

SYNTHESE DE DIFLUOROALCENES-*trans* *

SOPHIE MARTIN, RAYMOND SAUVÊTRE* et JEAN-F. NORMANT

*Laboratoire de Chimie des Organo-Éléments, Université P. & M. Curie, tour 44-45, 4 place Jussieu
75230 Paris Cédex 05 (France)*

(Reçu le 20 septembre 1983)

Summary

Several *trans*-difluoro olefins have been prepared from chlorotrifluoroethylene via difluorovinylsilicon intermediates.

Résumé

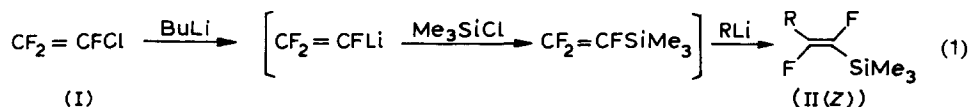
Nous décrivons la préparation de difluoroalcènes *trans* à partir du chlorotrifluoroéthylène par l'intermédiaire de difluorovinyl silanes.

Parmi les rares méthodes d'obtention des difluoroalcènes qui sont rapportées dans la littérature, quelques-unes conduisent au mélange RCF = CFR-(*Z* + *E*) (ou R') [1–4] avec des rendements très variables. En ce qui concerne la préparation d'un isomère pur, une seule synthèse de difluoroalcènes-1,2-(*Z*) est décrite [5]. Quant aux difluoroalcènes *trans*, deux méthodes [6,7] permettent d'y accéder dans des cas très particuliers.

Nous décrivons ici une synthèse générale de difluoroalcènes *trans* à partir du chlorotrifluoroéthylène (I).

Préparation des difluorovinylsilanes

La première étape de notre synthèse suivant éq. 1 conduit aux difluorovinylsilanes-(*Z*) (II(*Z*)) dont quelques-uns ont été décrits pour la première fois par

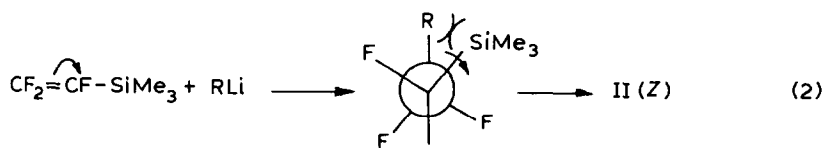


* Dédié au Doyen Calas à l'occasion de son soixante dixième anniversaire.

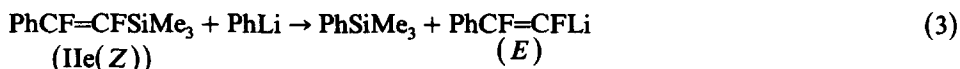
Seyferth [8]. Nous avons repris la préparation de ces silanes en utilisant la voie d'accès au trifluorovinylolithium que nous avons mise au point [9].

Cette approche est caractérisée par l'utilisation de réactifs moins coûteux, la rapidité d'obtention des produits (l'ensemble des réactions de la première étape est réalisé dans le même réacteur) et le rendement global est doublé. Nous avons ainsi préparé les dérivés II(Z) suivants: IIa: R = n-Bu (80%); IIb: R = n-Hept (85%); IIc: R = s-Bu (78%); IId: R = t-Bu (74%); IIe: R = Ph (50%); II f: R = $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2$ (79%); IIg: R = $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}$ (72%). (Rendement en produit isolé, à partir de $\text{CF}_2=\text{CFCl}$).

La substitution de l'un des deux atomes de fluor géminés par le groupement R est stéréospécifique. On n'obtient qu'un seul des deux isomères possibles: le Z. Nous interprétons ce phénomène comme étant dû à la gêne stérique, au niveau de l'intermédiaire réactionnel, entre les deux groupes alkyle et triméthylsilyl (éq. 2).



Dans le cas où R = Ph, le rendement plus faible est dû à une réattaque de l'organolithien sur l'atome de silicium du produit formé IIe(Z). Nous avons vérifié cette hypothèse, déjà formulée [8]; il se forme PhSiMe_3 et $\text{PhCF}=\text{CFLi-(E)}$ (éq. 3).



Ce dernier est stable dans nos conditions jusqu'à -5°C . Sa décomposition, par élimination de LiF, engendre $\text{PhC}\equiv\text{CF}$, qui en l'absence d'un nucléophile plus réactif conduit à $\text{PhCF}=\text{CFC}\equiv\text{CPh}$ [10].

Réactivité des difluorovinylsilanes

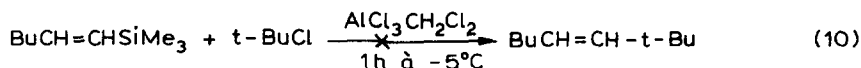
Les difluorovinylsilanes II(Z) sont des composés présentant de multiples possibilités en synthèse. Ainsi, la protodésilylation par le fluorure de potassium dans le DMSO conduit ici aux difluoro-1,2 alcènes (III(E)) purs (éq. 4). Les composés III(E) suivants ont ainsi été préparés: IIIa: R = n-Bu (81%); IIIb: R = n-Hept (85%); IIIc: R = s-Bu (90%); IIId: R = t-Bu (86%); IIIe: R = Ph (76%) [10]; IIIf: R = $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}$ (80%).



La géométrie initiale de la molécule est conservée. La réaction est rapide: 1 h à 40°C . Elle peut également être conduite à température ambiante: de 3 à 5 h à 20°C suivant le groupement R mis en jeu.

Le couple KF, DMSO a déjà été utilisé sur des substrats voisins [11] non fluorés sans que le mécanisme de la réaction ait été élucidé. Nous avons constaté que la

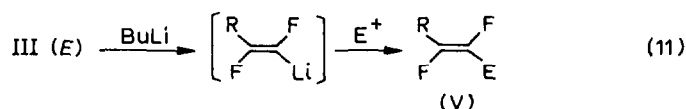
telle alkylation est due au caractère très nucléophile de II. Nous avons vérifié que la même réaction n'était pas réalisable dans nos conditions à partir de vinylsilanes non fluorés (éq. 10). Dans le cas où $R = \text{Ph}$, et en présence d'un excès de chlorure de



t-butyle, on obtient *p*- $\text{t-BuC}_6\text{H}_4\text{CF=CF-t-Bu}$ (IVd(*E*)) avec un rendement de 80%.

Avec le chlorure de *s*-butyle, on observe la formation du produit attendu, BuCF=CF-s-Bu (IVe(*E*)), mais avec un rendement faible (≈ 20 à 30%) et en mélange avec le produit de départ qui n'est pas totalement consommé. Nous avons d'ailleurs constaté que le catalyseur seul détruisait le dérivé II. Mais aucun produit identifiable n'a pu être isolé.

Il est aussi possible de substituer le silicium par d'autres électrophiles grâce à une transmetallation qui donne accès aux dérivés V (éq. 11). Ainsi: Va: $R = \text{Hept}$,



$\text{E}^+ = \text{CH}_3(\text{CH}_3\text{I})$ (77%); Vb: $R = \text{Ph}$, $\text{E}^+ = \text{CH}_3(\text{CH}_3\text{I})$ (81%); Vc: $R = \text{n-Hept}$, $\text{E}^+ = \text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{Allyl-Br})$ (45%); Vd: $R = \text{s-Bu}$, $\text{E}^+ = \text{I} (\text{I}_2)$ (60%).

La stabilité du lithio-1 difluoro-1,2 alcène (*E*) intermédiaire est remarquable (décomposition à $\approx -5^\circ\text{C}$ dans nos conditions). Par élimination de LiF cet organométallique conduit à $\text{RCF=CFC}\equiv\text{CR}$ (Ve(*E*)) (35%) ($R = \text{n-Bu}$).

Conclusion

Nous proposons une synthèse générale de difluoroalcènes *trans*. Nous avons également montré qu'un vinylsilane porteur d'atomes de fluor pouvait réagir avec un chlorure d'alkyle tertiaire en présence d'un catalyseur acide de Lewis.

Partie Expérimentale

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 457 (NaCl). Les spectres RMN sur un appareil Jeol MH100 (CCl_4 , TMS, $\delta(\text{ppm})$, $J(\text{Hz})$) et Jeol FX90 Q (CDCl_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$, $\delta(\text{ppm})$, $J(\text{Hz})$). Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées sur colonne en verre SE30 10% 2 m. Les organolithiens sont dosés par la méthode de Watson [13]. Toutes les réactions sont faites sous atmosphère d'azote. Le chlorotrifluoroéthylène a été fourni par la firme Pechiney-Ugine-Kuhlmann.

Préparation des difluorovinylsilanes II(*Z*)

A une solution de 0.05 mole de $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ dans 60 cm^3 de THF + 40 cm^3 d' Et_2O refroidie à -110°C , on ajoute en 10 min 0.05 mole de *n*-BuLi. Après 10 min à -100°C , on introduit 0.05 mole de Me_3SiCl puis laisse remonter la température à -60°C (20 min). On refroidit à nouveau la solution à -100°C pour introduire 0.05 mole de l'organolithien désiré en contrôlant l'exothermicité de la réaction. La température remonte à 0°C en 30 min, puis le milieu est hydrolysé (H_2SO_4 dilué).

Difluoro-1,2 triméthylsilyl hexène (IIa(Z)). Eb. 50–52°C/11 mmHg. n_D^{20} 1.4100. IR: 1675 cm^{-1} . RMN ^1H : 0.2(s, 9H), 2.4(dq, 2H). ($^3J(\text{H-F})$ 23, $^4J(\text{H-F})$ 6). RMN ^{19}F : –82.4(dt), –110.4(dt), ($^3J(\text{F-F})$ 127).

Difluoro-1,2 triméthylsilyl nonène (IIb(Z)). Eb. 95–96°C/11 mmHg. n_D^{20} 1.4230. IR: 1675 cm^{-1} . RMN ^1H : 0.2 (s, 9H), 2.4(dq, 2H). ($^3J(\text{H-F})$ 23, $^4J(\text{H-F})$ 6). RMN ^{19}F : –82.7(dt), –111.0(dt) ($^3J(\text{F-F})$ 126).

Difluoro-1,2 méthyl-3 triméthylsilyl pentène (IIc(Z)). Eb. 40°C/11 mmHg. n_D^{20} 1.4070. IR: 1670 cm^{-1} . RMN ^1H : 0.25(s, 9H), 1.15(d, 3H), 2.85 (dhept, H) ($^3J(\text{H-F})$ 33, $^4J(\text{H-F})$ 7). RMN ^{19}F : –96.1(dd), –112.4(dd), ($^3J(\text{F-F})$ 125).

Difluoro-1,2 diméthyl-3,3 triméthylsilyl butène (IId(Z)). Eb. 35°C/10 mmHg. n_D^{20} 1.4080. IR: 1650 cm^{-1} . RMN ^1H : 0.2(s, 9H), 1.25(s, 9H). RMN ^{19}F : –86.0(d), –109.6(d), ($^3J(\text{F-F})$ 125).

Difluoro-1,2 phényl-2 triméthylsilyl éthylène (IIe(Z)). Eb. 50°C/0.01 mmHg. n_D^{20} 1.4810. IR: 1640 cm^{-1} . RMN ^1H : 0.3(s, 9H), 7.4–7.8(m, 5H). RMN ^{19}F : –89.7(d), –101.8(d), ($^3J(\text{F-F})$ 124).

Difluoro-1,2 méthyl-6 triméthylsilyl heptadiène-1,5 (IIf(Z)). Eb. 80°C/11 mmHg. n_D^{20} 1.4325. IR: 1670 cm^{-1} . RMN ^1H : 0.25(s, 9H), 1.65(s, 3H), 1.75(s, 3H), 2.3(m, 2H), 2.4(dq, 2H) ($^3J(\text{H-F})$ 22, $^4J(\text{H-F})$ 6). RMN ^{19}F : –82.9(dt), –110.7(dt), ($^3J(\text{F-F})$ 125).

Difluoro-1,2 diméthyl-4,4 triméthylsilyl butadiène-1,3 (IIg(Z)). Eb. 62–63°C/11 mmHg. n_D^{20} 1.4535. IR: 1660 cm^{-1} . RMN ^1H : 0.2(s, 9H), 1.9(s, 6H), 6.0 (m, H) ($^3J(\text{H-F})$ 29). RMN ^{19}F : –86.6(dd), –103.9(dd) ($^3J(\text{F-F})$ 123).

Préparation des difluoro-1,2 alcènes (III(E))

On ajoute rapidement 0.05 mole de II(Z) à une solution de 0.1 mole de KF et 0.15 mole d'eau dans 50 cm^3 de DMSO. On agite 1 h à +40°C. Si le carbure III a un point d'ébullition supérieur à 150°C, le milieu réactionnel est hydrolysé. Si le produit III est trop léger, il est distillé directement (piège à azote liquide) puis rectifié. Dans le cas très particulier où la formation de $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ entrave trop la distillation du produit désiré, on peut remplacer Me_3SiCl par Et_3SiCl .

Difluoro-1,2 hexène (IIIa(E)). Eb. 75°C/760 mmHg. n_D^{20} 1.3660. IR: 3120 cm^{-1} . RMN ^1H : 2.35(dq, 2H), 7.05(dd, H), ($^2J(\text{H-F})$ 77, $^3J(\text{H-F})$ 4 et 23, $^4J(\text{H-F})$ 5). RMN ^{19}F : –97.3(dtd), –121.0(ddt), ($^3J(\text{F-F})$ 128).

Difluoro-1,2 nonène (IIIb(E)). Eb. 46°C/11 mmHg. n_D^{20} 1.3980. IR: 3120 cm^{-1} . RMN ^1H : 2.4(dq, 2H), 7.2(dd, H), ($^2J(\text{H-F})$ 78, $^3J(\text{H-F})$ 4 et 23, $^4J(\text{H-F})$ 5). RMN ^{19}F : –97.3 (dtd), –121.0(ddt), ($^3J(\text{F-F})$ 128).

Difluoro-1,2 méthyl-3 pentène (IIIc(E)). Eb. 61°C/760 mmHg. n_D^{20} 1.3630. IR: 3120 cm^{-1} . RMN ^1H : 2.75(dm, H), 7.2(dd, H), ($^2J(\text{H-F})$ 78, $^3J(\text{H-F})$ 5 et 32, $^4J(\text{H-F})$ 5). RMN ^{19}F : –109.6 (ddd), –122.7(ddd), ($^3J(\text{F-F})$ 127).

Difluoro-1,2 diméthyl-3,3 butène (IIId(E)). Eb. 52°C/760 mmHg. n_D^{20} 1.3630. IR: 3120 cm^{-1} . RMN ^1H : 1.2(s, 9H), 6.95(dd, H), ($^2J(\text{H-F})$ 78, $^3J(\text{H-F})$ 7.5) RMN ^{19}F : –101.4(dd), –117.7(dd), ($^3J(\text{F-F})$ 126).

Difluoro-1,2 diméthyl-4,4 butadiène-1,3 (IIIe(E)). Eb. 84–86°C/760 mmHg. n_D^{20} 1.3910. IR: 1250, 1120, 1050 cm^{-1} . RMN ^1H : 1.8(s, 6H), 5.8(dm, H), 6.9(dd, H), ($^2J(\text{H-F})$ 76, $^3J(\text{H-F})$ 4 et 25). RMN ^{19}F : –95.5(ddd), –114.0(dd), ($^3J(\text{F-F})$ 127).

Réactions des vinylsilanes II avec les électrophiles

A une solution de 0.055 at/g AlCl_3 dans 30 cm^3 CH_2Cl_2 on ajoute à 0°C (30

min) 0.05 mole de CH_3COCl fraîchement distillé, puis 0.05 mole de II à -30°C et agite 1 h. Le milieu réactionnel final est versé sur de la glace pilée.

Difluoro-3,4 octène-3 one-2 (IVa(E)). Eb. $75^\circ\text{C}/0.01$ mmHg. n_D^{20} 1.4260 (pour un mélange *E/Z* 98/2). IR: 1675 cm^{-1} . RMN ^1H : 0.95(t, 3H), 2.3(dd, 3H), 2.55(dq, 2H). ($^3J(\text{H-F})$ 23, $^4J(\text{H-F})$ 5). RMN ^{19}F : $-60.5(\text{dtq})$, $-101.0(\text{dm})$, ($^3J(\text{F-F})$ 126).

A une solution de 0.02 mole de II(Z) et de 0.024 mole de *t*-BuCl (pour R = Ph) ou de 0.04 mole de *t*-BuCl (ou *s*-BuCl (pour R = *n*-Bu) refroidie à -50°C (pour R = Ph) ou à -5°C (pour R = *n*-Bu), on ajoute 1 g d' AlCl_3 et agite 1 h. Le milieu réactionnel est finalement versé sur de la glace pilée.

Difluoro-3,4 diméthyl-2,2 octène-3 (IVb(E)). Eb. $45^\circ\text{C}/10$ mmHg. n_D^{20} 1.4020. IR: 1485, 1230, 1130, 1100 cm^{-1} . RMN ^1H : 1.25(s, 9H), 2.35 (dq, 2H) ($^3J(\text{H-F})$ 23, $^4J(\text{H-F})$ 6). RMN ^{19}F : $-90.1(\text{dt})$, $-94.2(\text{dt})$, ($^3J(\text{F-F})$ 122).

Difluoro-1,2 diméthyl-3,3 phényl-1 butène (IVc(E)). Eb. $96^\circ\text{C}/11$ mmHg. n_D^{20} 1.5030. IR: 3060, 1135 cm^{-1} . RMN ^1H : 1.35 (s, 9H), 7.3–7.7(m, 5H). RMN ^{19}F : $-85.6(\text{d})$, $-93.5(\text{d})$, ($^3J(\text{F-F})$ 122).

Difluoro-1,2 diméthyl-3,3 (p-t-butylphényl-1) butène (IVd(E)). F. 49°C . IR: 1665, 1600 cm^{-1} . RMN ^1H : 1.35(s, 18H), 7.55(m, 4H). RMN ^{19}F : $-86.6(\text{d})$, $-93.5(\text{d})$, ($^3J(\text{F-F})$ 122).

Difluoro-4,5 méthyl-3 nonène-4 (IVe(E)). RMN ^{19}F : $-93.8(\text{dtd})$, $-102.6(\text{ddt})$, ($^3J(\text{F-F})$ 123, $^3J(\text{H-F})$ 23 et 32, $^4J(\text{H-F})$ 4.5 et 5).

Préparation des dérivés V

A une solution de 0.05 mole de III(E) dans 50 cm^3 de THF refroidie à -30°C , on ajoute 0.052 mole de BuLi et agite 30 min. On introduit alors le réactif (0.07 mole de CH_3I à -30°C (30 min) ou 0.1 mole de $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ à -40°C (30 min), ou 0.05 mole de I_2 à -60°C (10 min)), puis le milieu est hydrolysé.

Difluoro-2,3 décène-2 (Va(E)) Eb. $60^\circ\text{C}/11$ mmHg. n_D^{20} 1.4050. IR: 1190 cm^{-1} . RMN ^1H : 2.05(dd, 3H), ($^3J(\text{H-F})$ 18, $^4J(\text{H-F})$ 5), 2.45 (dq, 2H), ($^3J(\text{H-F})$ 23, $^4J(\text{H-F})$ 6). RMN ^{19}F : $-92.6(\text{dtq})$, $-85.5(\text{dqt})$, ($^3J(\text{F-F})$ 124).

Difluoro-1,2 méthyl-2 phényl-1 éthylène (Vb(E)) Eb. $58^\circ\text{C}/10$ mmHg. n_D^{20} 1.4870. IR: 3060, 1715 cm^{-1} . RMN ^1H : 1.70 (dd, 3H), ($^3J(\text{H-F})$ 18, $^4J(\text{H-F})$ 6), 7.0–7.3(m, 5H). RMN ^{19}F : $-96.0(\text{dq})$, $-75.8(\text{dq})$, ($^3J(\text{F-F})$ 122).

Difluoro-4,5 dodecadiène-1,4 (Vc(E)) Eb. $86^\circ\text{C}/11$ mmHg. n_D^{20} 1.4200. IR: 3080, 1645 cm^{-1} . RMN ^1H : 2.4(m, 2H), 3.1(m, 2H), 5.2(m, 2H), 5.9(m, H). RMN ^{19}F : $-92.0(\text{m}, 2\text{F})$.

Difluoro-1,2 iodo-1, méthyl-3 pentène (Vd(Z)) Eb. $39^\circ\text{C}/11$ mmHg. n_D^{20} 1.3365. IR: 1130 cm^{-1} . RMN ^1H : 1.2(d, 3H), 2.9(dHept, H), ($^3J(\text{H-F})$ 30, $^4J(\text{H-F})$ 6). RMN ^{19}F : $-78.7(\text{dd})$, $-65.5(\text{dd})$, ($^3J(\text{F-F})$ 140).

Difluoro-5,6 dodecène-5 yne-7 (Ve(E)) Eb. $102^\circ\text{C}/11$ mmHg. n_D^{20} 1.4450, IR: 2220 cm^{-1} . RMN ^1H : 2.4(m, 4H), ($^3J(\text{H-F})$ 22, $^4J(\text{H-F})$ 5). RMN ^{19}F : $-78.2(\text{dt})$, $-91.4(\text{dt})$, ($^3J(\text{F-F})$ 134).

Condensation de IIa(Z) avec l'aldéhyde pivalique

On ajoute rapidement 0.02 mole de IIa(Z) et 0.02 mole de $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$ à une solution de 0.04 mole de KF dans 30 cm^3 de DMSO. On agite 60 h à 20°C puis le milieu réactionnel est hydrolysé (H_2SO_4 dilué).

Difluoro-4,5 diméthyl-2,2 nonène-4 ol-3 (VI(E)) Eb. $99\text{--}104^\circ\text{C}/11$ mmHg. IR: 3370 cm^{-1} . RMN ^1H : 1.0(s, 9H), 2.4(dq, 2H) ($^3J(\text{H-F})$ 23, $^4J(\text{H-F})$ 5), 4.35(dd, H) ($^3J(\text{H-F})$ 28, $^4J(\text{H-F})$ 5). RMN ^{19}F : $-87.7(\text{dtd})$, $-104.0(\text{ddt})$, ($^3J(\text{F-F})$ 126).

Remerciements

Nous remercions le C.N.R.S. pour son aide financière (E.R.A. 825) et la firme PCUK pour la fourniture gracieuse de chlorotrifluoroéthylène.

Bibliographie

- 1 T.V. Talaeva, O.P. Petrii, G.V. Timofeyuk, A.V. Zimin et K.A. Kocheshkov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 154 (1964) 398; Chem. Abstr., 60 (1964) 10571.
- 2 H. Muramatsu, K. Inukai, Y. Iwata et S. Murakami, Bull. Chem. Soc. Jap., 40 (1967) 1284; Chem. Abstr., 68 (1968) 12917.
- 3 B. Modarai, J. Org. Chem., 41 (1976) 1980.
- 4 R. Albadri, P. Moreau et A. Commeyras, Nouv. J. de Chimie, (1981) 581.
- 5 J. Léroy, J. Org. Chem., 46 (1981) 206.
- 6 L.I. Zakharkin et V.N. Lebedev, J. Fluorine Chem., 3 (1973/74) 237.
- 7 A.S. Kende et P. Fludzinski, J. Org. Chem., 48 (1983) 1384.
- 8 D. Seyferth et T. Wada, Inorg. Chem., (1962) 78.
- 9 J. Normant, J.P. Foulon, D. Masure, R. Sauvetre et J. Villieras, Synthesis (1975) 122.
- 10 S. Martin, R. Sauvetre et J. Normant, Tetrahedron Lett., (1982) 4329.
- 11 T.H. Chan et W. Mychajlowskij, Tetrahedron Lett., (1974) 3479
- 12 C. Chuit, R. Sauvetre, D. Masure, M. Baudry, J.F. Normant et J. Villieras, J. Chem. Res. (S), (1977) 104.
- 13 S.C. Watson et J.F. Eastham, J. Organomet. Chem., 9 (1967) 165.