

INTRODUCTION STEREOSELECTIVE DU GROUPEMENT TRIFLUOROMETHYLE DANS DES SYSTEMES INSATURES

Frédérique Tellier^a et Raymond Sauvêtre^{b*}

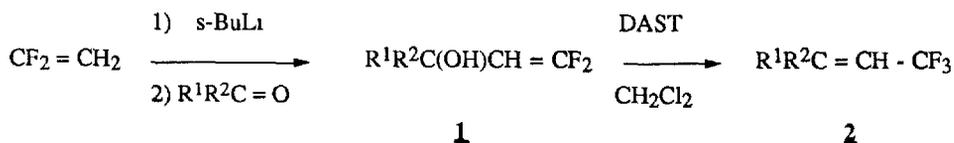
^a INRA, Laboratoire des Médiateurs Chimiques, Domaine de Brouessy
78114 Magny-les-Hameaux (France)

^b CNRS, Laboratoire de Chimie des Organoéléments, Université P et M Curie
4 Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05 (France)

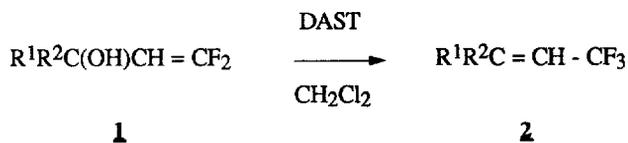
Summary. Treatment of 1,1-difluoro-1-alken-3-ols with diethylaminosulfur trifluoride (DAST) gives (E)-1,1,1-trifluoro-2-alkens with high regio and stereoselectivity

L'introduction du groupement trifluorométhyle dans une molécule organique est un sujet attractif, notamment dans les domaines agricole et pharmaceutique¹⁻³. Les composés qui contiennent ce motif présentent en effet une activité biologique marquée. Dans le cadre de notre étude de la fluoration sélective de sites insaturés, nous nous sommes intéressés ici à la mise en place d'un groupement trifluorométhyle en position vinylique et en particulier dans les systèmes polyinsaturés que l'on rencontre par exemple dans les phéromones.

Le DAST est un réactif qui permet de transformer une fonction alcool en dérivé fluoré⁴. Nous avons utilisé cette propriété avec les alcools allyliques fluorés **1** dont nous avons décrit la préparation⁵.



Par un mécanisme analogue à celui qu'on peut envisager pour des réactions de type voisin, où le nucléophile est un hydrure⁶ ou un halogénure⁷, on obtient très facilement⁸ le dérivé trifluorométhylé **2** avec une excellente régio et stéréosélectivité (en particulier dans les cas où $\text{R}^2 = \text{H}$, on n'obtient qu'un seul isomère), et le rendement global pour les deux étapes du schéma précédent est de 50 à 60%. Les produits obtenus sont relativement stables et peuvent se dégrader par chauffage en fluorures d'acide α -insaturés (IR 1810 cm^{-1}).



R ¹	R ²	$\bar{\mathbf{2}}$	Eb °C/Torr ou F °C	RMN ¹⁹ F δ(ppm)/CFCl ₃
n-C ₆ H ₁₃ -	H	(E)-n-C ₆ H ₁₃ -CH=CH-CF ₃	42/10	-64,6
p-Me-Ph-	H	(E)-p-Me-Ph-CH=CH-CF ₃	F 58 (pentane)	-63,6
-(CH ₂) ₆ -		(CH ₂) ₆ C = CH-CF ₃	52-54/10	-57,6
(E)-n-C ₅ H ₁₁ -CH=CH-	H	(E,E)-n-C ₅ H ₁₁ -(CH=CH) ₂ -CF ₃	66-67/10	-63,7
(E)-Ph-CH=CH-	H	(E,E)-Ph-(CH=CH) ₂ -CF ₃	F 35 (pentane)	-63,4
n-C ₅ H ₁₁ -C≡C-	H	(E)-n-C ₅ H ₁₁ -C≡C-CH=CH-CF ₃	63/10	-65,0

Les auteurs remercient M J-F Normant et C Descoins pour de fructueuses discussions, ainsi que l'INRA et le CNRS pour leur aide financière, et la firme ATOCHEM pour la fourniture de CF₂ = CH₂

Références et notes

- Organofluorine chemicals and their industrial applications
Banks, R E , Ed , Ellis Horwood Ltd Chichester **1979**
- Biochemical aspects of fluorine chemistry
Filler, R , Kobayashi, Y , Ed , Kodansha Ltd Tokyo **1982**
- Urata, H , Fuchikami, T , Tetrahedron Lett , **1991**, 32, 91
- Middleton, W J , J Org Chem, **1975**, 40, 574
- Sauvêtre, R , Normant, J-F , Tetrahedron Lett , **1981**, 22, 957
- Tellier, F , Sauvêtre, R , Normant, J-F , Tetrahedron Lett , **1987**, 28, 3335
- Fujita, M , Hiyama, T , Tetrahedron Lett , **1986**, 27, 3659
- A une solution de 0,015 mol de **1** dans 25 ml de CH₂Cl₂ à -65°C, on ajoute en 5 min 0,05 mol de DAST pur La température remonte ensuite à +20°C , l'agitation est maintenue 1h Après addition de 30 ml d'eau à 0°C, le milieu réactionnel est extrait à l'éther La phase organique est neutralisée (NaHCO₃), lavée (NaCl) et séchée (MgSO₄) Après évaporation du solvant, le brut résiduel est filtré sur une courte colonne de silice (pentane) Après une nouvelle évaporation du solvant, le produit peut être distillé ou recristallisé

(Received in France 12 July 1991)