

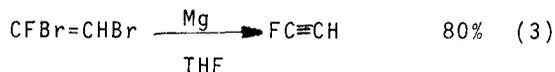
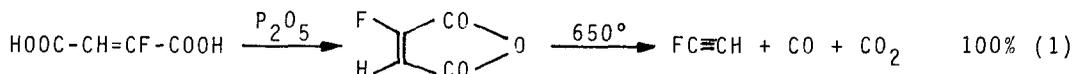
UNE NOUVELLE PREPARATION DU FLUOROACÉTYLENE - SA REACTION AVEC
 LES ORGANOMETALLIQUES. SYNTHÈSE D'ALCYNES ET D'ENYNES DIVERS

R. SAUVÊTRE*, J.F. NORMANT

Laboratoire de Chimie des Organo-Éléments, Université P. et M. Curie
 Tour 44, 4 place Jussieu, 75230 PARIS Cédex 05 France

Abstract $FC\equiv CH$ has been prepared from 1,1-difluoroethylene at low temperature. Its reaction with various organometallics opens a way to acetylenes bearing tertiary alkyl-, vinyl-, aryl- or heteroaryl groups directly α to the unsaturation.

Quatre synthèses de $FC\equiv CH$ sont proposées dans la littérature (1-5). Les deux plus intéressantes nous semblent être celles de Middleton (1) et de Viehe (3).

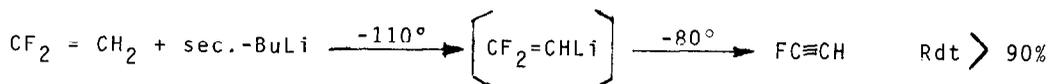


Ces méthodes qui permettent d'obtenir le produit avec un très bon rendement présentent cependant les désavantages suivants :

- nécessité d'opérer en bombe à température très élevée dans le premier cas
- matières premières non commerciales et de préparation laborieuse (8,3)

Nous proposons ici une nouvelle synthèse du fluoroacétylène à partir de $CF_2=CH_2$.

Nous avons montré que ce dernier pouvait être métallé avec un excellent rendement pour donner le difluorovinylolithium (9). Nous rapportons ici que la décomposition in situ de l'organométallique conduit à $FC\equiv CH$ avec un très bon rendement suivant le schéma



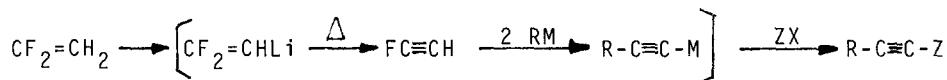
La décomposition de $\text{CF}_2=\text{CHLi}$ est peu exothermique et à la température à laquelle elle se produit, $\text{FC}\equiv\text{CH}$ ne réagit pas avec son précurseur.

Les avantages de notre méthode sont les suivants :

- préparation aisée avec un très bon rendement de la quantité désirée de $\text{FC}\equiv\text{CH}$ stable en solution (la manipulation de $\text{FC}\equiv\text{CH}$ pur est très dangereuse (1)) ;
- les matières premières sont commerciales et peuvent être obtenues en grande quantité (10) ;
- processus rapide permettant d'obtenir dans le même réacteur tous les dérivés décrits dans le tableau.

Quelques propriétés de $\text{FC}\equiv\text{CH}$ ont déjà été mises en évidence (1,3,4,6,7). Nous avons pour notre part entrepris une étude plus générale de la réactivité de $\text{FC}\equiv\text{CH}$ en tant qu'électrophile vis-à-vis de plusieurs types d'organométalliques et amidures.

Cette étude nous permet de proposer une méthode d'accès à des alcynes variés selon le schéma ci-dessous (11).



avec : $\text{RM} = \text{RLi}, \text{RMgCl}, \text{R}_2\text{NLi}$

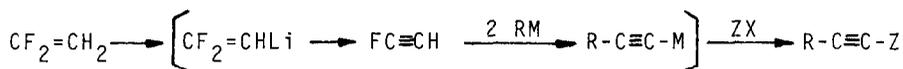
et $\text{ZX} = \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_3-\text{CHO}, \text{Me}_3\text{SiCl}, \text{BuBr}$

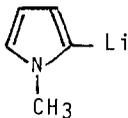
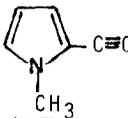
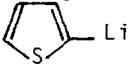
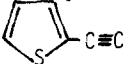
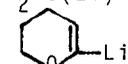
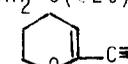
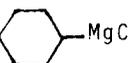
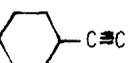
Les résultats sont consignés dans le tableau.

Du point de vue de la réactivité, les organolithiens ramifiés (tert.-BuLi, sec.-BuLi) sont les plus réactifs (en-dessous de -100°). Viennent ensuite les lithiens vinyliques et aromatiques et les organomagnésiens. Les lithiens en α d'un hétéro atome ne réagissent qu'à température plus élevée ($-30^\circ/0^\circ$) et le thiényl-lithium à température ambiante seulement. Notons que les alcynures de lithium ne nous ont donné aucun résultat dans les conditions où nous opérons.

En conclusion, l'emploi du fluoroacetylene, aisément accessible, permet d'introduire le groupe éthyne en tant qu'électrophile. Cette synthèse est particulièrement avantageuse dans les cas suivants :

- dérivés du type 2,3,13, ramifiés en position propargylique, presque inaccessibles par condensation d'un alcynure métallique sur un dérivé halogéné secondaire ou tertiaire (16)
- énynes-1,5 (4) et énynes-1,4 (12) portant une fonction alcool propargylique
- énynes-1,3 à fonction éthyne libre (5) ou bloquée, présentant éventuellement la fonction éther d'énol (9)

Tableau - Réactivité de $FC\equiv CH$ à l'égard de divers organométalliques.

N°	RM	ZX	R-C≡C-Z	Rdt % a	Eb °C/mm
1	$n-C_7H_{15}Li$	H_2O	$n-C_7H_{15}-C\equiv C-H$	85	44/10
2	sec.-BuLi	CH_3-CHO	sec.-Bu-C≡C-CHOH-CH ₃ ^b	65	71-72/10
3	tert.-BuLi	CH_3-CHO	tert.-Bu-C≡C-CHOH-CH ₃ ^b	63	65/13
4	$(CH_3)_2C=CH(CH_2)_2Li$	CH_3-CHO	$(CH_3)_2C=CH(CH_2)_2C\equiv C-CHOH-CH_3^e$	55	61/0.1
5	$CH_2=C(Li)-C_8H_{17}$	H_2O	$CH_2=C(C_8H_{17})-C\equiv C-H^e$	74	85-87/10
6	Ph-Li	H_2O	Ph-C≡C-H ^b	70	35/10
7		H_2O		64	52-53/10
8		H_2O		55	38/9
9	$CH_2=C(Li)-OEt$	Me_3SiCl	$CH_2=C(OEt)-C\equiv C-SiMe_3^e$	55	65-66/10
10		H_2O		75	54/10
11	$CH_2=CH-MgCl$	CH_3-CHO	$CH_2=CH-C\equiv C-CHOH-CH_3^b$	60	60/10
12	$CH_2=CH-CH_2-MgCl$	CH_3-CHO	$CH_2=CH-CH_2-C\equiv C-CHOH-CH_3^b$	58	70-72/10
13		CH_3-CHO		60	57-59/0.1
14	Et_2NLi	BuBr	$Et_2N-C\equiv C-Ru^d$	37	75-77/11

a - rendement en produit isolé calculé par rapport à $CF_2=CH_2$

b - tous ces composés présentent des caractéristiques en accord avec la littérature (12)

c - littérature (13)

d - littérature (14)

e - référence (15)

- composés d'accès très difficile : éthyne-2 méthyl-1 pyrrole (7), ou inconnu : éthyne-2 dihydro-4,5- 6H pyranne (10).

Nous poursuivons activement l'étude de la réactivité d'autres nucléophiles sur ce substrat ainsi que la généralisation de notre méthode de préparation à d'autres types de fluoroalcynes (17).

Nous remercions le C.N.R.S. (ERA 825) pour son aide financière et la firme PCUK pour la fourniture gracieuse de $\text{CF}_2=\text{CH}_2$.

Références et Notes -

1. W.J. MIDDLETON, W.H. SHARKEY, J. Amer. Chem. Soc., 81, 803 (1959)
2. A.Ya. YAKUBOVICH, K.M. SMIRNOV, S.S. DYBOV, Khim. Nauka i Prom., 4, 551 (1959)
3. H.G. VIEHE, E. FRANCHIMONT, Chem. Ber., 95, 319 (1962)
4. R. RIEMSCHEIDER, L. WEIL, K. NOLDE, Monatshefte für Chemie 93, 952 (1962)
5. K.M. SMIRNOV, A.P. TOMILOV, Zh. Vses Khim. Obshchest 19(3), 350 (1974)
6. V. CONCIALINI, G. MODENA, F. TADDEI, Boll.Sci.Fac.Chim.Ind Bologna 21(2-3) 207 (1963)
7. H.G. VIEHE, Chemistry of Acetylenes p. 866, M. Dekker N.Y. (1969)
8. DYATKIN B.L., MOCHALINA E.P., LURÉ E.P., KNUNYANTS I.L., Otkrytiya, Izobret, Prom. Obraztsy, Tovarnye Znaki, 53 (7), 65 (1976), C.A. 84, 135130 (1976)
9. R. SAUVÊTRE, J.F. NORMANT, Tetrahedron Lett., 957 (1981)
10. $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ (P.C.U.K.) ; sec-BuLi (Metallgesellschaft A.G.)
11. A une solution de 0,050 mole de $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ dans 80 cm³ de THF+20 cm³ d'Et₂O refroidie à -110°, on ajoute en 5mn 0,048mole de sec.-BuLi. Après 10mn à -100°, on introduit 0,1mole du dérivé organométallique désiré, puis laisse la température remonter à +20° en contrôlant l'exothermicité de la réaction particulièrement dans le cas des organométalliques très réactifs. On agite encore 1h (sauf pour RMgCl : 2h à 35° et thiényl-lithium : 10h à 20°). Puis on ajoute le réactif ZX (H₃O⁺ à -40° ; CH₃CHO à 0° puis 1h à 20° ; Me₃SiCl à 0° puis 1h à 20° ; BuBr/HMPT à +20° puis 1h à 80°)
12. L. BRANSMAN "Synthesis of acetylenes, allenes and cumulenes" Elsevier NY. 1981
13. WENTRUP C., WINTER H.W., Ang. Chem. 90 (8), 643 (1978)
14. J. FICINI, C. BARBARA, Bull. Soc. Chim. France 2787 (1965)
15. 4 ν : 3320, 2240 cm⁻¹ RMN du ¹H: 1,40(d, 3H); 1,70(2s, 6H); 2,20(m, 3H); 4,45(q, H); 5,15(m, H)
- 5 ν : 3310, 1615 cm⁻¹ RMN: 2,10(t, 2H); 2,65(s, H); 5,15(m, 2H)
- 9 ν : 2160, 1600 cm⁻¹ RMN: 0,20(s, 9H); 1,30(t, 3H); 3,85(q, 2H); 4,60(m, 2H)
- 10 ν : 3290, 2110, 1640 cm⁻¹ RMN: 1,9-2,1(m, 4H); 2,95(s, H); 4,1(m, 2H); 5,35(m, H)
C₇H₈ calc. C: 77,78 H: 7,41 ; tr. C: 77,65 H: 7,39
16. F. BERNADOU, D. MESNARD, L. MIGINIAC, J. Chem. Research (S), 106 (1978)
17. La réaction suivante : $\text{Ph-CF}=\text{CFCl} + t\text{-BuLi} \rightarrow \left[\text{Ph-C}\equiv\text{C-F} \right] \rightarrow \text{Ph-C}\equiv\text{C-t-Bu}$
a été réalisée avec un rendement de 80%

(Received in France 1 July 1982)