

Synthèse de 3-perfluoroalkylprop-1-ènes $R_F-CH_2-CH=CH_2$

S. Rubio, H. Blancou*, A. Commeyras

Laboratoire de Chimie organique 'Organisation Moléculaire, Evolution et Matériaux Fluorés', UPRESA-CNRS 5073,
Université de Montpellier II, Place E. Bataillon, 34095 Montpellier Cédex 5, France

Received 17 March 1999; accepted 1 July 1999

Abstract

The reactions of perfluoroalkyl iodides with allylbromide or chloride, in the presence of solid potassium hydroxide KOH give 3-perfluoroalkylprop-1-enes $R_FCH_2CH=CH_2$ in good yields under mild conditions. This reaction represents a synthetically viable and convenient route to such compounds. © 1999 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Keywords: 3-perfluoroalkylprop-1-enes; Solid potassium hydroxide

1. Introduction

Les 3-perfluoroalkylprop-1-ènes présentent une réactivité intéressante du fait d'un éloignement relatif de la chaîne perfluorée de l'insaturation, ceci à la différence des oléfines perfluorées qui sont connues pour être très peu réactives, hormis les perfluoroéthylènes et perfluoropropènes. Les oléfines polyfluorées de type 2-perfluoroalkyléthylènes $R_FCH=CH_2$ se préparent aisément ; elles ont fait l'objet de réactions d'époxydation [1] ou de copolymérisation pour préparer des produits utiles dans le domaine des revêtements hydrophobes et oléophobes de matériaux [2–7]. Les 3-perfluoroalkylprop-1-ènes $R_FCH_2CH=CH_2$ ouvrent des perspectives nouvelles dans le domaine des polymères : par exemple, l'hydrosilylation des 3-perfluoroalkylprop-1-ènes [8–11] est une voie d'accès aux silicones qui sont des composés hydrophobes utilisés comme matériaux polymères et comme agents de traitement de surface. La présence de chaînes fluorées dans les silicones peut leur conférer un caractère hydrophobe et oléophobe (intérêt pour les traitements antisalissure). Elles peuvent également être converties en fumarates de fluoroalkyle, ces derniers servant d'intermédiaires pour l'application comme apprêts pour textile [12]. Les 3-perfluoroalkylprop-1-ènes peuvent être préparés, le plus souvent à partir d'iodure de perfluoroalkyle par réaction avec du bromure d'allyle en présence de cuivre [13] ou de zinc pulvérulent [14], avec des allylsilanes [15], avec des halogénures d'allyle en présence de zinc [16] ou de dithionite de sodium [17], ou avec du tributylallylétain [18].

La réaction d'un iodoalkyléther (ou ester) en présence de zinc permet également l'obtention de ce type d'oléfines [12].

Nous nous sommes proposés dans le présent travail de réaliser la synthèse d'oléfines perfluorées de la forme $R_FCH_2CH=CH_2$, par addition d'iodure de perfluoroalkyle à divers halogénures d'allyle, en présence d'hydroxyde alcalin à l'état solide, en une seule étape.

2. Résultats et discussion

Lors de premiers travaux concernant la synthèse de l'acétylénique $R_FC \equiv CH$ [19], nous avons utilisé une base hydroxylée à l'état solide (NaOH ou KOH) permettant en premier lieu, vraisemblablement grâce à la présence d'espèces superoxydes, l'addition à une triple liaison. L'utilisation de ce type de réactif pouvait alors être envisagée afin de préparer des oléfines de la forme $R_FCH_2CH=CH_2$, par réaction de R_FI avec des halogénures d'allyle selon le Schéma 1.

Nous avons donc effectué la réaction selon le Schéma 1 dans les conditions optimales déterminées au préalable : (i) rapport molaire stœchiométrique $1a-c/CH_2=CH-CH_2Br$ /base, égal à 1/2/3 ; (ii) absence de solvant ; et (iii) initiation thermique de la réaction à 80°C (aucune réaction n'est observée à température ambiante). Nous avons étudié respectivement deux hydroxydes alcalins : la soude et la potasse à l'état solide, sous la forme de perles, pastilles ou poudre (Tableau 1).

Les meilleurs résultats en 3-perfluoroalkylprop-1-ènes ont été obtenus lors de l'emploi de potasse en pastilles (52% de $2a-c$ en 56 h de réaction). Notons toutefois à ce

*Corresponding author. Tel.: +33-467631046
E-mail address: h.blancou@lemeli.fr (H. Blancou)

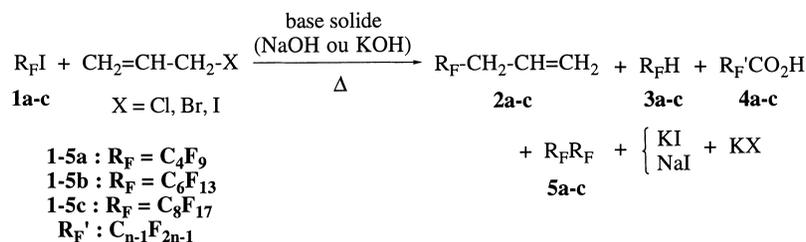


Schéma 1. Synthèse de 3-perfluoroalkylprop-1-ènes en présence de base solide.

Tableau 1
Temps de réaction et rendements en 3-perfluoroalkylprop-1-ènes en fonction des différentes bases utilisées^a

Bases utilisées	Temps de réaction (h)	Rendement (% molaire)	
NaOH perles	92	40% 2a-c 3% 4a-c	3% 3a-c 3% 5a-c
NaOH pastilles	92	23% 2a-c 3% 4a-c	2% 3a-c 2% 5a-c
KOH pastilles	56	52% 2a-c 3% 4a-c	4% 3a-c 6% 5a-c
KOH poudre	72	12% 2a-c 1% 4a-c	2% 3a-c 1% 5a-c

^a**2-5a**: R_F = C₄F₉; **2-5b**: R_F = C₆F₁₃; **2-5c**: R_F = C₈F₁₇.

niveau que la potasse semble plus réactive que la soude. (Ce phénomène a également été observé dans des réactions d'addition de la benzophénone à l'acétonitrile impliquant des hydroxydes alcalins à l'état solide [20]). De plus, les sous-produits prépondérants de la réaction sont respectivement **4a-c** et **5a-c** lors de l'emploi de soude, et **3a-c** lorsque la réaction est effectuée en présence de potasse. Ceci doit être dû à la présence d'un minimum d'eau dans la potasse commerciale, de l'ordre de 15%, observation décrite par Bentley et coll. [20]. L'excès nécessaire de base dans le milieu réactionnel peut dépendre de plusieurs paramètres : la potasse intervient dans une stœchiométrie particulière, 2 mol pour 1 mol de R_FI (**1a-c**), permettant respectivement la formation de 1 mol de KI et 1 mol de KBr. De plus, sous la forme de pastilles, un effet de granulométrie peut intervenir (seule la surface externe des pastilles entre en jeu dans la réaction).

Une hypothèse mécanistique (Schéma 2) peut être envisagée pour expliquer cette réaction. Elle fait intervenir l'agent d'initiation radicalaire, le superoxyde de potassium présent dans la potasse commerciale, que nous n'avons toutefois pas pu mettre en évidence quantitativement. A notre connaissance, aucune réaction radicalaire impliquant

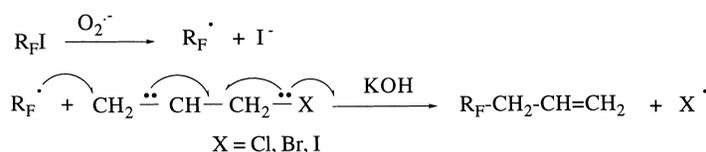


Schéma 2. Hypothèse mécanistique.

l'ion superoxyde dans la formation des radicaux perfluoroalkyl n'a été décrite dans la littérature.

Dans cette hypothèse, le radical anion superoxyde O₂^{•-} permet la réduction de R_FI en R_F[•]. Ce dernier attaque le bromure d'allyle avec formation de Br[•] et obtention du 3-perfluoroalkylprop-1-ène. L'étude de la cinétique de cette réaction n'a cependant pas permis d'observer la présence d'intermédiaires réactionnels (composé d'addition du R_F[•] à la double liaison). Selon cette hypothèse, la réaction entre le R_FI et le réactif CH₂=CH-CH₂-Br ne pourrait pas se produire. Ceci a été effectivement observé lors de nos travaux.

Remarque: les sous-produits R_FH, R_FR_F, R_F'CO₂H résultent vraisemblablement de la réactivité radicalaire de R_F[•] radical électrophile qui peut abstraire un H[•] pour donner R_FH ou se dimériser en R_FR_F, ou encore réagir avec O₂^{•-} pour évoluer ensuite vers un alcoolate instable, précurseur d'acide R_F'CO₂H (R_F'=C_{n-1}F_{2n-1}) (Schéma 3).

Suite à cette hypothèse mécanistique, nous avons réalisé toute une série de réactions en ajoutant au milieu réactionnel des quantités croissantes de superoxyde de potassium KO₂. Il s'est effectivement avéré que la présence dans le milieu réactionnel de 10% en mole de superoxyde de potassium par rapport à **1a-c** accélère la vitesse de réaction (24 h au lieu de 56 h) et diminue le temps de latence avant l'amorçage radicalaire que nous n'expliquons pas (4 h au lieu de 8 h). La formation des sous-produits R_FH et de R_F'CO₂H paraît être due à la présence d'eau dans le milieu réactionnel, en particulier au niveau de la potasse commerciale en pastilles lorsque l'on travaille en milieu hétérogène (environ 10% d'eau). Pour limiter la formation de sous-produits, nous avons rajouté des agents déshydratants (tamis moléculaire, silice, oxyde de sodium), ceci sans succès.

Nous avons donc lyophilisé préalablement la potasse commerciale, afin d'éliminer l'eau qu'elle renferme. Ceci a permis effectivement de ne plus observer de quantités notables de sous-produits et le rendement en 3-perfluoroalkylprop-1-ène augmente (58% de **2b** en 56 h de réaction). L'ajout d'un initiateur radicalaire, l'azobisisobutyronitrile

d'un réfrigérant et portées à la température de 80°C (reflux). Lorsque la réaction est terminée, la phase organique est extraite à l'éther (30 ml) et lavée trois fois à l'eau (3×100 ml). L'éther est évaporé sous pression réduite. La phase organique est ensuite distillée.

Ce protocole expérimental est utilisé dans toutes les expériences, avec les variantes suivantes.

Les quantités respectives des différents réactifs sont les suivantes : 0,15 mol d'hydroxyde alcalin à l'état solide soit 6 g de NaOH en perles ou pastilles, ou 8,4 g de KOH en pastilles ou en poudre; 0,1 mol de bromure d'allyle soit 12,1 g ; 0,05 mol d'iodure de perfluoroalcane, soit 17,3 g de C₄F₉I, soit 22,3 g de C₆F₁₃I, soit 27,3 g de C₈F₁₇I.

Lyophilisation préalable de la potasse: 0,15 mol de KOH en pastilles soit 8,4 g sont dissoutes dans un minimum d'eau (3 ml) dégazée par traitement aux ultrasons. Le mélange obtenu est congelé sur les parois du ballon de 100 ml par de l'azote liquide, et placé dans un lyophilisateur jusqu'à l'obtention d'un produit pulvérulent. Lorsque le ballon est revenu à température ambiante, les autres réactifs peuvent alors être introduits dans le ballon.

Les quantités respectives des différents réactifs sont les suivantes : 0,15 mol de KOH en pastilles soit 8,4 g préalablement lyophilisée ; 0,1 mol d'halogénure d'allyle soit 12,1 g de bromure d'allyle, 16,8 g d'iodure d'allyle ou 7,65 g de chlorure d'allyle ; 0,05 mol d'iodure de perfluoroalcane, soit 17,3 g de C₄F₉I, soit 22,3 g de C₆F₁₃I, soit 27,3 g de C₈F₁₇I. Lors de l'emploi de chlorure d'allyle, 0,1 mol d'iodure de potassium (16,6 g) ou de bromure de potassium (11,9 g) sont rajoutés dans le milieu réactionnel dès le début de la réaction.

Emploi d'AIBN : Dès le début de la réaction, 1,2.10⁻³ mol d'AIBN soit 0,2 g est ajouté dans le milieu réactionnel. Cette addition est renouvelée 4 fois, toutes les deux heures.

3.1.2. Composé 2a : C₄F₉CH₂CH=CH₂

$T_{eb} = 83^{\circ}\text{C} / 760 \text{ mmHg}$. IR: $\nu \text{ C=C: } 1650 \text{ cm}^{-1}$. RMN ¹H (CDCl₃) δ : 2,95 (td, $J_{\text{F,H}} = 16 \text{ Hz}$, $J_{\text{H,H}} = 6 \text{ Hz}$, CH₂-CF₂, 2H); 5,05 (m, CH=, 1H) ; 6,15 (m, =CH₂, 2H). RMN ¹⁹F (CDCl₃) δ : -78,6 (s, CF₃, 3F); -111,3 (t, CF₂-CH₂, 2F); -118,2, -122,3 (s, CF₂, 4F). spectre de masse m/z (intensité relative) 41 (45,65, CH₂CH=CH₂), 69 (100,00, CF₃), 91 (73,68, CF₂CH₂CH=CH₂), 260 (10,32, M).

3.1.3. Composé 2b: C₆F₁₃CH₂CH=CH₂

$T_{eb} = 110^{\circ}\text{C}/760 \text{ mmHg}$. IR: $\nu \text{ C=C: } 1650 \text{ cm}^{-1}$. RMN ¹H (CDCl₃) δ : 2,85 (td, CH₂-CF₂, $J_{\text{F,H}} = 16 \text{ Hz}$, $J_{\text{H,H}} = 6 \text{ Hz}$, 2H) ; 5,2 (m, CH=, 1H) ; 5,8 (m, =CH₂, 2H). RMN ¹⁹F (CDCl₃) δ : -79,2 (s, CF₃, 3F) ; -111,2 (t, CF₂-CH₂, 2F); -120,1, -121,1, -124,3 (s, CF₂, 8F). spectre de masse m/z (intensité relative) 41 (100,00, CH₂CH=CH₂), 69 (22,35, CF₃), 91 (46,70, CF₂CH₂CH=CH₂), 360 (35,98, M).

3.1.4. Composé 2c : C₈F₁₇CH₂CH=CH₂

$T_{eb} = 125^{\circ}\text{C}/760 \text{ mmHg}$. IR: $\nu \text{ C=C: } 1650 \text{ cm}^{-1}$. RMN ¹H (CDCl₃) δ : 2,75 (td, CH₂-CF₂, $J_{\text{F,H}} = 16 \text{ Hz}$, $J_{\text{H,H}} = 6 \text{ Hz}$, 2H); 5,3 (m, CH=, 1H); 5,95 (m, =CH₂, 2H). RMN ¹⁹F (CDCl₃) δ : -79,2 (s, CF₃, 3F); -111,2 (t, CF₂-CH₂, 2F); -119,2, -121,7, -123,5 (s, CF₂, 12F). spectre de masse m/z (intensité relative) 41 (29,63, CH₂CH=CH₂), 69 (100,00, CF₃), 91 (73,46, CF₂CH₂CH=CH₂), 460 (3,85, M).

Les produits de la réaction ont été caractérisés par comparaison avec des échantillons authentiques fournis par la société Elf-Atochem.

4. Conclusion

Dans ce travail, nous avons pu montrer la réactivité surprenante des perfluoroiodoalcane avec le bromure ou l'iodure d'allyle en présence de base solide (KOH, NaOH). La base solide (qui présente un caractère d'initiateur radicalaire lié à la présence d'ions superoxyde dans les produits commerciaux) peut être avantageusement utilisée pour préparer les 3-perfluoroalkylprop-1-ènes. Cette nouvelle synthèse a été optimisée en utilisant la potasse lyophilisée (qui limite la formation de R_FH à un taux inférieur à 1%) avec l'adjonction de faibles quantités d'AIBN (renforçant le processus d'initiation radicalaire). Dans les conditions optimales, nous avons pu préparer les 3-perfluoroalkylprop-1-ènes avec un rendement proche de 90%, la réaction étant effectuée sans solvant.

Par l'intermédiaire de Mrs J.P. Schirman, E. Lacroix et P. Durual, nous remercions la société Elf-Atochem pour l'aide apportée à la réalisation de ce travail.

Références

- [1] M.H. Hung, B.E. Smart, A.E. Feiring, S. Rozen, J. Org. Chem. 56 (1991) 3187.
- [2] H.K. Reimschuessel, F.J. Rahl, J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem. 25 (1987) 1871.
- [3] G.J. McCollum, J.L. Chou, J.R. Bodwell, S.K. Das, US 4 857 620, 1989.
- [4] K. Kenji, Y. Hirokazu, M. Koji, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 02 144 177, 1990 (Chem. Abstr. 113 (1990) 213972g).
- [5] J. Watanabe, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 02 255 709, 1990 (Chem. Abstr. 114 (1991) 186352s).
- [6] J. Watanabe, M. Fujiwara, Eur. Pat. Appl. EP 388 172, 1990 (Chem. Abstr. 114 (1991) 63455v).
- [7] Y. Hirokazu, M. Koji, K. Kenji, M. Kenichi, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 03 146 176, 1991 (Chem. Abstr. 115 (1991) 282190d).
- [8] J.L. Speier, Adv. Organomet. Chem. 17 (1979) 407.
- [9] R. Dorigo, D. Teysie, J.M. Yu, S. Boileau, Polym. Prepr. 31 (1990) 420.
- [10] L. Wilczek, Du Pont De Nemours, U.S. 5 233 071, 1993 (Chem. Abstr. 119 (1993) 250164g).
- [11] B. Boutevin, Y. Pietrasanta, B. Youssef, J. Fluorine Chem. 31 (1986) 57.
- [12] Ciba Geigy, Brevet français No. 72-30560, 1972.
- [13] P.L. Coe, N.E. Milner, J. Org. Metallic Chem. 39 (1972) 395.

- [14] H. Blancou, R. Teissedre, A. Commeyras, *J. Fluorine Chem.* 35 (1987) 19.
- [15] T. Fuchikami, I. Ojima, *Tetrahedron Letters* 253 (1984) 307.
- [16] T. Kitazume, N. Ishikawa, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5186 .
- [17] C.M. Hu, F.L. Qing, W.Y. Huang, *J. Org. Chem.* 56 (1991) 2801.
- [18] S. Matsubara, M. Mitani, K. Utimoto, *Tetrahedron Letters* 28 (1987) 5857.
- [19] S. Rubio, H. Blancou, A. Commeyras, soumis à synthesis.
- [20] T.W. Bentley, R.V.H. Jones, A.H. Larder, S.J. Lock, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* (1998) 89.