

SYNTHESE ET REACTIVITE DES PERFLUOROALKYL-3 ALKYLTHIO-3 PROPENOATES D'ETHYLE: THIOPHENES ET β -THIOXOESTERS PERFLUOROALKYLES

A. CHAUVIN, J. GREINER, R. PASTOR et A. CAMBON*

Laboratoire de Chimie Organique du Fluor, UER—IMSP, Parc Valrose, 06034 Nice Cedex, France

(Received in France 29 May 1984)

Résumé—Dans ce mémoire nous avons étudié l'action de thiols sur des composés perfluoroalkylés α,β -insaturés (F-alkyl propynoates d'éthyle 1 et F-alkyl-3 propénoates d'éthyle 2) et la réactivité des synthons obtenus. Les alcènes Z et E, composés d'addition des thiols sur 1, peuvent être identifiés sans ambiguïté par RMN du ^{19}F . L'action du mercaptoacétate d'éthyle sur l'alcyne 1 conduit, en plus des alcènes Z et E normalement attendus, aux F-alkyl-2 hydroxy-4 thiophène-3 carboxylates d'éthyle 7. Les F-alkyl-3 (méthoxycarbonylméthylthio)-3 propénoates d'éthyle Z se cyclisent en milieu basique, donnant naissance aux F-alkyl-5 hydroxy-3 thiophène-2 carboxylates de méthyle 8. Dans les mêmes conditions, les F-alkyl-3 (méthoxycarbonyléthylthio)-3 propénoates d'éthyle Z et E conduisent aux F-alkyl-3 mercapto-3 propénoates d'éthyle: premiers exemples de β -thioxoesters soufrés sur le carbone α de la chaîne perfluoroalkyle.

Abstract—The action of thiols with perfluoroalkylated α,β -unsaturated compounds (ethyl 3-F-alkyl propynoates 1 and ethyl 3-F-alkyl propenoates 2) was investigated and the reactivity of the adducts reported. The mono-adducts Z and E formed by the action of thiols with 1 were unambiguously identified by ^{19}F -NMR. In addition to the expected alkenes Z and E, the reaction of 1 with ethyl mercaptoacetate led to ethyl 2-F-alkyl-4-hydroxy-3-thiophenecarboxylate 7. The cyclisation of ethyl 3-F-alkyl-3-(methoxycarbonylmethylthio)propenoate Z in basic medium afforded methyl 5-F-alkyl-3-hydroxy-2-thiophenecarboxylate 8, whereas in similar conditions ethyl 3-F-alkyl-3-(methoxycarbonyléthylthio)propenoate led to ethyl 3-F-alkyl-3-mercaptopropenoate as a first example of β -thioesters bearing a sulfur atom on the α -carbon of the perfluoroalkylated chain.

INTRODUCTION

Dans un travail précédent, nous décrivions la préparation des F-alkyl-2 hydroxy-4 quinoléines obtenues par cyclisation des produits d'addition de l'aniline sur les F-alkynyl-2 esters.¹ Cette stratégie de synthèse s'avérant très fructueuse pour préparer des hétérocycles avec une chaîne F-alkyle en position bien définie, nous avons été incités à poursuivre dans cette voie avec d'autres agents nucléophiles. Nous avons ainsi testé l'action des thiols vis-à-vis des esters perfluorés α,β -insaturés et étudié la réactivité des

synthons obtenus. Cette approche nous a permis d'accéder à des thiophènes F-alkylés, dont peu d'exemples sont connus à ce jour²⁻⁹ et à des β -thioxo esters inconnus en série fluorée. Les différents résultats sont présentés dans le Schéma 1.

RESULTATS ET DISCUSSION

1. Produits d'addition

Afin de pouvoir comparer le comportement des divers thiols vis-à-vis des F-alkynyl-2 esters 1a-c,

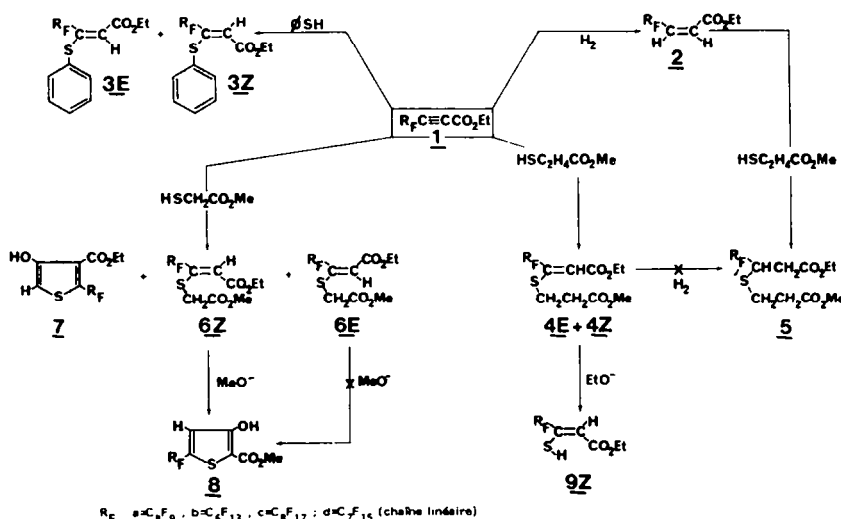


Schéma 1.

toutes les réactions d'addition ont été réalisées dans des conditions expérimentales aussi voisines que possible : en milieu éther éthylique, à des concentrations voisines et à température ambiante.

La présence d'un catalyseur basique tel que le Triton B (hydroxyde de *N*-benzyltriméthylammonium) est indispensable ; en son absence, aucun produit nouveau n'est décelable et ce malgré des temps de réaction beaucoup plus longs au reflux du solvant.

L'addition du mercapto-3 propénoate de méthyle sur les F-alkyl-3 propénoates d'éthyle de configuration *Z*, 2b-d, (obtention de 5),[†] s'opère dans les mêmes conditions et nécessite elle aussi la présence du catalyseur. Ces alcènes s'obtiennent par hydrogénation catalytique des alcynes 1b-d. Ce sont à notre connaissance les premiers F-alkényl-2 esters de structure *Z* décrits, leurs isomères *E* ayant déjà été préparés.^{10,11}

Les caractéristiques physiques des divers adduits sont rassemblées dans les Tableaux 1 et 2.

La réaction d'addition est régiosélective. Pour tous les mono-adduits obtenus 3 à 6, l'agent nucléophile se fixe sur le carbone porteur de la chaîne perfluoroalkyle. La stéréosélectivité de la réaction est, quant à elle, fonction de l'agent nucléophile. Toutefois, l'isomère *Z* (résultant d'une trans addition) est toujours majoritaire dans le mélange réactionnel. Le rapport *Z/E* des stéréoisomères est : 95/5 pour 3, 77/23 pour 4 et 53/29 pour 6 (accompagné d'un composé thiophénique 7 : 18%).

Si la réaction d'addition nucléophile de thiols sur les alcynes est connue pour être une réaction de *trans* addition,¹²⁻¹⁴ cela est loin d'être une règle générale pour les acétyléniques activés par un groupement carbonyle (COR, CO₂R, CONH₂).¹⁵⁻¹⁷ Dans ce cas, le produit résultant d'une cis-addition est favorisé et ce, surtout, lorsque la réaction est menée en milieu aprotique^{15,16} (conditions expérimentales qui sont les nôtres). On constate donc que la présence de la chaîne F-alkyle influe sur le mécanisme de cette addition en favorisant la formation de l'isomère *Z* résultat d'une trans addition et ce quelle que soit la nature du thiol.

Dans le cas de l'addition du mercaptoacétate de méthyle sur 1, outre les produits d'addition 6E et 6Z, nous avons isolé et identifié un composé thiophénique 7 : le F-alkyl-2 hydroxy-4 thiophène-3 carboxylate d'éthyle. Ce composé cyclisé provient, comme cela a été montré en chimie hydrocarbonée,¹⁶ de l'attaque intramoléculaire de l'intermédiaire anionique sur le carbone de la fonction ester méthylique (Schéma 2).

2. Réactivité des intermédiaires

a. Préparation des thiophènes 8. En milieu méthanolique et en présence de méthylate de sodium,

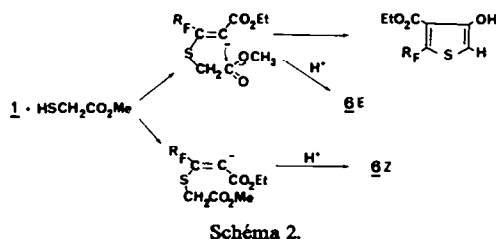
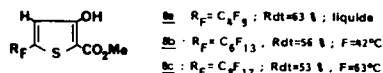


Schéma 2.

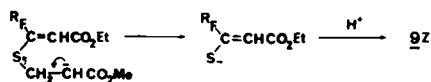
[†] L'adduit 5 n'a pu être obtenu par hydrogénation de 4 (Pd 10% sur charbon sous pression d'hydrogène).

seuls les F-alkyl-3 (méthoxycarbonylméthylthio)-3 propénoates d'éthyle 6 *Z* se cyclisent en F-alkyl-5 hydroxy-3 thiophène-2 carboxylates de méthyle 8.

L'isomère 6 *E*, dans les mêmes conditions, est récupéré intact.

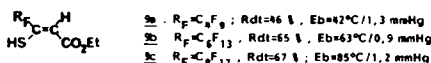


b. Préparation des F-alkyl-3 mercapto-3 propénoates d'éthyle. Ayant l'intention de préparer des F-alkyl-2 thiopyranes, nous avons soumis les F-alkyl-3 (méthoxycarbonyl-2 éthylthio)-3 propénoates d'éthyle 4 *Z* et *E* à une condensation de type Dieckmann (conditions analogues à celles utilisées lors de la préparation des thiophènes 8). Dans ces conditions, aucun produit de cyclisation n'a été obtenu ; par contre, nous isolons les β-thioesters 9. Le carbanion intermédiaire évolue préférentiellement vers l'élimination.



Ce résultat est très intéressant. En série hydrocarbonée, une seule réaction de ce type est décrite : préparation du mercapto-3 acrylate de méthyle (éthyle) à partir de (mercapto-2 tétrahydropyranyl)-3 propénoate de méthyle (éthyle).¹⁸ En série fluorée, seules sont mentionnées des β-thiooxétones.¹⁹⁻²¹ Elles sont préparées à partir de dicétones-1,3 dissymétriques (R_FCOCH₂COR) par action de H₂S ; l'atome de soufre se substitue à l'atome d'oxygène le plus éloigné du groupement perfluoroalkylé.²²⁻²⁴

L'intérêt manifeste de cette méthode de préparation originale de ces thioesters nous a conduits à une recherche d'optimisation de la réaction. Les meilleurs résultats sont obtenus après 2 hr de contact à 0°.



PARTIE EXPERIMENTALE ET IDENTIFICATION

Appareillage

Les points de fusion ont été déterminés sur un appareil Buchi-Tottoli et sont donnés non corrigés. Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Leitz-Wetzlar III G (solvant CCl₄). Les spectres RMN (solvant CDCl₃) ont été enregistrés sur un appareil Bruker WH 90 à 90 MHz pour le proton (référence interne TMS) et à 84,67 MHz pour le fluor (référence interne CCl₃F). Tous les produits préparés ont des analyses en accord avec la théorie. Les spectres de masse ont été réalisés sur un spectromètre R.10.10 après couplage chromatographie en phase vapeur (colonne capillaire Carbowax 20 M). Les pourcentages relatifs *E*, *Z* ont été déterminés par CPV (Girdel 3000 à ionisation de flamme ; colonne SE30 et Carbowax 20 M).

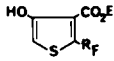
Préparation des alcynes

Les alcynes 1a-c sont préparés selon la méthode mise au point au Laboratoire ;¹ l'alcyne 1d est synthétisé suivant le procédé de Huang *et al.*²⁵

Préparation des alcènes 2b-d de structure *Z*

Dans un autoclave de 500 ml, on place 0,3 g de Pd-CaCO₃, 5% (catalyseur de Lindlar et Dubuis²⁶ et 0,02 mole de F-

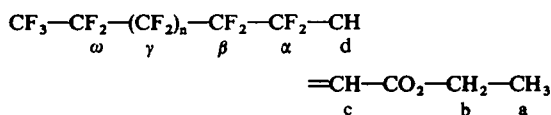
Tableau 1. Caractéristiques physiques des adduits obtenus par action des thiols sur 1a-c

R	$\begin{matrix} R_F \\ RS \end{matrix} C \equiv CH CO_2 Et$							Eb (°/mm Hg) ou F(°)	Rdt global
	R _F	No.	Z	E	No.	% rel.	F(°)		
Ph	C ₄ F ₉	3a	95	5				94/0,5	80 (e) ^a
	C ₆ F ₁₃	3b	95	5				108/0,7	80 (e) ^a
	C ₈ F ₁₇	3c	95	5				(38) ^b	90 (e) ^a
C ₂ H ₄ CO ₂ Me (f) ^a	C ₄ F ₉	4a	76	24				113/0,5	46
	C ₆ F ₁₃	4b	78	22				123/0,55	66
	C ₈ F ₁₇	4c	77	23				143/1,2	57
CH ₂ CO ₂ Me (g) ^a	C ₄ F ₉	6a	53	30	7a	17	51	106/0,5 (h) ^a	68
	C ₆ F ₁₃	6b	52	29	7b	19	52	102/1 (h) ^a	64
	C ₈ F ₁₇	6c	55	27	7c	18	57	122/0,7 (h) ^a	60

^a e, l'isomère Z est récupéré pur; f, caractéristique de 4 (Z + E); g, 6 Z, 6 E et 7 sont séparés par chromatographie liquide (silice, éluant CCl₄:CH₂Cl₂ 1); h, ébullition du mélange 6 + 7.

^b Recristallisation benzène.

alkynyl-2 esters dans 40 cm³ d'éthanol absolu (aucune réaction n'est détectée en milieu EtOAc ou éther de pétrole). L'appareillage est purgé à l'azote puis à l'hydrogène. La pression finale d'hydrogène dans l'autoclave est fixée à 7 atm. L'autoclave est agité durant 24 hr à température ambiante. Le mélange réactionnel est filtré et le solvant chassé sous pression réduite. Le résidu est ensuite distillé.



2b (R_F = C₆F₁₃): R = 80%; Eb = 75°/1,5 mm Hg. ¹H: δa = 1,31 (3, t, J = 7 Hz); δb = 4,26 (2, q, J = 7 Hz); δc = 6,45 (1, dt, ³J_{HH} = 12,8 Hz, ⁴J_{HF} = 2 Hz); δd = 5,9 (1, q large, ³J_{HH} = 12,8 Hz, ³J_{HF} = 13 Hz). ¹⁹F: δCF₃ = -81,2; δα = -110,1; δβ = 122,2; δγ(4F) = -123,3; δω = -126,6.

2d (R_F = C₇F₁₅): R = 85%; Eb = 91°/1,5 mm Hg. ¹H: δa = 1,31 (3, t, J = 7 Hz); δb = 4,27 (2, q, J = 7 Hz); δc = 6,45 (1, dt, ³J_{HH} = 12,9 Hz, ⁴J_{HF} = 2 Hz); δd = 5,9 (1, q large, ³J_{HH} = 12,9 Hz, ³J_{HF} = 13 Hz). ¹⁹F: δCF₃ = -81,4; δα = -110,2; δβ = -122,0; δγ(6F) = -122,1 à -123,5; δω = -126,6.

2c (R_F = C₈F₁₇): R = 80%; Eb = 96°/0,8 mm Hg. ¹H: δa = 1,31 (3, t, J = 7 Hz); δb = 4,28 (2, q, J = 7 Hz); δc = 6,46 (1, dt, ³J_{HH} = 12,9, ⁴J_{HF} = 2,2 Hz); δd = 5,9 (1, q large, ³J_{HH} = 12,9 Hz, ³J_{HF} = 13 Hz). ¹⁹F: δCF₃ = -81,4; δα = -110,3; δβ = -121,7; δγ(8F) = -122,3 à -123,9; δω = -126,7.

Préparation des composés 3 à 7

Ces composés sont préparés selon un mode opératoire identique. A une quantité donnée (10 à 40 mM) de F-alkynyl-2-oate d'éthyle 1 (ou de dihydriyl-2,3 F-alcényl-2-oate d'éthyle 2 Z) dissous dans l'éther anhydre, on additionne l'agent nucléophile (10% en excès). Après addition de quelques gouttes de Triton B, le mélange réactionnel est agité à température ambiante (1 hr pour 3, 6 hr pour 4, 3 hr pour 5 et 2 hr pour 6 + 7). La phase étherée est ensuite lavée puis séchée sur Na₂SO₄ et le solvant est chassé. Le mélange brut est distillé ou recristallisé (Tableau 1).

Identification

Position de la chaîne F-alkyle. Cette position est déterminée sur la base des spectres RMN ¹H (Tableaux 2 et 3). Le proton

† Ce phénomène s'observe, à un degré moindre, pour les groupements CF₂β (cf Tableau 3, composés 4 et 6).

éthylénique (3, 4 et 6) résonne sous forme de singulet (largeur à mi-hauteur 0,8–1,5 Hz). L'absence de multiplicité implique qu'il n'est pas géminé avec la chaîne F-alkyle. En effet, dans un enchaînement —CF₂—CH=, la constante de couplage géminée ³J(H-F) serait de 10–13 Hz.^{27–29} Pour l'adduit 5, le spectre ¹H répond à un enchaînement R_F(RS)CH—.

Différenciation des structures Z et E pour 3, 4 et 6. L'étude du spectre RMN ¹H du mélange brut 3 (Z et E) sert de base à l'identification des stéréoisomères Z et E. En effet, pour les F-alkyl-3 phénylthio-3 propénoates d'éthyle 3 (Z et E), deux singulets apparaissent dans la région des protons éthyléniques: 6,8 ppm (composé majoritaire) et 5,7 ppm dans le rapport relatif 95/5 (cf Tableau 3). Le signal éthylénique le plus blindé (5,7 ppm) est attribuable à l'isomère de configuration E: dans une telle géométrie, le proton éthylénique entre dans le cône d'anisotropie du noyau benzénique du groupement phénylthio en cis par rapport à lui.^{14,15,17} Ainsi l'isomère majoritaire du mélange est Z. Par ailleurs, en RMN ¹⁹F, on observe que les groupements CF₂ en α de la double liaison sont nettement sensibles à leur environnement. Dans l'isomère E, ces signaux sont déplacés vers les champs faibles, ce qui est lié à la proximité des groupements F-alkyle et éthoxycarbonyl. Cette différence de déplacement chimique [Δ(E-Z) ≅ 2,4 ppm], ainsi mise en évidence constitue un critère d'identification dont l'application à tous les composés préparés permet de caractériser les configurations Z et E sans aucune ambiguïté (cf Tableau 3). On peut alors constater que le remplacement du groupement phénylthio par —C₂H₄CO₂Me (composés 4) ou CH₂CO₂Me (composés 6) affecte essentiellement le déplacement chimique du proton éthylénique en cis (isomère E): disparition de l'effet blindant et glissement vers les champs faibles. Le déplacement chimique du proton éthylénique dans l'isomère Z est peu sensible à ce changement.

Identification du thiophène 7. L'analyse des différents spectres IR, RMN ¹H et ¹⁹F et masse, jointe à l'analyse élémentaire, nous a permis de confirmer cette structure.

En IR, 7 présente les vibrations ν(OH) à 3215 cm⁻¹ (large), ν(CO) à 1680 cm⁻¹ (fine, intense). Ces deux bandes apparaissent à des fréquences faibles et sont insensibles à l'effet de dilution; elles sont liées par une liaison hydrogène intramoléculaire^{30,31} et sont donc placées sur deux carbones adjacents. Les vibrations du cycle thiophénique apparaissent à 1560 et 1440 cm⁻¹,³² et les vibrations ν(C-F) caractéristiques entre 1100–1250 cm⁻¹.

La RMN du fluor (Tableau 4) confirme la présence et la nature de la chaîne F-alkyle (δCF_{2α} ≈ -98 ppm par rapport au CCl₃F en référence interne).

La RMN ¹H confirme la présence du groupement

Tableau 2. Caractéristiques physiques et RMN de ^1H et ^{19}F

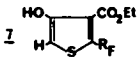
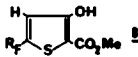
$ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \parallel \quad \\ \text{CH}_3\text{---CH}_2\text{O---C---CH}_2\text{---C} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3\text{O---C---C}_2\text{H}_4\text{---S} \\ \quad \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CF}_2\text{---CF}_2\text{---(CF}_2\text{)}_n\text{---CF}_2\text{---CF}_3 \end{array} $												
R_F	No.	Rdt	Eb ^a	(t) ^b	(q) ^b	(s)	(m)	(m)	α^c	β	γ	ω
C_6F_{13}	5b	52	105/1,2	1,29	4,25	3,70	2,4 à 3,1	3,8	-110,3	-119,7	-122,4	126,7
									-113,8		à (4F) -123,2	
C_7F_{15}	5d	68	129/2,2	1,30	4,22	3,70	2,4 à 3,1	3,8	-110,3	-119,6	-122,2	-126,7
									-113,9		à (6F) -123,2	
C_8F_{17}	5c	62	125/1	1,30	4,22	3,70	2,4 à 3,1	3,8	-110,2	-119,7	-122,3	-126,7
									-113,9		à (8F) -123,2	

^a Les points d'ébullition sont donnés en °/mm Hg.^b $^3J_{(\text{H-H})} = 7 \text{ Hz}$.^c Les deux fluors α ne sont pas équivalents et résonnent sous forme de signaux complexes de type AB avec $^2J_{(\text{F-F})} = 280 \text{ Hz}$.Tableau 3. Caractéristiques RMN ^1H et ^{19}F pour les adduits 3, 4 et 6

		$ \begin{array}{c} \text{RS} \\ \diagup \\ \text{CF}_3\text{---CF}_2\text{---(CF}_2\text{)}_n\text{---CF}_2\text{---CF}_2\text{---C=CH---CO}_2\text{CH}_2\text{---CH}_3 \end{array} $										
No.		ω	γ	β	α	(a) ^b	(b) ^b					
Ph	3a	Z	-80,2	-124,3	—	-119,9	-106,4	2,5	6,80	1,12	4,08	1,16
		E ^a					-103,9		5,72			
	3b	Z	-80,3	-124,8	-121,4 à -120,5	-118,8	-106,2	2,4	6,83	1,12	4,12	1,20
		E ^a					-103,8		5,71			
	3c	Z	-81,4	-126,7	-123,3 à -122,3	-120,9	-107,9	2,4	6,83	1,10	4,08	1,20
		E ^a					-105,5		5,73			
-C ₂ H ₄ CO ₂ Me	4a	Z	-81,4	-126,0	—	-121,4	-108,4	3,2	6,75	0,55	4,30	1,34
		E	-81,2	-125,6	—	-119,3	-105,2		6,20			
	4b	Z	-81,3	-126,4	-123,1 à -121,9	-120,7	-108,3	3,2	6,74	0,52	4,29	1,34
		E	-81,2	-126,3	-123,0 à -122,1	-118,6	-105,1		6,22			
	4c	Z	-81,3	-126,7	-123,2 à -122,2	-120,6	-107,1	2	6,74	0,55	4,29	1,34
		E	-81,3	-126,6	-123,2 à -122,2	-118,7	-105,1		6,19			
-CH ₂ CO ₂ Me	6a	Z	-81,5	-126,1	—	-121,7	-108,5	3,4	6,79	0,35	4,30	1,34
		E	-81,2	-126,2	—	-119,4	-105,1		6,44			
	6b	Z	-81,4	-126,0	-122,5 à -121,6	-121,5	-108,4	3,3	6,80	0,36	4,30	1,34
		E	-81,3	-126,0	-122,3 à -121,5	-119,1	-105,1		6,44			
	6c	Z	-81,4	-126,1	-122,9 à -121,5	-121,4	-108,4	3,4	6,77	0,35	4,30	1,35
		E	-81,4	-126,0	-122,8 à -121,5	-119,1	-105,0		6,42			

^a Caractéristiques déterminées sur le spectre du produit brut.^b Différence absolue des déplacements chimiques $\Delta(Z-E)$: (a) pour le groupement CF₂ α et (b) pour le proton éthylénique.

Tableau 4. Caractéristiques RMN ^1H et ^{19}F des thiophènes

										
R_F	No.	H^a	HO^a	CH_3^b ou CH_3O^a	CH_2O^c	CF_2 α	CF_2 β	$(\text{CF}_2)_n$ γ	CF_2 ω	CF_3
C_4F_9	7a	6,74	9,64	1,38	4,43	-98,3	-119,9	—	-126,5	-81,5
C_6F_{13}	7b	6,74	9,64	1,38	4,43	-98,1	-118,8	-122,3 à -123,3	-126,6	-81,2
C_8F_{17}	7c	6,74	9,67	1,38	4,43	-98,1	-118,8	-122,3	-126,7	-81,3
C_4F_9	8a	7,08	9,54	3,94	—	-104,7	-123,1	—	-126,2	-81,5
C_6F_{13}	8b	7,09	9,48	3,94	—	-104,5	-122,1	-122,1 à 123,2	-126,6	-81,3
C_8F_{17}	8c	7,08	9,54	3,95	—	-104,5	-122,3	-122,3 à -123,2	-126,5	-81,4

^a Singulet; ^b triplet; ^c quadruplet ($J = 7 \text{ Hz}$).

hydroxyle ($\delta = 9,7 \text{ ppm}$, signal large): selon les résultats connus pour ce type de composés,^{33,34} un tel déplacement implique un hydroxyle fixé sur le sommet β du thiophène. Elle révèle également la présence du groupement éthoxy de la fonction ester et un proton aromatique ($\delta = 6,7 \text{ ppm}$, singulet). Ce dernier est porté par le carbone en α de l'atome de soufre.

Cette assertion est confirmée par spectrométrie de masse: le pic de base de 7a-c est l'ion m/e 45.

D'après les travaux effectués sur des thiophènes trisubstitués dont un groupement CO_2Et , le fragment m/e 45 est attribué à l'ion thioformyle $\text{HC}\equiv\text{S}^+$, ce qui souligne la présence d'un hydrogène α .³⁵ Pour confirmer ce fait et éviter la pollution de l'ion m/e 45 par le fragment EtO^+ , nous avons effectué le spectre de masse du composé 7b transestérifié ($\text{CO}_2\text{Et} \rightarrow \text{CO}_2\text{Me}$; traitement de 7b par MeONa dans le méthanol à chaud). L'ion m/e 45 reste pic de base.

Spectres de masse (impact électronique) des thiophènes 7a-c: nous ne mentionnons que les fragments dont l'intensité est supérieure à 10%- m/e (intensité relative).

7a ($R_F = \text{C}_4\text{F}_9$): M^+ 390 (21); 345 (13); 344 (62); 69 (16); 45 (100).

7b ($R_F = \text{C}_6\text{F}_{13}$): M^+ 490 (9); 445 (40); 444 (80); 175 (10); 147 (18); 119 (10); 69 (26); 45 (100).

7c ($R_F = \text{C}_8\text{F}_{17}$): M^+ 590 (28); 545 (28); 544 (93); 525 (19); 206 (12); 175 (86); 147 (61); 119 (12); 75 (12); 73 (21); 69 (85); 45 (100).

Synthèse des F-alkyl-5 hydroxy-3 thiophène-2 carboxylates de méthyle 8

Sous atmosphère d'azote, 5 mM de sodium sont placées dans 10 cm^3 de méthanol absolu. On ajoute à température ambiante 5 mM de 6Z diluées dans 15 cm^3 de méthanol. Après 4 hr de reflux, de l'eau saturée en NaCl est additionnée. La phase aqueuse est extraite au CCl_4 . Après séchage avec Na_2SO_4 , le produit brut est purifié par chromatographie en phase liquide: silice, éluant $\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 3:1.

Identification

En IR, les thiophènes 8 présentent les mêmes vibrations caractéristiques que 7: $\nu(\text{OH})$ large à 3290 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ fine et intense à 1660 cm^{-1} et vibrations du cycle thiophénique 1550 et 1440 cm^{-1} .

La RMN ^1H présente (Tableau 4): singulet élargi à 9,5 ppm, proton phénolique sur le sommet β ; singulet à 7,1 ppm, proton aromatique en β ; singulet à 3,9 ppm (intensité relative 3) méthoxyester.

En spectrométrie de masse, le pic m/e 45 est de faible intensité ($\sim 10\%$ du pic de base); le proton aromatique n'est donc pas fixé sur le sommet α .

En RMN ^{19}F , il y a un fort blindage (environ 6,4 ppm) des CF_2 α de 8 par comparaison avec ceux de 7. Ceci traduit la perte de l'effet déblindant donc de la proximité du groupement ester dans les thiophènes 8. Ce phénomène reste d'ailleurs également important pour les $\text{CF}_2\beta$.

Spectres de masse (impact électronique) des thiophènes 8a-c.

8a ($R_F = \text{C}_4\text{F}_9$): M^+ 376 (39); 346 (11); 345 (40); 344 (100); 288 (10); 147 (10); 69 (36).

8b ($R_F = \text{C}_6\text{F}_{13}$): M^+ 476 (29); 475 (16); 446 (12); 445 (47); 444 (100); 443 (30); 69 (52).

8c ($R_F = \text{C}_8\text{F}_{17}$): M^+ 576 (25); 575 (14); 546 (17); 545 (59); 544 (100); 543 (44); 69 (14).

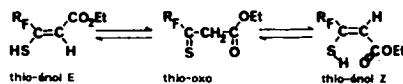
(Remarquons que le rapprochement et la comparaison des diverses données spectrales de 7 et 8 confirment, si besoin était, la localisation des divers substituants sur les cycles thiophéniques.)

Synthèse des F-alkyl-3 mercapto-3 propénoates d'éthyle 9

Sous atmosphère d'azote, 5 mM de sodium sont placées dans 10 cm^3 d'éthanol absolu. Le mélange réactionnel est ramené à 0° et on additionne 5 mM de 4 (Z + E) dans 15 cm^3 d'éthanol. Après 2 hr à 0° , de l'eau est ajoutée et la solution est lavée une fois au CCl_4 . La phase aqueuse est ensuite acidifiée (pH 2) et est extraite par trois fois au CCl_4 . Ces trois extraits rassemblés sont séchés sur Na_2SO_4 puis évaporés. Après distillation du produit brut, le β -thioester est conservé à 0° à l'abri de la lumière.

Identification

Les β -thioesters 9 sont caractérisés en IR par les vibrations $\nu(\text{C}=\text{O})$ à 1675 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{C})$ à 1590 cm^{-1} et $\nu(\text{S}-\text{H})$ à 2410 cm^{-1} . Ces faits sont en faveur de l'existence en solution d'une forme thioénol.



La RMN ^1H (Tableau 5) confirme cette hypothèse et montre de plus que la forme thioénol est unique et de structure Z. Ceci n'est pas étonnant: la forme thiooxo est rarement observée, si ce n'est à l'état de trace,³⁶⁻³⁸ et la forme thioénol privilégiée est toujours la forme Z.³⁹⁻⁴¹

Outre la présence du groupement éthoxy, deux signaux sont présents, l'un à 6,35 ppm (int. rel. 1; singulet), le second à 7,07 ppm (int. rel. 1; triplet $J = 4 \text{ Hz}$ de triplet $J = 1,2 \text{ Hz}$). Cette multiplicité résulte d'un couplage 3J et 4J entre le proton thiolique et les CF_2 α et β de la chaîne perfluoroalkylée. Le déplacement chimique de ce proton est en accord avec une configuration thioénolique Z. En effet, le déplacement chimique d'un tel proton dépend essentiellement de la configuration de la double liaison carbone-carbone: l'analyse de la littérature montre que son déplacement chimique est supérieur à 6,5 ppm pour une configuration Z et inférieur à 4,5 ppm pour une configuration E.⁴²⁻⁴⁴

Tableau 5. Caractéristiques RMN ^1H et ^{19}F des β thioxoesters
$$\text{R}_\text{F}-\text{C}(\text{HS})=\text{C}(\text{H})-\text{CO}_2\text{Et}$$

$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}=\overset{\text{SH}}{\text{C}}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-(\text{CF}_2)_n-\text{CF}_2-\text{CF}_3$										
R_F	No.	(e) ^a	(f) ^a	(g) ^a	(h) ^a	α	β	γ	ω	
C_4F_9	9a	1,33	4,27	6,37	7,07	-111,5	-122,4	—	-126,2	-81,6
C_6F_{13}	9b	1,35	4,25	6,33	7,07	-111,3	-121,6	-121,6	-126,7	-81,4
C_8F_{17}	9c	1,33	4,27	6,37	7,10	-111,2	-121,6	-123,3 -122,1	-126,5	-81,3

^ae, triplet; f, quadruplet $^3J = 7$ Hz; g, singulet, largeur à mi-hauteur 2,3 Hz; h, triplet $^3J_{\text{H-F}} = 4$ Hz de triplet 1,2 Hz.

REFERENCES

- ¹J. Froissard, J. Greiner, R. Pastor et A. Cambon, *J. Fluor. Chem.* **17**, 249 (1981).
- ²W. A. Stower et A. N. Sachanen, Brevet U.S. 2.515.139 (1950).
- ³C. G. Krespan, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3434 (1961).
- ⁴C. G. Krespan et B. C. McKusick, *Ibid.* **83**, 3438 (1961).
- ⁵H. Ulrich, E. Kober, R. Ratz, H. Schroeder et C. Grundmann, *J. Org. Chem.* **27**, 2593 (1962).
- ⁶O. P. Strausz, J. Font, E. L. Dedio, P. Kebarle et H. E. Gunning, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4805 (1967).
- ⁷V. C. R. McLoughlin et J. Thrower, *Tetrahedron* **25**, 5921 (1969).
- ⁸A. B. Cowell et C. Tamborski, *J. Fluor. Chem.* **17**, 345 (1981).
- ⁹T. Umemoto, Y. Kuriu et H. Shuyama, *Chem. Lett.* 1663 (1981).
- ¹⁰H. M. Walborsky et M. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 3241 (1953).
- ¹¹E. T. McBee, M. J. Keogh, R. P. Levek et E. P. Wesseler, *J. Org. Chem.* **38**, 632 (1973).
- ¹²W. E. Truce, J. A. Simms et M. M. Boudakian, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 695 (1956).
- ¹³W. E. Truce, H. G. Klein et R. B. Kruse, *Ibid.* **83**, 4636 (1961).
- ¹⁴F. Theron et R. Vessiere, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2994 (1968).
- ¹⁵P. D. Halphen et T. C. Owen, *J. Org. Chem.* **38**, 3507 (1973).
- ¹⁶F. Bohlmann et E. Bresinsky, *Chem. Ber.* **97**, 2109 (1964).
- ¹⁷W. E. Truce et G. J. W. Tichenor, *J. Org. Chem.* **37**, 2391 (1972).
- ¹⁸M. G. Missakian, R. Ketcham et A. R. Martin, *J. Org. Chem.* **39**, 2010 (1974).
- ¹⁹R. K. Y. Ho, S. E. Livingstone et T. N. Lockyer, *Aust. J. Chem.* **19**, 1179 (1966).
- ²⁰R. K. Y. Ho, S. E. Livingstone et T. N. Lockyer, *Ibid.* **21**, 103 (1968).
- ²¹M. Das et S. E. Livingstone, *Ibid.* **27**, 749 (1974).
- ²²R. K. Y. Ho et S. E. Livingstone, *Ibid.* **21**, 1781 (1968).
- ²³S. H. H. Chaston, S. E. Livingstone, T. N. Lockyer, V. A. Pickles et J. S. Shannon, *Ibid.* **18**, 673 (1965).
- ²⁴M. Das, *Inorg. Chim. Acta* **48**, 33 (1981).
- ²⁵Y. Z. Huang, Y. C. Shen, Y. X. Xin, Q. Wang et W. Wu, *Scientia Sinica B* **25**, 21 (1982).
- ²⁶H. Lindlar et R. Dubuis, *Org. Synth. Coll. Vol.* **V**, 880 (1973).
- ²⁷J. W. Emsley, J. Feeney et L. H. Sutcliffe, *High Resolution NMR Spectroscopy*, Vol. 2, Pergamon, Oxford (1966).
- ²⁸W. R. Cullen et M. C. Walman, *Can. J. Chem.* **47**, 3093 (1969).
- ²⁹A. E. Pedler, R. C. Smith et J. C. Tatlow, *J. Fluor. Chem.* **1**, 337 (1971).
- ³⁰R. R. Hampton et J. E. Newell, *Anal. Chem.* **21**, 914 (1949).
- ³¹R. S. Rasmussen et R. R. Brattain, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 1073 (1949).
- ³²A. R. Katritzky, *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*, Vol. 4, Academic, New York (1971).
- ³³H. J. Jakobsen et S. O. Lawesson, *Tetrahedron* **23**, 871 (1967).
- ³⁴P. A. Rossy, W. Hoffmann et N. Muller, *J. Org. Chem.* **45**, 617 (1980).
- ³⁵R. Grigg, H. J. Jakobsen, S. O. Lawesson, M. V. Sargent, G. Schroll et D. H. Williams, *J. Chem. Soc. (B)* 331 (1966).
- ³⁶M. Dagonneau, D. Paquer et J. Vialle, *Compt. Rend. C* **274**, 77 (1972).
- ³⁷F. Duus et J. W. Anthonsen, *Acta Chem. Scand.* **31B**, 40 (1977).
- ³⁸F. Fabian, *Tetrahedron* **29**, 2449 (1973).
- ³⁹F. Duus, E. B. Pedersen et S. O. Lawesson, *Ibid.* **25**, 5703 (1969).
- ⁴⁰L. Carlsen et F. Duus, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 281 (1978).
- ⁴¹D. Paquer et S. Smadja, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **95**, 172 (1976).
- ⁴²F. Duus, *Tetrahedron* **28**, 5923 (1972) et **30**, 3753 (1974).
- ⁴³L. Dalgaard et S. O. Lawesson, *Ibid.* **28**, 2051 (1972).
- ⁴⁴Y. Shvo et I. Belsky, *Ibid.* **25**, 4649 (1969).