

SYNTHÈSE D'UN NOUVEAU MONOMÈRE HYDROFLUOROCARBOXYLIQUE LE DIFLUORO-2,2-BUTÈNE-3-OATE D'ÉTHYLE

D. MOREL et F. DAWANS*

Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Institut Français du Pétrole, 92502 Rueil-Malmaison, France

(Received in France 14 October 1976; Received in the UK for publication 28 December 1976)

Abstract—The reaction of bromine with chlorotrifluoroethylene yields an addition product $\text{BrCF}_2\text{CFCIBr}$, which can be further transformed into $\text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ by hydrolysis with oleum and esterification. The mono-adduct ester, $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, is selectively obtained by ethylene telomerization in the presence of a radical initiator and ethyl bromodifluoroacetate as telogen; side-addition of two ethylene molecules cannot be completely avoided. The ester was dehydrobrominated with sodium ethanolate, yielding ethyl 2,2-difluoro-3-butenate, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$.

On connaît déjà un certain nombre de monomères perfluorocarboxyliques¹⁻⁴ ou hydrofluorocarboxyliques⁵ qui peuvent être homopolymérisés ou copolymérisés avec d'autres monomères fluorés, comme le tétrafluoroéthylène, ou hydrocarbonés, comme l'éthylène ou le styrène.

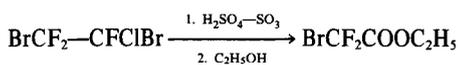
L'intérêt d'un monomère hydrofluorocarboxylique réside dans une plus grande réactivité en polymérisation de la double liaison hydrocarbonée par rapport à celle d'une double liaison fluorocarbonée. C'est la raison pour laquelle il était intéressant de réaliser la synthèse du difluoro-2,2 butène - 3 - oate d'éthyle qui peut être ensuite copolymérisé avec le styrène et le divinylbenzène, pour donner finalement de nouvelles résines utilisables, en particulier comme supports de catalyseurs.^{6,7}

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Synthèse du difluoro-2,2 butène - 3 - oate d'éthyle

L'addition du brome sur le chlorotrifluoroéthylène conduit au trifluoro-1,1,2 dibromo-1,2 chloro-2 éthane 1. Cette réaction quantitative a lieu par un mécanisme radicalaire nécessitant seulement une activation par un rayonnement dans le visible et elle est effectuée en l'absence de solvant.

L'hydrolyse à l'oleum de 1, suivie de l'estérification du produit par l'alcool éthylique, permet ensuite d'obtenir le bromodifluoroacétate d'éthyle 2.



1

2

La réaction est effectuée successivement par traitement avec de l'oleum à 40% en présence d'une faible quantité d'oxyde mercurique et par l'alcoolyse du fluorure de bromodifluoroacétyle gazeux formé.⁷ Dans ces conditions, en maintenant la température du mélange réactionnel vers 75–80°C durant l'alcoolyse et en faisant réagir le fluorure d'hydrogène formé avec du fluorure de potassium en suspension dans l'alcool, on peut obtenir exclusivement le composé 2 avec un rendement élevé⁹ (Tableau 1).

Tableau 1. Hydrolyse de $\text{BrCF}_2\text{CFCIBr}$

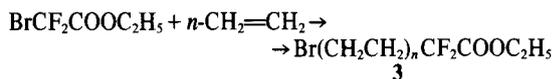
Essai	$\text{BrCF}_2\text{CFCIBr}$ (g)	HgO (g)	$\text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ (g)	Conversion (mole)	Conversion (%)†	
1	200	0.723	2	111	0.546	75.6
2	553	2	5	296	1.46	73
3	800	2.89	7	500	2.46	85

Le rapport des concentrations initiales en réactifs $[\text{SO}_3]/[\text{BrCF}_2\text{CFCIBr}_2] = 1.5$. Température 75–80°C; durée d'hydrolyse: 20 h.

†Résultats déterminés par chromatographie en phase gazeuse.

En l'absence d'oxyde mercurique, la conversion est très faible, alors qu'en présence du sel de mercure, la réaction est beaucoup plus rapide. Une température égale à 75–80°C et une durée de réaction de l'ordre de 20 heures suffisent pour hydrolyser 1.

L'addition d'éthylène à l'ester 2 a été effectuée par voie radicalaire en utilisant le peroxyde de dibenzoyl selon des méthodes antérieures décrites dans la littérature.^{5,10}



L'analyse du mélange réactionnel par chromatographie en phase gazeuse indique la formation exclusive de télomères contenant une (3₁, n = 1) ou deux (3₂, n = 2) molécules d'éthylène.

Les résultats les plus significatifs sont rassemblés dans le Tableau 2.

Lors de la synthèse du produit d'addition 1:1 soit (3₁; n = 1), on ne peut éviter la formation d'un peu de télomère plus lourd, c'est-à-dire de produit d'addition 1:2, soit (3₂; n = 2). Cependant, ce dernier composé peut être séparé par distillation sous pression réduite des mélanges réactionnels issus des télomérisations. Néanmoins, on remarque que le rapport (3₁; n = 1)/(3₂; n = 2) reste toujours supérieur ou égal à 5.6, ce qui montre que les conditions opératoires permettent d'orienter préférentiellement la télomérisation vers la formation du composé (3₁; n = 1), but recherché essentiellement au cours de cette étude.

Tableau 2. Addition de l'éthylène au bromodifluoroacétate d'éthyle (2)

Essai	Peroxyde de benzoyle % pds/2	Durée de réaction, h H†	Conv. de 2 % molaire (§)	% molaire de (§)		g de produit forme par mole d'initiateur
				3 ₁	3 ₂	
1	1.5	5	45	95	5	6613
2	1.44	6	65	95	5	9436
3†	1.40	6	80	85	15	8637
4†	2.69	2	85	90	10	8175

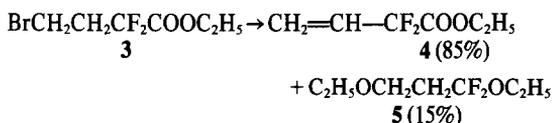
Pression constante d'éthylène 3.5 bar.

†Les essais 3 et 4 ont été effectués en recyclant l'ester 2 non transformé et récupéré par distillation du mélange réactionnel.

‡Les durées de réaction mentionnées sont celles de chaque passage.

§Résultats obtenus par chromatographie en phase gazeuse et vérifiés par distillation.

Le traitement du télomère (3₁; n = 1), par l'éthylate de sodium dans l'éthanol, à température ordinaire, permet d'obtenir, avec une très bonne conversion, le difluoro-2,2-butène-3-oate d'éthyle 4 (Tableau 3).



La présence des deux atomes de fluor active le proton attaché sur un carbone adjacent; elle favorise donc l'attaque par la base.¹¹ Le mécanisme d'élimination d'ordre 2 a lieu préférentiellement à la réaction parasite de substitution nucléophile d'ordre 1 qui donnerait le composé suivant: C₂H₅OCH₂CH₂CF₂COOC₂H₅. En fait, celui-ci se transforme en diéther 5 par décarbonylation lors de la réaction.

En conclusion, bien que la synthèse du difluoro-2,2-butène-3-oate d'éthyle nécessite quatre étapes, nous avons pu atteindre une conversion totale élevée, de l'ordre de 65%, avec obtention à chaque étape de composés à haut degré de pureté.

Tableau 3. Déshydrobromation du difluoro-2,2-bromo-4-butanoate d'éthyle (3₁; n = 1)

Essai	3		4		Conversion (%)†
	(g)	(mole)	(g)	(mole)	
1	90	0.39	47.3	0.315	81
2	100	0.433	55.2	0.368	85
3	380	1.64	210	1.345	82

[C₂H₅ONa]/[3₁; n = 1] = 1.15; [C₂H₅Na] = 2.2 M · l⁻¹; débit d'introduction de l'ester: 100 g h⁻¹; température: 20°C.

†Résultats obtenus par chromatographie en phase gazeuse.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points d'ébullition ne sont pas corrigés. Les spectres d'absorption dans l'infra-rouge sont enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer 457. Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton sont mesurés sur un Varian H 60. Les déplacements chimiques sont déterminés en partie par million en utilisant l'hexaméthylsiloxane comme référence interne (δ 0 ppm) avec déplacement positif du côté des champs faibles. L'indice de réfraction molaire (RM) est déterminé par l'équation de Lorentz-Lorentz¹² et il est comparé à la valeur calculée.

Trifluoro-1,1,2 dibromo-1,2 chloro-2 éthane 1

Dans un réacteur en quartz on admet gazeux, au débit de 41

par heure, 340 g (2.92 mole) de chlorotrifluoroéthylène (de la Société Matheson) dans 468 g (2.92 mole) de brome pur, maintenu à 20°C. En fin de réaction, le liquide incolore est distillé à pression atmosphérique. On recueille 806 g (2.915 mole) de 1 pur. Eb 92°C; d (20°C), 2.20; n_D 1.424. Le spectre IR (pur) est conforme au spectre de référence Sadtler.

Bromodifluoroacétate d'éthyle 2

Dans un ballon en verre, un mélange de 800 g (2.89 mole) de 1, d'oléum à 40% et de 7 g d'oxyde mercurique est agité et est maintenu 20 heures à 75°C par une calotte chauffante. Le gaz qui se dégage (BrCF₂COF) est piégé dans de l'alcool éthylique absolu. Par distillation de la phase organique sous argon à la pression atmosphérique, après extraction à l'eau de l'éthanol, on récupère pur 500 g (2.46 mole) de 2. Eb 112-114°C; d (20°C); 1.5926; n_D 1.388. Une bande intense à 1780 cm⁻¹ (C=O) est présente dans le spectra IR (pur). Le spectre de RMN du proton montre des bandes centrées à δ 1.4 (3H, triplet) et 4.4 (2H, quadruplet).

Difluoro-2,2 bromo-4 butanoate d'éthyle (3₁; n = 1)

Dans un réacteur en acier inoxydable de 250 ml pouvant tenir la pression équipé d'un barreau magnétique, d'une entrée de gaz, d'un bouchon auto-étanche et d'instruments de mesure des pression et température, on introduit sous argon un mélange de 2 g de peroxyde de dibenzoyle dans 159 g (0.73 mole) de 2. Le réacteur est ensuite purgé à l'éthylène et il est maintenu à 95°C sous pression constante d'éthylène. La réaction est arrêtée et le mélange distillé à pression atmosphérique, pour recueillir 2 non transformé qui est alors recyclé dans le réacteur. De cette façon on transforme 406 g (2 moles) de 2 en 350 g (1.52 mole) de (3₁; n = 1) et 52 g (0.2 mole) de (3₂; n = 2), recueillis purs après distillation fractionnée. (3₁; n = 1), Eb_{3,5} 66°C; d (20°C) 1.4926; n_D 1.4215. Calc. pour C₆H₇BrF₂O₂ RM, 39.33; Br, 34.6; trouvé RM, 39.29; Br, 34.5%. Le spectre RMN du proton présente des bandes centrées à δ 1.35 (3H, triplet), 2.7 (2H, multiplet de 9 raies), 3.45 (2H, triplet) et à 4.3 (2H, quadruplet). (3₂; n = 2), Eb_{2,5} 101°C; d (20°C) 1.4055; n_D 1.442. Calc. pour C₈H₁₃BrF₂O₂ RM, 48.57; Br, 30.88; trouvé RM, 48.75; Br, 31.86%. Le spectre RMN du proton est en accord avec la formule proposée. Le spectre d'absorption dans l'infra-rouge (pur) montre la présence d'une bande intense à 1770 cm⁻¹ (C=O).

Difluoro-2,2 butène-3-oate d'éthyle 4

A une solution agitée d'éthylate de sodium préparée à partir de 43.5 g (1.89 at g) de sodium métallique et 860 ml d'éthanol absolu sont ajoutés 380 g (1.64 mole) de (3₁, n = 1). Après réaction durant laquelle il se forme un précipité blanc de bromure de sodium, le mélange est soumis à une évaporation sous vide dans un piège refroidi par un mélange d'acétone et d'anhydride carbonique jusqu'à l'obtention d'un résidu solide. Par une première distillation à pression atmosphérique en présence d'hexane normal pour éliminer l'alcool éthylique sous forme d'un azeotrope éthanol-hexane on récupère l'ester insaturé exempt d'alcool. Puis une distillation finale fournit, pur, 200 g (1.33 mole) de 4. Eb_{1,6}

40–41°C; d (20°C) 1.010; n_D 1.3728. Calc. pour $C_6H_8F_2O_2$ RM, 31.10; C, 48.00; H, 5.33; F, 25.33; trouvé RM, 31.01; C, 47.98; H, 5.39; F, 25.16%. Le spectre infra-rouge indique des bandes intenses à 1770 (C=O) et à 1650 cm^{-1} (C=C). Le spectre de RMN du proton montre la présence de bandes centrées à δ 1.34 (3H, triplet), 4.3 (2H, quadruplet), 5.6 (1H, multiplet de 5 raies) et 5.9 (2H, multiplet de 10 raies).

REFERENCES

- ¹Y. Kometani, Sanda-Shi et Tatemoto, *Brevet US* 3654245 (1972).
²Daikin Kogyo Kabushiki Kaisha, *Brevet Br.* 1110007 (1965).
³B. C. Anderson, *Brevet US* 3506635 (1970).
⁴R. J. Jones, *Brevet US* 3792002 (1974).
⁵Y. K. Kim et O. R. Pierce, *J. Org. Chem.* **34**, 602 (1969).
⁶Institut Français du Pétrole, *Brevet Belg.* 838,397 (1975).
⁷D. Morel, Thèse Université Pierre et Marie Curie, Paris 6 (1976).
⁸O. Paleta, F. Liska et A. Posta, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **35**, 1302 (1967).
⁹Y. K. Kim, *J. Org. Chem.* **32**, 3673 (1967).
^{10a}W. S. Barnhardt et R. H. Wade, *Brevet US* 2.806.865 (1957);
^bW. S. Barnhardt, *Brevet US* 2875253 (1958); ^cP. Tarrant et J. P. Tandon, *J. Org. Chem.* **34**, 864 (1969); ^dW. A. Skinner, J. D. Johnston et M. Fisher, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 5790 (1957).
¹¹N. O. Brace, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2430 (1964).
¹²R. L. Shriner et R. C. Fuson, *Identification of Organic Compounds*, 3ème éd., p. 40. Wiley, New York (1948).