

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 03389

(54) Dérivés substitués du benzène ayant au moins un cycle benzénique substitué par le groupe 3,3,3-trifluoropropyle, et leur préparation.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 07 C 21/24, 17/32, 25/02, 37/14, 39/373, 41/18; 43/29.

(22) Date de dépôt..... 20 février 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Japon, 22 février 1980, n° 21094/80; 21 novembre 1980, n° 164435/80; 29 décembre 1980, n° 186563/80 et 29 décembre 1980, n° 186564/80.

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 35 du 28-8-1981.

(71) Déposant : Société dite : KUREHA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA, résidant au Japon.

(72) Invention de : Yoshiro Kobayashi, Itsumaro Kumadaki, Masaaki Takahashi et Takashi Yamau-chi.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

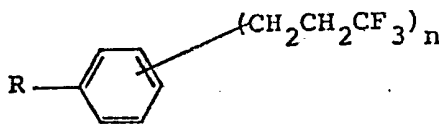
(74) Mandataire : Société de Protection des Inventions,
25, rue de Ponthieu, 75008 Paris.

La présente invention se rapporte à certains dérivés substitués du benzène nouveau ayant au moins un cycle benzénique substitué par au moins un groupe 3, 3, 3-trifluoropropyle et à un nouveau procédé de
5 préparation de ces dérivés.

Les dérivés substitués du benzène ayant un ou plusieurs cycles benzéniques substitués par un ou plusieurs groupes 3, 3, 3-trifluoropropyles sont utilisables dans diverses applications. Cependant, comme exemple
10 de synthèse de composés aromatiques ayant un ou plusieurs cycles benzéniques substitués par un groupe 3, 3, 3-trifluoropropyle, on n'a proposé qu'un seul procédé (Brevet des E.U.A. n° 3 080 428), dans lequel l'éther 3, 3, 3-trifluoropropylique, $(CF_3 CH_2 CH_2)_2O$, est mis
15 à réagir avec le benzène en présence d'acide fluorhydrique pour former du 3, 3, 3-trifluoropropylbenzène. De plus, étant donné que dans le procédé ci-dessus, il se forme de l'eau dans la réaction, l'activité catalytique diminue au cours de la réaction et la récupération du catalyseur usé est difficile. En outre,
20 comme le produit de départ de la réaction, l'éther 3, 3, 3-trifluoropropylique est synthétisé par réaction de l'acide fluorhydrique du formaldéhyde ou de ses polymères, et du fluorure de vinylidène, très onéreux, avec un faible rendement (50 à 60 %), l'éther 3, 3, 3-
25 trifluoropropylique ainsi synthétisé est extrêmement coûteux.

Un des buts de l'invention est de préparer un dérivé trifluoropropylé du benzène monosubstitué
30 répondant à la formule :

35



dans laquelle R est un atome d'halogène, un groupe hydroxy, trifluorométhyle, n-octyle, n-dodécyle ou phénoxy non substitué ou monosubstitué par un groupe 3, 3, 3-trifluoropropyle, et n est égal à 1, 2 ou 3, sous réserve que le nombre total de groupes 3, 3, 3-trifluoropropyles dans ce dérivé du benzène monosubstitué soit de 3 au maximum. Un autre but de l'invention est de fournir un procédé de préparation du dérivé du benzène monosubstitué ci-dessus ayant au moins un cycle benzénique substitué par au moins un groupe 3, 3, 3-trifluoropropyle qui consiste à faire réagir un benzène monosubstitué répondant à la formule $R^1 - \text{C}_6\text{H}_5$ dans laquelle R^1 est un atome d'halogène, un groupe hydroxy, phénoxy, trifluorométhyle, n-octyle ou n-dodécyle, avec du 3, 3, 3-trifluoropropylène en présence d'un catalyseur acide choisi parmi l'acide fluorhydrique, le trifluorure de bore et un mélange de ceux-ci. Un autre but est de fournir un dérivé 3, 3, 3-trifluoropropylé du n-octyl- ou du n-dodécylbenzène obtenu en faisant réagir du n-octylbenzène ou du n-dodécylbenzène avec du 3, 3, 3-trifluoropropylène en présence d'un catalyseur acide choisi parmi l'acide fluorhydrique, le trifluorure de bore et leurs mélanges.

Dans le dessin annexé, la figure 1 représente le spectre d'absorption infrarouge du (3, 3, 3-trifluoropropyl)phénol ; la figure 2 représente celui du chloro-(3, 3, 3-trifluoropropyl)benzène ; la figure 3 représente celui du chloro-bis(3,3,3-trifluoropropyl)benzène ; la figure 4 représente celui du (3,3,3-trifluoropropyl)benzotrifluorure ; les figures 5 et 6 représentent le spectre d'absorption infrarouge et le spectre de masse, respectivement, de l'éther phényl (3,3,3-trifluoropropyl)phénylique; les figures 7 et 8 représentent ceux du n-octyl-(3,3,3-trifluoropropyl)benzène ; et les figures 9 et 10 représentent ceux du

n-dodécyl-(3,3,3-trifluoropropyl)benzène.

Les dérivés trifluoropropylés du benzène monosubstitué ayant au moins un cycle benzénique substitué par au moins un groupe 3,3,3-trifluoropropyle
5 conforme à l'invention sont des composés chimiques nouveaux utilisables dans diverses applications. Par exemple, les dérivés du n-octylbenzène et les dérivés du n-dodécylbenzène sont utilisés pour une matière diélectrique.

10 Lorsqu'un benzène monosubstitué est mis à réagir avec le 3,3,3-trifluoropropylène, comme le groupe CF_3 - est un accepteur d'électrons puissant, la basicité de la double liaison carbone-carbone du 3,3,3-trifluoropropylène est beaucoup plus faible que
15 celle du propylène, et la présence d'un catalyseur de Friedel-Crafts fortement acide est nécessaire dans la réaction entre le benzène monosubstitué et le 3,3,3-trifluoropropylène. Dans ce cas, cependant, l'utilisation de chlorure d'aluminium comme catalyseur
20 de Friedel-Crafts fortement acide typique provoque la substitution de l'halogène sur le cycle benzénique et/ou la cyclisation des réactifs.

Comme le catalyseur utilisé dans l'invention est une substance gazeuse ou un liquide à bas point
25 d'ébullition, l'élimination du catalyseur usé s'effectue aisément par distillation, et la récupération et la réutilisation du catalyseur restant sont également aisées. Le catalyseur est de préférence utilisé dans le procédé de l'invention à raison de plus de 0,5 mole par
30 mole du benzène monosubstitué utilisé comme produit de départ. Lorsqu'on utilise du n-octylbenzène ou du n-dodécylbenzène, le catalyseur préféré est l'acide fluorhydrique ou le trifluorure de bore. La température à laquelle s'effectue la réaction dépend de la nature
35 des produits de départ et du catalyseur ; du point de

vue de la nature et des propriétés du catalyseur, la température de réaction doit être la plus élevée dans le cas de l'acide fluorhydrique; elle est plus basse pour le trifluorure de bore et encore plus basse pour le mélange de ceux-ci. Par contre, du point de vue du produit de départ, la température de réaction doit être la plus élevée dans le cas du benzotrifluorure, elle est plus basse pour le monohalogénobenzène et encore plus basse pour l'éther diphenylique et le phénol.

En conséquence, par exemple on effectue de préférence la réaction à une température de -20°C à 150°C en présence d'acide fluorhydrique, de trifluorure de bore ou d'un mélange de ceux-ci, mais la température effective de la réaction est déterminée en tenant compte du système réactionnel. Par exemple, dans le cas du benzotrifluorure, la réaction s'effectue de préférence en présence d'un mélange d'acide fluorhydrique et de trifluorure de bore à une température de 130 à 180°C .

Etant donné que dans le procédé de l'invention, le benzène monosubstitué est mis à réagir avec une matière première industrielle, le 3,3,3-trifluoropropylène, en présence d'un catalyseur acide pour synthétiser un dérivé trifluoropropylé du benzène monosubstitué, non seulement le procédé nécessite un seul stade réactionnel, mais encore il n'y a pas formation de sous-produits tels que l'eau, et en conséquence l'activité catalytique est conservée et la récupération du catalyseur usé est extrêmement facile.

En outre, alors que le dérivé du benzène monosubstitué de l'invention est représenté par la formule ci-dessus, le produit de la réaction d'un benzène ou d'un de ses dérivés et du propylène ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$) est un benzène ou un de ses dérivés

substitués par un groupe isopropyle $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$. La différence entre les deux produits résulte de la différence de basicité entre la double liaison carbone-carbone du 3,3,3-trifluoropropylène et celle du propylène, la première étant plus faiblement basique que la dernière, et ceci est caractéristique de la réaction adoptée dans la présente invention.

Le fait que le dérivé du benzène monosubstitué obtenu par le procédé de l'invention possède un ou plusieurs groupes 3,3,3-trifluoropropyles a été confirmé par son spectre de RMN de ^1H et par son spectre de RMN de ^{19}F .

Lorsque la réaction ci-dessus est terminée, on purge le gaz résiduel du système réactionnel, puis on élimine par distillation le catalyseur résiduel, après quoi on neutralise et on lave à l'eau, et on distille à nouveau sous pression réduite, ce qui fournit le produit recherché.

Le dérivé trifluoropropylé du benzène monosubstitué ayant au moins un cycle benzénique substitué par au moins un groupe 3,3,3-trifluoropropyle est utile, par exemple, comme intermédiaire pour la synthèse de produits pharmaceutiques et de produits chimiques pour l'agriculture.

Les exemples non limitatifs suivants sont donnés à titre d'illustration de l'invention.

Exemple 1

Dans un tube à réaction en acier inoxydable, on introduit 94 g de phénol, 40 g d'acide fluorhydrique et 96 g de trifluoropropylène et on introduit sous pression dans le tube du trifluorure de bore, de telle sorte que la pression à l'intérieur du tube s'établit à 5 bars au manomètre. On effectue la réaction à 40°C pendant 24 heures tout en agitant vigoureusement le tube à réaction. Lorsque la réaction est terminée,

on purge le gaz présent dans le tube et on verse le contenu du tube dans un mélange d'eau glacée et de bicarbonate de sodium. Puis on extrait le mélange par du dichlorométhane et on lave l'extrait à l'eau. Après avoir séparé la couche organique de la couche aqueuse, on sèche la première puis on la fait évaporer pour éliminer le dichlorométhane. Les résultats de la chromatographie en phase gazeuse avec détecteur à ionisation de flamme effectuée en élevant la température de l'échantillon du résidu d'évaporation de 10°C par minute, de la spectroscopie de masse des fractions de la chromatographie en phase gazeuse et du spectre de résonance magnétique nucléaire de ^1H et de ^{19}F , ont été combinés et sont donnés dans le tableau 1.

TABEAU I

Composition des matières volatiles du produit de la réaction, obtenue par chromatographie en phase gazeuse.

Constituant	Composition (% en poids) sur la base du rapport des surfaces des pics des constituants ap- paraissant dans le chromatogramme en phase gazeuse du résidu de l'évaporation.
phénol monosubstitué par le groupe 3,3,3-trifluoropropyle	40,6
phénol disubstitué par le groupe 3,3,3-trifluoropropyle	14,6
phénol trisubstitué par le groupe 3,3,3-trifluoropropyle	7,3
phénol non substitué	37,5

L'identification des constituants ci-dessus figurant dans le tableau 1 est basée sur les résultats de la spectrographie de masse des fractions du résidu d'évaporation par chromatographie en phase gazeuse et du spectre de RMN de ^1H et ^{19}F correspondant respectivement à ceux apparaissant sous forme de pics sur le chromatogramme en phase gazeuse du résidu de l'évaporation.

En soumettant le résidu d'évaporation ainsi obtenu à une distillation sous un vide de 533 Pa, on obtient deux fractions, à savoir un mono-(3,3,3-trifluoropropyl)phénol bouillant à une température de 117 à 125°C sous 533 Pa et un bis(3,3,3-trifluoropropyl)phénol bouillant à une température de 165 à 192°C sous 533 Pa.

Les données analytiques relatives au mono-(3,3,3-trifluoropropyl)phénol sont les suivantes :

(a) spectrographie de masse : 190 (M^+) et 107 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CF}_3$) ;

(b) spectrographie de RMN : aucun signal du groupe méthyle n'a été observé dans le spectre de RMN de ^1H , et un signal du groupe trifluorométhyle a été observé sous forme d'un triplet dans le spectre de RMN de ^{19}F à la position + 2,8 ppm par rapport à l'étalon interne de benzotrifluorure.

(c) composition élémentaire :

	C(%)	H(%)	F(%)	O(%)
Trouvé :	56,9	4,8	30,0	8,3
Calc. pour $\text{C}_9\text{H}_9\text{F}_3\text{O}$:	56,84	4,74	30,00	8,42

Exemple 2

Dans un tube à réaction en acier inoxydable, on introduit 6 g de chlorobenzène, 3 g d'acide fluorhydrique et du 3,3,3-trifluoropropylène, et on introduit sous pression du trifluorure de bore dans le tube, de sorte que sa pression interne s'établit à 2 bars au

manomètre. On chauffe le tube à 135°C pour en faire réagir le contenu, la réaction étant effectuée pendant 40 heures à la même température.

Lorsque la réaction est terminée, on purge le gaz du tube et on traite le contenu comme à l'exemple 1. En soumettant le contenu ainsi traité à une distillation sous pression réduite, on obtient 3 fractions à savoir 4,1 g de fraction chloro-(3,3,3-trifluoropropyl)benzène bouillant à 76°C sous 3333 Pa, 1,2 g de fraction chloro-bis(3,3,3-trifluoropropyl)benzène bouillant à 105-108°C sous 1066 Pa et 0,2 g de fraction tris(3,3,3-trifluoropropyl)benzène bouillant à 176-178°C sous 666 Pa.

Les données analytiques relatives à ces trois fractions sont les suivantes :

(1) chloro-(3,3,3-trifluoropropyl) benzène :

(a) spectroscopie de masse : 208 (M^+), 173 ($M^+ - Cl$) et 125 ($M^+ - CH_2CF_3$)

(b) spectroscopie de résonance magnétique nucléaire ;

- aucun signal du groupe méthyle n'a été observé dans le spectre de RMN de 1H et un signal du groupe trifluorométhyle a été observé dans le spectre de RMN de ^{19}F en une position très voisine de + 3,4 ppm par rapport à l'étalon interne, le benzotri-fluorure, sous forme de triplet.

(c) composition élémentaire :

	C(%)	H(%)	Cl(%)	F(%)
Trouvé	: 52,0	3,8	17,1	27,1
Calc. pour $C_9H_8ClF_3$	: 51,80	3,84	17,03	27,33

(2) chloro-bis(3,3,3-trifluoropropyl)benzène :

(a) spectroscopie de masse : 304 (M^+) et 221 ($M^+ - CH_2CF_3$)

(3) chloro-tris(3,3,3-trifluoropropyl)benzène :

(a) spectroscopie de masse : 400 (M^+) et 317 ($M^+ - CH_2CF_3$).

Exemple 3

5 Dans un autoclave en acier inoxydable de 300 ml, on introduit 100 g de bromobenzène et 66 g de 3,3,3-trifluoropropylène, puis on introduit sous pression dans l'autoclave du trifluorure de bore, de sorte que la pression interne de l'autoclave s'élève à 60 bars
10 au manomètre. Puis on chauffe le contenu à 100°C tout en agitant pour le faire réagir, et on effectue la réaction pendant 21 heures à 100°C sous agitation. Lorsque la réaction est terminée, on purge le gaz présent dans l'autoclave, et après avoir dissous le
15 contenu de l'autoclave dans du n-hexane, on lave la couche de n-hexane à l'eau et on la sèche. Après avoir éliminé par distillation le n-hexane de la couche organique, on examine le résidu par chromatographie en phase gazeuse.

20 Le tableau 3 donne les surfaces respectives des pics correspondant aux composés indiqués, sur le chromatogramme en phase gazeuse, exprimées en pourcentage de la surface totale de tous les pics.

TABLEAU III

25

Composés	Surface de chaque pic (%)
	(voir tableau I)

30 Bromo-(3,3,3-trifluoropropyl)benzène	42,2
Bromo-bis(3,3,3-trifluoropropyl)benzène	2,3
Bromo-tris(3,3,3-trifluoropropyl)benzène	0,1
Bromobenzène	55,4

35 L'identification des composés du tableau III est effectuée comme dans l'exemple 1.

En soumettant le résidu ci-dessus à une distillation sous pression réduite, on obtient 48 g de bromo-3,3,3-trifluoropropylbenzène bouillant à 90-93°C sous 4 mm de Hg. Les données analytiques du bromo-3,3,3-trifluoropropylbenzène sont les suivantes :

(a) spectroscopie de masse : 252 (M^+) et 169 ($M^+ - CH_2CF_3$) ;

(b) composition élémentaire :

		C(%)	H(%)	Br(%)	F(%)
10	Trouvé	: 42,5	3,2	31,9	22,4
	Calc. pour $C_9H_8BrF_3$	: 42,69	3,16	31,62	22,53

(c) spectrométrie de résonance magnétique nucléaire :

1H -RMN : δ 1,9 ~ 3,2 ppm (m, 4H : $-CH_2-$)
 δ 6,9 ~ 7,7 ppm (m, 4H : Ar-H)

RMN de ^{19}F : un signal dû au groupe trifluorométhyle est observé au voisinage de la position + 2,5 ppm par rapport à celle du benzotrifluorure servant d'étalon interne.

Exemple 4

Dans un tube à réaction en acier inoxydable, on introduit 13 g de benzotrifluorure, 5 g d'acide fluorhydrique et 10 g de 3,3,3-trifluoropropylène, et on introduit sous pression du trifluorure de bore dans le tube, de sorte que la pression interne du tube s'élève à 2 bars au manomètre. La réaction est effectuée en chauffant le tube à 165°C et en le maintenant à la même température pendant 24 heures. Lorsque la réaction est terminée, on purge le gaz du tube et on traite son contenu comme à l'exemple 1. On soumet le contenu ainsi traité à une distillation sous pression réduite, ce qui fournit les trois fractions suivantes : 1,5 g de la première fraction constituée de (3,3,3-trifluoropropyl) benzotrifluorure bouillant à 65-68°C sous 2 399 Pa,

5,9 g de la seconde fraction constituée de bis(3,3,3-trifluoro)benzotrifluorure bouillant à 88-91°C sous 933 Pa et 2,6 g de la troisième fraction, constituée de tris(3,3,3-trifluoropropyl)benzotrifluorure bouillant à 188-192°C sous 1 200 Pa. Les données analytiques relatives à ces trois fractions sont les suivantes :

(1) (3,3,3-trifluoropropyl)benzotrifluorure :

(a) spectroscopie de masse : 242 (M^+)

et 159 ($M^+ - CH_2CF_3$),

(b) spectrographie de résonance magnétique nucléaire : aucun signal du groupe méthyle n'est observé sur le spectre de RMN de 1H et un signal du groupe trifluorométhyle est observé sous forme de triplet dans le spectre de RMN de ^{19}F au voisinage de + 4,0 ppm par rapport au benzotrifluorure utilisé comme étalon interne.

(c) composition élémentaire :

	C(%)	H(%)	F(%)
Trouvé	49,8	3,1	47,1
Calc. pour $C_{10}H_8F_6$	49,59	3,31	47,10

(2) bis (3,3,3-trifluoropropyl)benzotrifluorure

(a) spectrographie de masse : 338 (M^+)

et 255 ($M^+ - CH_2CF_3$).

Exemple 5

Dans un autoclave en acier inoxydable d'un litre, on introduit 340 g d'éther diphénylique et 230 g de 3,3,3-trifluoropropylène puis on introduit sous pression du trifluorure de bore dans l'autoclave de telle sorte que la pression interne s'élève de 2 à 58 bars au manomètre. Puis on chauffe le contenu de l'autoclave à 50°C et on le maintient à cette température pendant 20 heures pour le faire réagir. Lorsque la réaction est terminée, on recueille le contenu, on le lave à l'eau et on le sèche par les techniques habituelles. L'examen en chromatographie en phase gazeuse du mélange

réactionnel ainsi traité donne, de la même façon qu'à l'exemple 1, les résultats du tableau IV.

TABLEAU IV

5	Composé	Surface de chaque pic (%) (voir tableau I)
10	éther diphénylique monosubstitué par un groupe 3,3,3-trifluoropropyle	53,1
	éther diphénylique disubstitué par un groupe 3,3,3-trifluoropropyle	18,9
	éther diphénylique trisubstitué par un groupe 3,3,3-trifluoropropyle	10,9
15	éther diphénylique non substitué	17,1

L'identification des composés du tableau IV a été effectuée comme à l'exemple 1.

En soumettant le mélange réactionnel ci-dessus à une distillation fine sous pression réduite, on obtient trois fractions bouillant respectivement à 103°C sous 266 Pa, 124°C sous 266 Pa et 135 à 137°C sous 266 Pa, la première fraction étant de l'éther diphénylique monosubstitué, la seconde de l'éther diphénylique disubstitué et la troisième de l'éther diphénylique trisubstitué, ces trois fractions ayant des puretés respectives supérieures à 99 %. Leurs structures sont confirmées par leurs spectres de masse et par leurs spectres de résonance magnétique nucléaire.

(a) spectrométrie de résonance magnétique nucléaire

^1H -RMN : δ 1,9 ~ 3,0 ppm (m, 4H : $-\text{CH}_2$)
 δ 6,6 ~ 7,5 ppm (m, 9H : Ar-H)

RMN de ^{19}F : un signal dû au groupe trifluorométhyle est observé au voisinage de la position + 3,9 ppm

par rapport à celle du benzotrifluorure utilisé comme étalon interne.

Exemple 6

Dans un autoclave d'acier inoxydable de 1 l,
5 on introduit dans l'ordre 262 g de n-octylbenzène et
172 g de 3,3,3-trifluoropropylène, puis on introduit
sous pression dans l'autoclave du trifluorure de bore
jusqu'à la pression interne de 70 bars au manomètre.
10 Ensuite, tout en maintenant l'autoclave à une tempéra-
ture de 40°C, on effectue la réaction pendant 17 heures
en agitant. Lorsque la réaction est terminée, on purge
le gaz de l'autoclave et on verse le contenu de l'auto-
clave dans un mélange d'eau glacée et de bicarbonate
15 de sodium. Puis on extrait le mélange avec du dichloro-
méthane et on lave l'extrait à l'eau. Après avoir séparé
la couche organique de la couche aqueuse, on sèche
la première de ces couches puis on l'évapore pour éli-
miner le dichlorométhane. En soumettant le mélange
réactionnel obtenu à une distillation fine sous pression
20 réduite, on obtient 182 g d'une fraction bouillant
à 111-117°C sous 120 Pa. Le fait que la fraction contient
plus de 99 % d'un nouveau composé, le n-octyl-(3,3,3-
trifluoropropyl)benzène est confirmé par chromatographie
en phase gazeuse et par les résultats d'analyses
25 suivants :

(a) analyse par spectrographie de masse à
20 eV : (m/e) 286. Le spectrogramme de masse est repro-
duit à la figure 6.

(b) spectrométrie de résonance magnétique
30 nucléaire (sol. dans CCl_4)

^1H -RMN : δ 6,9 ~ 7,3 ppm (m, 4H : Ar-H)
 δ 1,1 ~ 3,2 ppm (m, 18H : $-\text{CH}_2-$)
 δ 0,9 ppm (t, 3H : $-\text{CH}_3$)

^{19}F -RMN : un signal dû au groupe trifluoro-
35 méthyle est observé au voisinage des positions à + 2,8

et + 3,0 ppm par rapport à celle du benzotrifluorure utilisé comme étalon interne, sous la forme du recouvrement de deux types de triplets.

(c) composition élémentaire :

	C(%)	H(%)	F(%)
Trouvé	71,5	8,7	19,8
Calc. pour $C_{17}H_{25}F_3$	71,33	8,74	19,93

(d) spectrométrie d'absorption infrarouge :

Le spectrogramme d'absorption infrarouge est reproduit à la figure 5.

(e) E_f : 111-117°C sous 120 Pa,

(f) masse spécifique : 1,006 (20°C),

(g) indice de réfraction : 1,4547 (20°C).

Les propriétés électriques du n-octyl (3,3,3-trifluoropropyl)benzène sont données dans le tableau V.

TABLEAU V

Constante diélectrique	4,18
perte diélectrique ($\tan \delta$) (%)	0,095
résistivité volumique ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$1,08 \times 10^{14}$

Exemple 7

Dans un autoclave d'acier inoxydable d'une capacité de 11, on introduit dans l'ordre 369 g de n-dodécylbenzène et 166 g de 3,3,3-trifluoropropylène, puis on introduit le trifluorure de bore sous pression dans l'autoclave jusqu'à la pression interne de 73 bars au manomètre. Ensuite, tout en maintenant l'autoclave à une température de 40°C, on effectue la réaction pendant 18 heures en agitant. Lorsque la réaction est terminée, on purge le gaz de l'autoclave et on verse le contenu de l'autoclave dans un mélange d'eau glacée et de bicarbonate de sodium. Puis on extrait le mélange avec du dichlorométhane et on le lave à l'eau. Après avoir séparé la couche organique de la couche aqueuse, on sèche la première de ces couches et on la fait évaporer pour éliminer le dichlorométhane. En soumet-

tant le mélange réactionnel obtenu à une distillation fine sous pression réduite, on obtient 117 g d'une fraction bouillant de 154°C sous 107 Pa à 152°C sous 0,65 mm de Hg.

5 Le fait que la fraction contient plus de 99 % d'un nouveau composé, le n-dodécyl-(3,3,3-trifluoropropyl)benzène, est confirmé par la chromatographie en phase gazeuse et par les résultats d'analyse suivants :

10 (a) analyse par spectrographie de masse à 20 eV : (m/e) 342. Le spectrogramme de masse est reproduit à la figure 8.

(b) spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (sol. dans CCl_4)

15 ^1H -RMN : δ 7,0 ~ 7,3 ppm (m, 4H : Ar-H)

δ 1,1 ~ 3,2 ppm (m, 26H : $-\text{CH}_2$)

δ 0,9 ppm (t, 3H : $-\text{CH}_3$)

^{19}F -RMN : un signal dû au groupe trifluorométhyle est observé au voisinage des positions + 2,7

20 et + 2,9 ppm par rapport à celle du benzotrifluorure servant d'étalon interne, sous la forme du recouvrement de deux types de triplets.

(c) composition élémentaire :

		C(%)	H(%)	F(%)
25	Trouvé :	73,9	9,6	16,5
	Calc. pour $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{F}_3$:	73,68	9,65	16,67

(d) spectrométrie d'absorption infrarouge.

Le spectrogramme d'absorption infrarouge est reproduit à la figure 7.

30 (e) Ef : de 154°C sous 107 Pa à 152°C sous 86,6 Pa.

(f) masse spécifique : 0,978 (20°C),

(g) indice de réfraction : 1,4561 (20°C).

35 Les propriétés électriques du n-dodécyl-(3,3,3-trifluoropropyl)benzène à 20°C sont données dans le tableau VI.

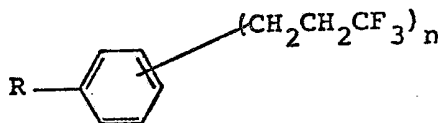
TABLEAU VI

constante diélectrique	3,89
perte diélectrique ($\tan \delta$) (%)	0,015
résistivité volumique ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$8,79 \times 10^{14}$

REVENDICATIONS

1. Dérivé trifluoropropylé du benzène mono-substitué répondant à la formule générale :

5



dans laquelle R est un atome d'halogène, un groupe hydroxy, trifluorométhyle, n-octyle, n-dodécyle ou phénoxy non substitué ou monosubstitué par un groupe 3,3,3-trifluoropropyle, et n est égal à 1, 2 ou 3, sous réserve que le nombre total de groupes 3,3,3-trifluoropropyles dans ce dérivé trifluoropropylé du benzène monosubstitué soit de 3 au maximum.

15

2. (3,3,3-Trifluoropropyl)phénol.

3. Bis (3,3,3-trifluoropropyl)phénol.

4. Tris(3,3,3-trifluoropropyl)phénol.

5. Chloro-(3,3,3-trifluoropropyl)benzène.

6. Chloro-bis(3,3,3-trifluoropropyl)benzène.

20

7. Chloro-tris-3,3,3-trifluoropropyl)benzène.

8. Bromo-(3,3,3-trifluoropropyl)benzène.

9. Bromo-bis(3,3,3-trifluoropropyl)benzène.

10. Bromo-tris(3,3,3-trifluoropropyl)benzène.

11. (3,3,3-trifluoropropyl)benzotrifluorure.

25

12. Bis(3,3,3-trifluoropropyl)benzotrifluorure.

13. Ether phényl (3,3,3-trifluoropropyl) phénylique.

14. Ether diphénylique disubstitué par des groupes 3,3,3-trifluoropropyles.

30

15. Ether diphénylique trisubstitué par des groupes 3,3,3-trifluoropropyles.

16. n-octyl-(3,3,3-trifluoropropyl)benzène.

17. Dérivé 3,3,3-trifluoropropylé du n-octylbenzène obtenu en faisant réagir le n-octylbenzène avec le 3,3,3-trifluoropropylène en présence d'un catalyseur

35

acide choisi parmi l'acide fluorhydrique et le trifluorure de bore.

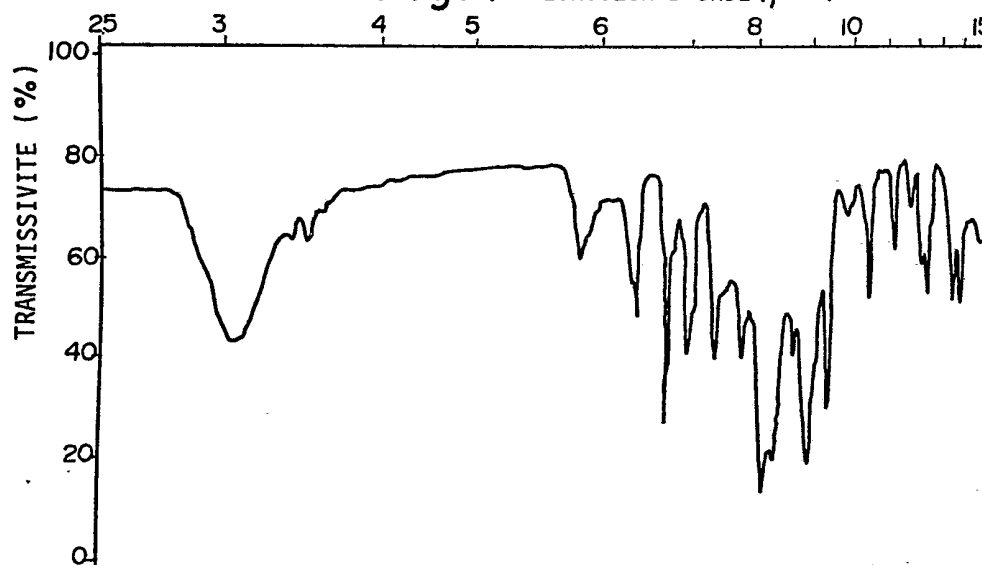
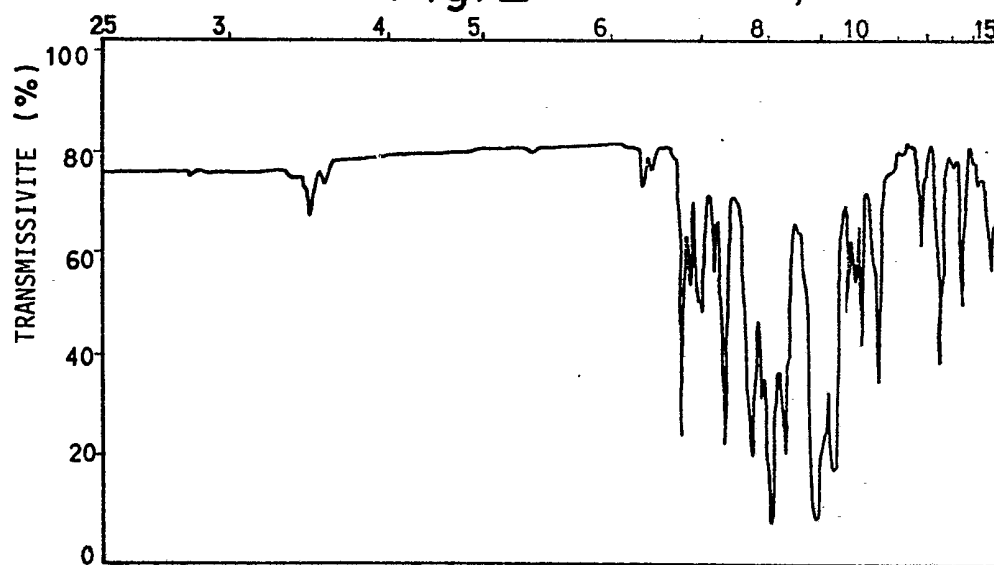
18. n-dodécyl-(3,3,3-trifluoropropyl)benzène.

5 19. Dérivé 3,3,3-trifluoropropylé du n-dodécylbenzène obtenu en faisant réagir du n-dodécylbenzène avec du 3,3,3-trifluoropropylène en présence d'un catalyseur acide choisi parmi l'acide fluorhydrique et le trifluorure de bore.

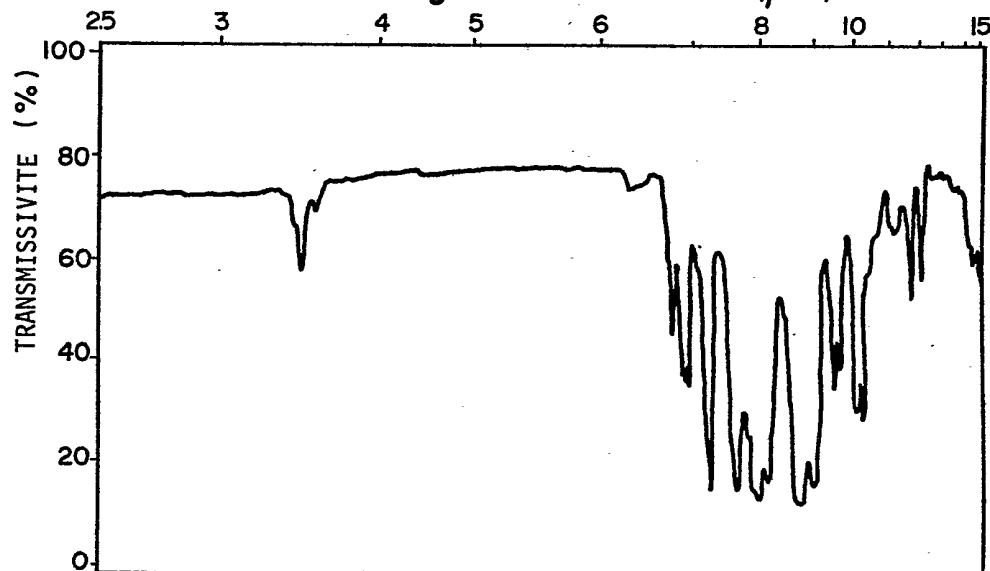
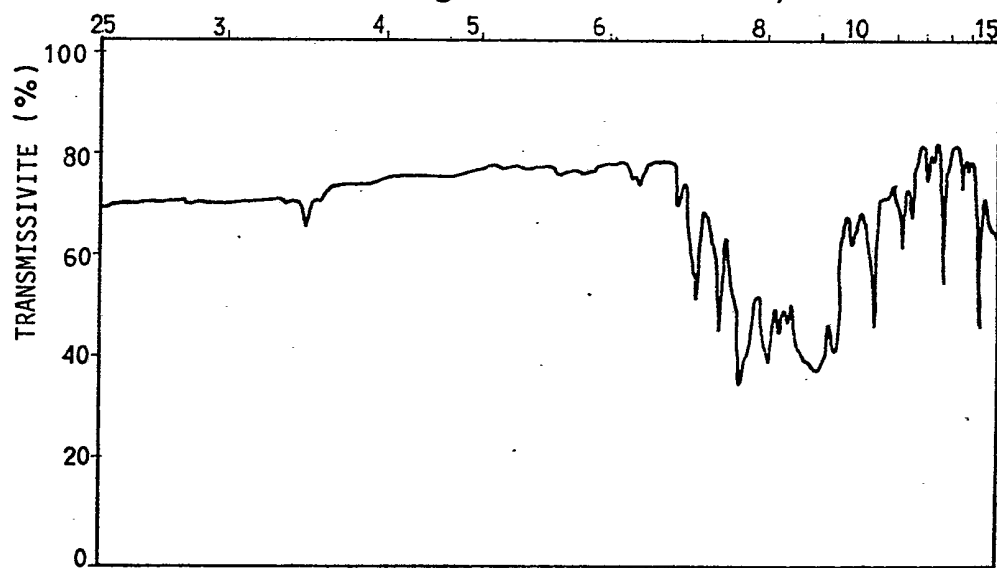
10 20. Procédé de préparation d'un dérivé substitué du benzène ayant au moins un cycle benzénique substitué par au moins un groupe 3,3,3-trifluoropropyle, caractérisé en ce qu'on fait réagir un benzène monosubstitué répondant à la formule $R^1 - \text{C}_6\text{H}_5$,
15 dans laquelle R^1 est un atome d'halogène, un groupe hydroxy, trifluorométhyle, n-octyle, n-dodécyle ou phénoxy, avec du 3,3,3-trifluoropropylène en présence d'un catalyseur acide choisi parmi l'acide fluorhydrique, le trifluorure de bore et leurs mélanges.

20 21. Procédé suivant la revendication 20, caractérisé en ce que l'atome d'halogène est le chlore ou le brome.

1/5

Fig. 1 LONGUEUR D'ONDE (μm)Fig. 2 LONGUEUR D'ONDE (μm .)

2 / 5

Fig. 3 LONGUEUR D'ONDE (μm)Fig. 4 LONGUEUR D'ONDE (μm)

3 / 5

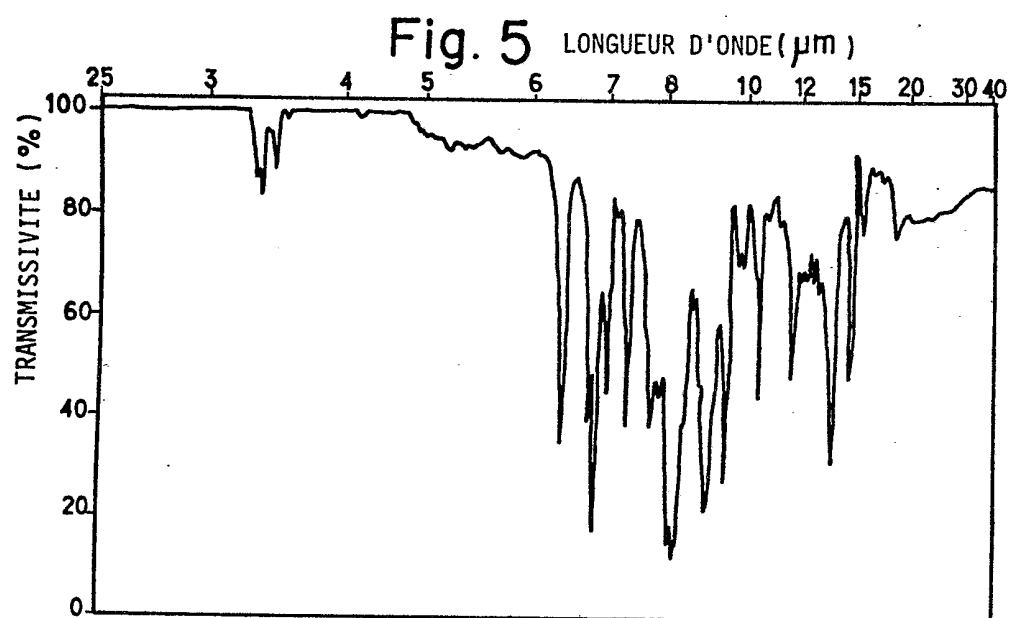
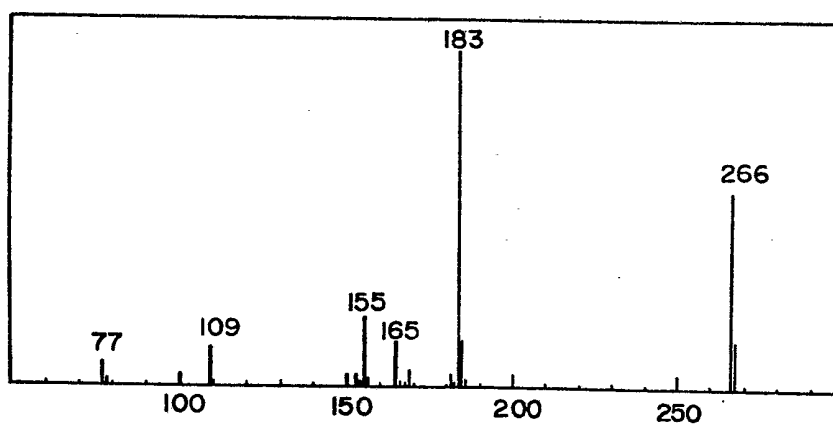


Fig. 6



4 / 5

FIG. 7

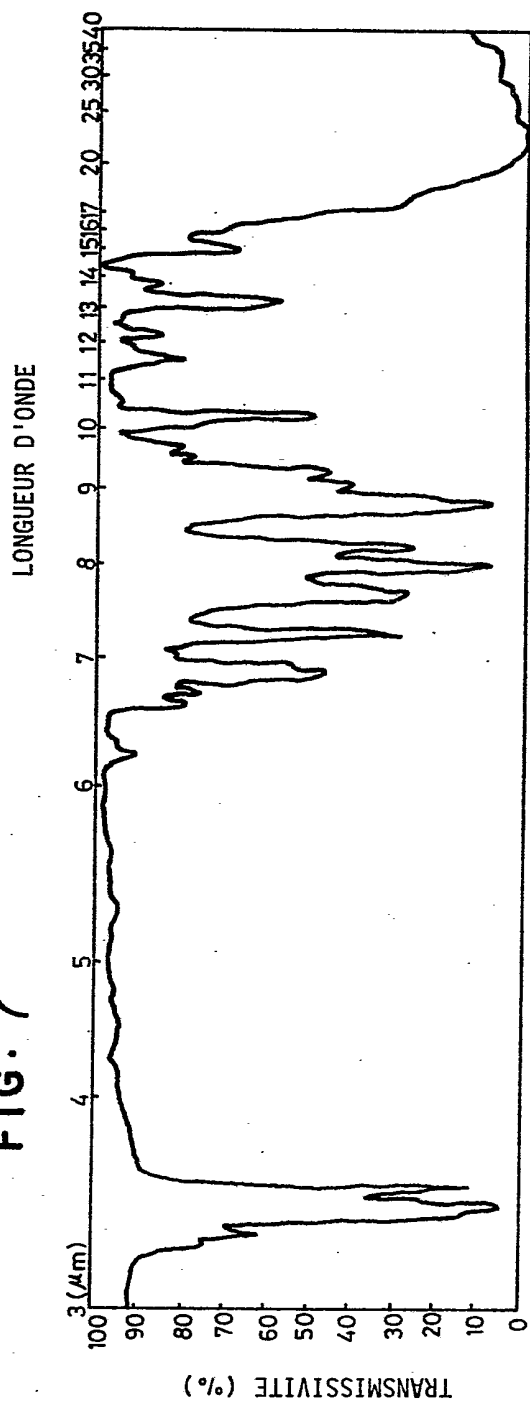
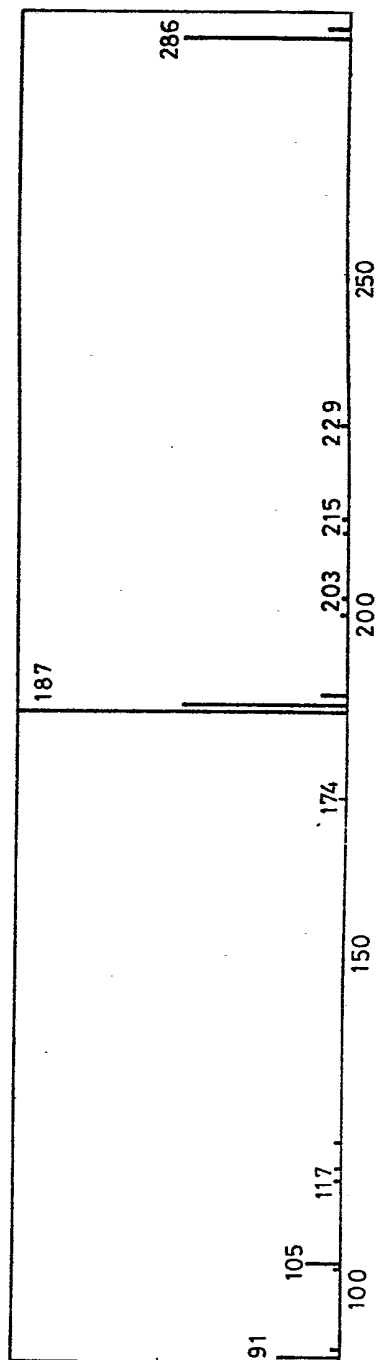
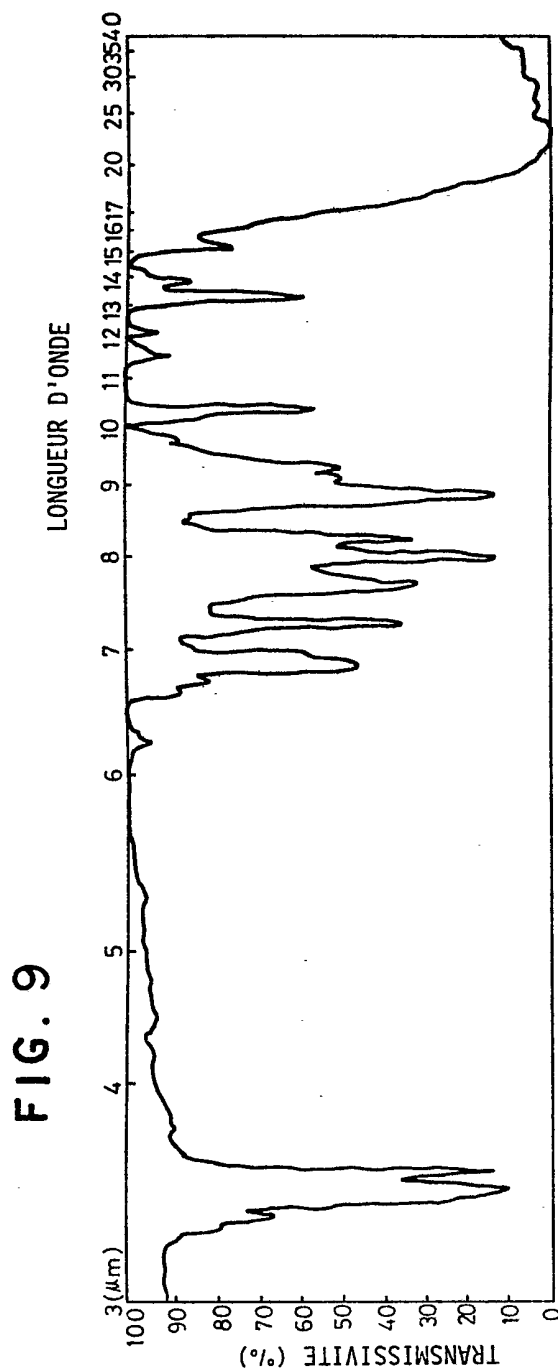


FIG. 8



5 / 5

**FIG. 10**