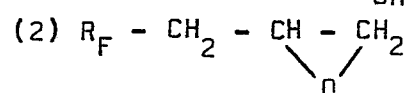
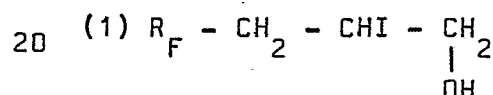
35

On répète l'exemple 2 en faisant varier l'intensité

du courant d'électrolyse. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

5	Ex n°	$T_{mn} \rightarrow$ $I \downarrow$ Amp.	15	30	60	120	240	$\rightarrow$ Temps
	3	0,1		10 0	35 0	50 0	80 traces	% de (1) % de (2)
10	4	0,2	5 0	60 0	90 traces	70 20		id.
	5	0,3	30	50 traces	70 10	40 50	0 100	id.
15	6	0,6	50 traces	80 10	60 40	0 100		id.

les % de (1) et (2) sont donnés par rapport au $R_F I$ de départ



25 Notons que pour l'exemple 4, le rendement électrique pour la conversion du $R_F I$ en halohydrine, est au temps 60 mm de 0,25 Faraday par mole de $R_F I$ de départ.

EXEMPLE 7

30 On utilise la cellule définie dans l'exemple 2.

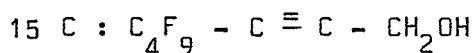
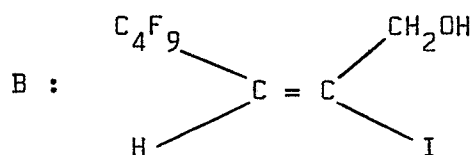
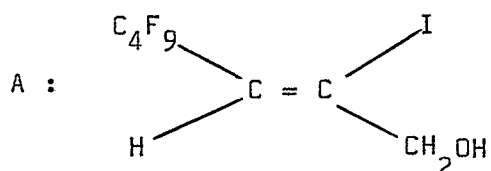
Le catholyte est chargé de 2 ml H_2O saturée en KCl, 4 ml d'alcool propargylique $CH \equiv C - CH_2OH$, 6 ml de C_4F_9I . On impose un courant de 0,2 A.

5

Temps mn	30	60	240
% A	20	35	0
% B	40	65	65
% C	0	traces	35

Les % de A, B, C sont donnés en % molaire par rapport au $R_F I$ de départ :

10



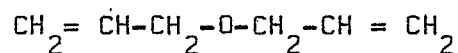
Après formation des composés d'addition A et B on observe la déshydroioduration de A conduisant à C. Cette élimination de HI est provoquée par l'élévation du pH du catholyte (réduction de la phase aqueuse) et ne se produit que sur le composé A dans lequel I et H sont en position trans.

EXEMPLE 8

On utilise la cellule définie dans l'exemple 2.

25 Le catholyte contient 2 ml H_2O saturée en KCl

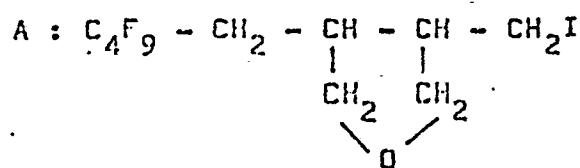
4 ml diallyl'éther



6 ml $\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$

30

Temps mn	30	60	80
% A	50	80	~100



- 5 Le composé en C_6F_{13} est obtenu de façon analogue. Ces composés sont solubles dans l'acétone d'où ils recristallisent par évaporation lente du solvant. L'analyse en R.M.N. du carbone 13 permet de déterminer le pourcentage cis-trans de A. (cf. N.O. Brace J. Org. Chem. 44 1979 p. 212).

10

EXEMPLE 9

L'exemple 2 est répété en utilisant les chaînes $C_6F_{13}I$ et $C_8F_{17}I$ au lieu de C_4F_9I . Deux situations sont à considérer :

- 15 - cas du $C_6F_{13}I$

L'électrolyse donne des résultats quasi identiques à ceux obtenus pour le C_4F_9I .

- cas du $C_8F_{17}I$

- 20 Pour ce composé la phase organique a tendance à n'être constituée que de $C_8F_{17}I$ avec très peu d'alcool allylique, ce dernier passant dans la phase aqueuse préférentiellement. L'électrolyse ne conduit alors à aucune réaction sur le $C_8F_{17}I$.

- 25 Cette difficulté est résolue si on électrolyse une phase mixte $C_4F_9I + C_8F_{17}I$, dans une proportion de 20 % de C_4 en volume. On observe alors la formation des produits attendus. Avec un courant de 0,2 A on a obtenu les résultats suivants :

Temps (mn)		0	30	60	240
5	C_4F_9I	28 %	11	traces	traces
	$C_8F_{17}I$	72	29	"	"
10	$C_4F_9-CH_2-CH_2-CH_2OH$	0	17	25	traces
	$C_8F_{17}-CH_2-CH_2-CH_2OH$	0	43	65	"
15	$ \begin{array}{c} C_4F_9-CH_2-CH-CH_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \quad O \end{array} $	0	0	traces	26
	$ \begin{array}{c} C_8F_{17}-CH_2-CH-CH_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \quad O \end{array} $	0	0	traces	70

Les compositions sont indiquées en % molaire.

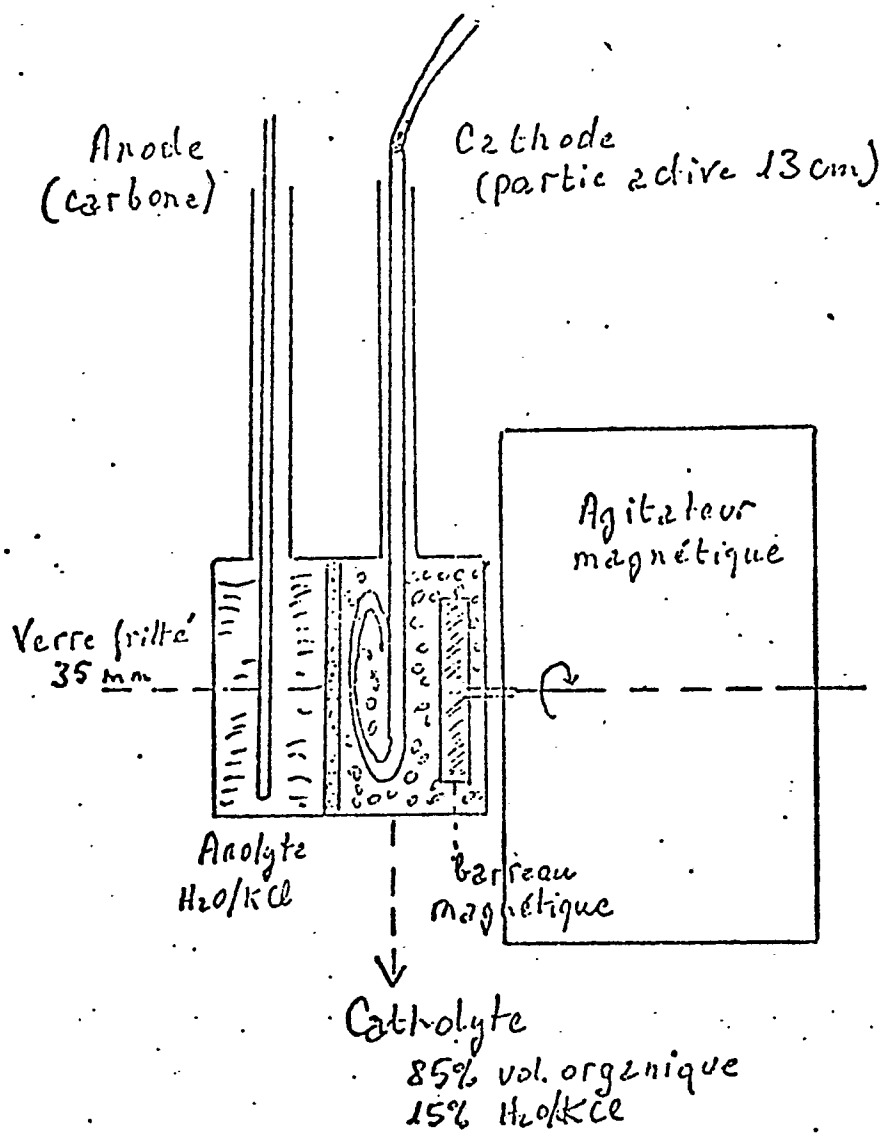
20

Les deux époxydes formés sont séparables par distillation ; ce sont des liquides incolores, denses ($d \approx 1,75$).

Revendications de brevet

- 1 - Procédé d'addition d'iodoperfluoroalcanes de formule $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_n \text{I}$ où n varie de 1 à 19, sur des composés éthyléniques ou acétyléniques caractérisé par une électrocatalyse du mélange des réactifs.
- 5 2 - Procédé selon la revendication 1 où le mélange des réactifs est en milieu solvant organique.
- 3 - Procédé selon la revendication 1 où le mélange des réactifs
10 forme une émulsion aqueuse.
- 4 - Procédé selon la revendication 1 où la cathode de la cellule d'électrolyse est une cathode en fibre de carbone.
- 15 5 - Procédé selon la revendication 1 où la cathode de la cellule est une cathode de mercure.
- 6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel le composé éthylénique est l'alcool allylique et le produit formé par électrocatalyse l'halohydrine polyfluorée $\text{R}_f\text{CH}_2\text{-CHI-CH}_2\text{OH}$.
- 20 7 - Procédé selon la revendication 6 dans lequel l'électrocatalyse est suivie d'une électrolyse conduisant à l'époxyde
25 $\text{R}_f\text{-CH}_2\text{CH} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \quad \text{O} \end{array} \text{-CH}_2$.







Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0043758

EP 81 40 1033

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. ³)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
A	US - A - 3 379 627 (J.A.M. LEDUC)		C 25 B 3/00
DA	FR - A - 2 103 459 (CIBA-GEIGY A.G.)		

			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. ³)
			C 25 B 3/00 3/04
			CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES
			X: particulièrement pertinent A: arrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire T: théorie ou principe à la base de l'invention E: demande faisant interférence D: document cité dans la demande L: document cité pour d'autres raisons
			&: membre de la même famille, document correspondant
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
La Haye		08-10-1981	DEL PIERO