

# Addition d'iodoperfluoroalcanes $R_F I$ ( $C_n F_{2n+1}$ , $n = 4, 6, 8$ ) au 2-méthyl-3-butyn-2-ol catalysée par le zinc dans différents solvants. Application à la synthèse de l'acétylénique à chaîne perfluorée

B. Abou-Ghazaleh, Ph. Laurent, H. Blancou\* et A. Commeyras

Laboratoire de Chimie organique, URA-CNRS no 1097, Université de Montpellier II, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier-Cedex 5 (France)

(Reçu le 13 avril 1993; accepté le 24 août 1993)

## Abstract

The addition of perfluoroalkyl iodides ( $R_F I$ ) to 2-methyl-3-butyn-2-ol activated by suspended zinc dust has been studied in different solvents and found to lead readily to perfluoroalkene iodides. The latter when treated with a base gave a perfluoroalkyne,  $R_F C \equiv CH$ .

## Résumé

L'addition de l'iodoperfluoroalcane ( $R_F I$ ) au 2-méthyl-3-butyn-2-ol catalysée par le zinc dans différents solvants a été étudiée. cette réaction conduit aisément à une oléfine iodée qui, traitée en milieu basique, produira l'acétylénique à chaîne perfluorée  $R_F C \equiv CH$ .

## Introduction

Les acétyléniques à chaîne perfluorée de formule  $R_F C \equiv CH$  ont été utilisés comme intermédiaires de synthèse organique [1–3]. Les acétyléniques fluorés, où  $R_F = CF_3$ ,  $C_2F_5$  ou  $i-C_3F_7$ , ont été décrits les premiers [4, 5]. Leur chimie a été développée ultérieurement [6–8]. Les acétyléniques à chaînes perfluorées longues ( $C_6$ ,  $C_8$ ) ont été décrits plus récemment. Ils sont préparés soit par des réactions de bromation d'oléfines suivies par des réactions de déhydrobromation et débromation [8], soit par des réactions de couplage des chaînes perfluoroalkylées et des substrats insaturés [9, 10] effectuées en présence de cuivre. La synthèse des dérivés acétyléniques comportant une chaîne perfluorée a aussi été réalisée par voie électrochimique avec des rendements de l'ordre de 90% [11].

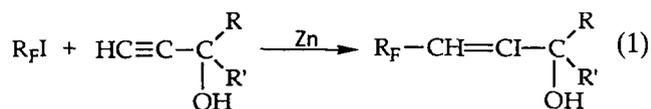
## Résultats et discussion

Nous rapportons ici la réaction d'addition des dérivés iodoperfluoroalcanes au 2-méthyl-3-butyn-2-ol, catalysée par le zinc dans différents solvants, le composé

d'addition conduit à l'acétylénique perfluoré en deux étapes.

### Réaction d'addition de $R_F I$ au 2-méthyl-3-butyn-2-ol catalysée par le zinc

L'addition radicalaire de  $R_F I$  à l'alcool acétylénique conduit à l'oléfine iodoperfluoroalkylée. Cette étape (réaction 1) a été étudiée dans diverses conditions détaillées dans le Tableau 1.



Le zinc apparaît comme un initiateur radicalaire [12, 13] dans un processus résumé suivant la réaction (2).

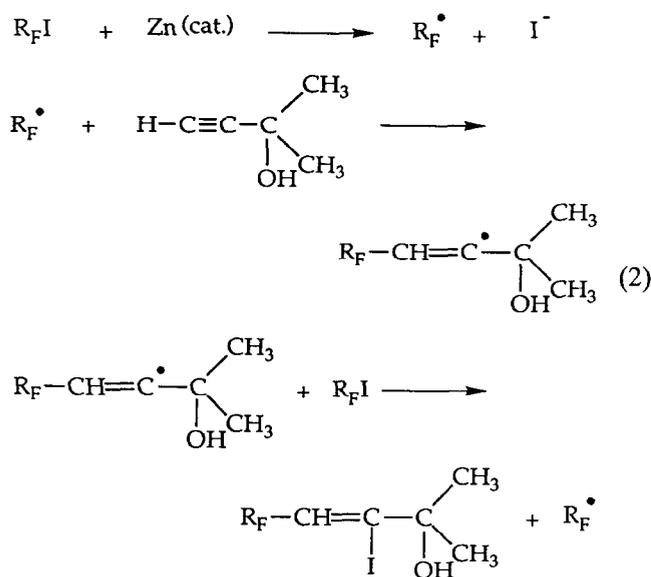
Le temps de la réaction peut être diminué en activant le zinc par des faibles quantités d'acide trifluoroacétique, les meilleurs rendements sont obtenus, dans ce cas, avec le solvant dichlorométhane.

La réaction suivie par spectrométrie RMN  $^{19}F$  montre la formation de deux oléfines *E* et *Z*, où *E* est le produit majoritaire (93%). L'oléfine *E* est la seule pouvant subir une élimination en milieu basique.

\*Auteur auquel la correspondance doit être adressée.

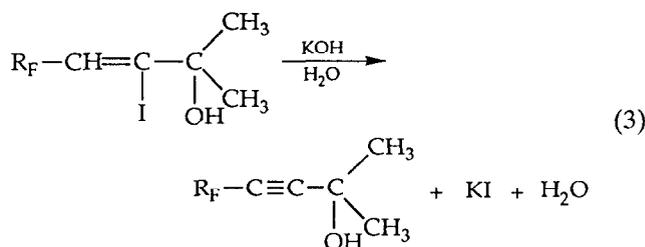
TABLEAU 1. Addition de R<sub>F</sub>I au 2-méthyl-3-butyn-2-ol catalysée par le zinc dans différents solvants
$$\text{R}_F\text{I} + \text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH} \xrightarrow[\text{Solvant}]{\text{Zn}} \text{R}_F\text{CH}=\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$$

Exp.	Solvant <sup>a</sup>	1/2	[Zn]	Temps de la réaction	Température	% Molaire <sup>b</sup>
A	Sans solvant	0,1:0,1 M	0,1 M	120 h	RT <sup>c</sup>	Pas de réaction
B	Sans solvant	0,1:0,1 M	0,1 M	38 h	80 °C	83
C	Sans solvant	0,1:0,1 M	0,1 M	2 h 30 min	100 °C	85
D	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>d</sup>	0,1:0,1 M	0,1 M	50 min	RT	90
E	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,1:0,1 M	0,1 M	72 h	RT	88
F	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,1:0,1 M	0,1 M	2 h	Reflux (45 °C)	90
G	n-Hexane	0,1:0,1 M	0,1 M	8 jours	RT	82
H	n-Hexane	0,1:0,1 M	0,1 M	3 h 30 min	Reflux (70 °C)	82
I	H <sub>2</sub> O	0,1:0,1 M	0,1 M	48 h	RT	Pas de réaction
J	H <sub>2</sub> O	0,1:0,1 M	0,1 M	17 h	Reflux (110 °C)	87
K	Toluène	0,1:0,1 M	0,1 M	6 jours	RT	47
L	Toluène	0,1:0,1 M	0,1 M	4 h	Reflux (115 °C)	66,6
M	Acétone	0,1:0,1 M	0,1 M	1 h	Reflux (58 °C)	32
N	Acétone	0,1:0,1 M	0,1 M	1 h 30 min	RT	25
O	CHCl <sub>3</sub>	0,1:0,1 M	0,1 M	1 h 30 min	Reflux (60 °C)	87
P	CHCl <sub>3</sub>	0,1:0,1 M	0,1 M	15 h	RT	87

<sup>a</sup>Quantité utilisée, 25 ml.<sup>b</sup>% d'isomère *E* obtenu (par rapport à l'ensemble des produits fluorés présents dans le milieu réactionnel), calculé à partir de l'intégration des différents signaux caractéristiques <sup>19</sup>F.<sup>c</sup>RT = réaction à une température ambiante de 30 °C.<sup>d</sup>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> avec 0,1% en poids de CF<sub>3</sub>COOH.**Préparation de l'alcool *F*-alkyl acétylénique****R<sub>F</sub>C≡C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH**

Cette deuxième étape consiste à faire réagir le mélange d'oléfines obtenu avec la potasse éthanolique, seule l'oléfine *E* conduit à l'alcool *F*-alkyl acétylénique selon la réaction (3)\*.

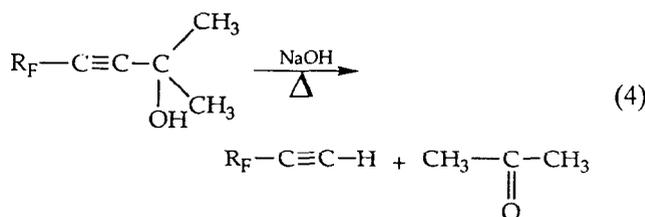
\*L'oléfine *Z* n'est pas réactive dans ces conditions. L'alcool *F*-alkyl acétylénique est obtenu par distillation (cf. partie expérimentale).



Cette réaction est effectuée à température ambiante. Les rendements sont respectivement de 91% (R<sub>F</sub>=C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>), 94% (R<sub>F</sub>=C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>) et 92% (R<sub>F</sub>=C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>).

**Préparation de l'acétylénique perfluoré R<sub>F</sub>C≡CH**

L'acétylénique perfluoré R<sub>F</sub>C≡CH est obtenu à partir du 4-perfluoroalkyl-2-méthyl-3-butyn-2-ol à reflux avec de la soude suivant la réaction (4).



L'acétylénique est purifié par distillation. Les rendements sont de 93% (R<sub>F</sub>=C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>), 93% (R<sub>F</sub>=C<sub>6</sub>F<sub>9</sub>) et 89% (C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>).

TABLEAU 2. Caractéristiques de l'oléfine  $R_FCH=CI-C(CH_3)_2OH$ 

$R_F$	Eb. (°C 750 mmHg)	RMN $^{19}F$ (CFCl <sub>3</sub> ) $\delta$ (ppm)	RMN $^1H$ (TMS) $\delta$ (ppm)	IR ( $\nu_{C=C}$ ) (cm <sup>-1</sup> )
$CF_3-(CF_2)_n-CF_2-CH=CI-C(CH_3)_2OH_a$				
C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	120	$\alpha$ - 109,6 $\beta$ - 125,5/-127,4 $\omega$ - 83,5	a 3,7 (s, 1H) b 1,6 (s, 6H) c 6,8 (t, 1H)	1634,6
C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	135	$\alpha$ - 109,6 $\beta$ - 123,2/-124,2/-127,6 $\omega$ - 83,4	a 4,4 (s, 1H) b 1,6 (s, 6H) c 6,8 (t, 1H)	1634,6
C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>	178	$\alpha$ - 109,6 $\beta$ - 122,9/123,8 $\omega$ - 83,2	a 4,4 (s, 1H) b 1,6 (s, 1H) c 6,8 (t, 1H)	1634,6

TABLEAU 3. Caractéristiques de l'acétylénique  $R_FC\equiv C-C(CH_3)_2OH$ 

$R_F$	Eb. (°C/750 mmHg)	RMN $^{19}F$ (CFCl <sub>3</sub> ) $\delta$ (ppm)	RMN $^1H$ (TMS) $\delta$ (ppm)	IR ( $\nu_{C\equiv C}$ ) (cm <sup>-1</sup> )
$CF_3-(CF_2)_n-CF_2-C\equiv C-C(CH_3)_2OH_a$				
C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	136	$\alpha$ - 97,8 $\beta$ - 125,5/-127,4 $\omega$ - 83,5	a 4,8 (s, 1H) b 1,6 (s, 6H)	2256
C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	174	$\alpha$ - 97,8 $\beta$ - 123,2/-124,2/-127,6 $\omega$ - 83,4	a 4,8 (s, 1H) b 1,6 (s, 6H)	2256
C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>	216	$\alpha$ - 97,8 $\beta$ - 122,9/-123,8 $\omega$ - 83,2	a 4,8 (s, 1H) b 1,6 (s, 6H)	2256

TABLEAU 4. Caractéristiques de l'acétylénique  $R_FC\equiv CH$ 

$R_F$	Eb. (°C/750 mmHg)	RMN $^{19}F$ (CFCl <sub>3</sub> ) $\delta$ (ppm)	RMN $^1H$ (TMS) $\delta$ (ppm)	IR ( $\nu_{C\equiv C}$ ) (cm <sup>-1</sup> )
$CF_3-(CF_2)_n-CF_2-C\equiv C-H_a$				
C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	42	$\alpha$ - 99,5 $\beta$ - 125,5/-127,4 $\omega$ - 83,5	a 2,9 (t, 1H)	2131
C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	94	$\alpha$ - 99,5 $\beta$ - 123,2/-124,2/-127,6	a 2,9 (t, 1H)	2131
C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>	147	$\alpha$ - 99,5 $\beta$ - 122,9/-123,8 $\omega$ - 83,2	a 2,9 (t, 1H)	2131

### Partie expérimentale

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés au moyen d'un appareil Varian EM 360 travaillant à 56,4 MHz ( $^{19}F$ ) et 60 MHz ( $^1H$ ). Les déplacements chimiques dans le cas de la RMN  $^{19}F$

sont comptés négativement à partir de CFCl<sub>3</sub> à champ croissant (référence C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>,  $\delta$  -164,9 ppm). Les déplacements chimiques dans le cas de la RMN  $^1H$  sont comptés positivement à partir de SiMe<sub>4</sub> à champ décroissant. Ils sont exprimés en ppm. Les points d'ébullition ont été mesurés avec un appareil Tottoli, ils ne sont pas corrigés. Les spectres infrarouges ont été

enregistrés avec un spectromètre Perkin-Elmer modèle 1420.

Les iodoperfluoroalcanes et le zinc sont fournis gracieusement par la société Elf-Atochem. Le 2-méthyl-3-butyn-2-ol est un produit Aldrich. Les solvants sont utilisés sans purification et les réactions sont effectuées à pression atmosphérique.

#### Synthèse de l'oléfine $R_FCH=CI-C(CH_3)_2OH^*$

$R_FI$  (0,1 mol, i.e. 34,6 g  $R_F=C_4F_9I$ ; 44,6 g  $R_F=C_6F_{13}I$ ; 54,6 g  $R_F=C_8F_9I$ ) et 25 ml de solvant sont ajoutés à 0,1 mol de zinc dispersé dans 0,1 mol de 2-méthyl-3-butyn-2-ol (Tableau 1). Le produit de la réaction est filtré (le zinc est ainsi récupéré) et le solvant distillé sous pression réduite. Il est obtenu un produit huileux qui est analysé par spectrométrie RMN  $^{19}F$ ,  $^1H$  et IR (Tableau 2).

#### Synthèse de l'acétylénique $R_FC\equiv C-C(CH_3)_2OH$

Dans un erlen de 250 ml, 0,1 mol de KOH (5,6 g) sont dissous dans un minimum d'eau. Cette solution est diluée dans 20 ml d'éthanol.

A ce milieu, il est ajouté goutte à goutte 0,1 mol de l'oléfine  $R_FCH=CI-C(CH_3)_2OH$  (43 g  $R_F=C_4F_9$ ; 53 g  $R_F=C_6F_{13}$ ; 63 g  $R_F=C_8F_{17}$ ). La réaction est exothermique; à la fin de la réaction, au bout d'1 h 30 min, le milieu est neutralisé par de l'eau acidulée et lavé à l'eau distillée; le produit obtenu est de couleur jaune et d'aspect visqueux. Il est extrait à l'éther éthylique et séché avec  $Na_2SO_4$ . Les rendements sont de 91% ( $R_F=C_4F_9$ ), 93% ( $R_F=C_6F_{13}$ ) et 90% ( $R_F=C_8F_{17}$ ) (Tableau 3).

#### Synthèse de l'acétylénique perfluoré $R_FC\equiv CH$

Dans un claisen, 0,2 mol de  $R_FC\equiv C-C(CH_3)_2OH$  (60,4 g  $R_F=C_4F_9$ ; 80,4 g  $R_F=C_6F_{13}$ ; 100,4 g  $R_F=C_8F_{17}$ ) est ajoutée à 0,2 mol de NaOH (8 g). Le mélange est

\*Remarque: La réaction effectuée avec le mélange  $CH_2Cl_2/CF_3CO_2H$  (cf. Tableau 1, exp. D) doit être conduite avec prudence (réaction très violente).

porté à reflux,  $R_FC\equiv CH$  est distillé directement (Tableau 4).

### Conclusion

La réaction d'addition de  $R_FI$  au 2-méthyl-3-butyn-2-ol catalysée par le zinc constitue la première étape originale de synthèse d'un acétylénique à chaîne fluorée,  $R_FC\equiv CH$ . Cette synthèse de laboratoire en trois étapes est de mise en oeuvre facile.

### Remerciements

A travers Messieurs J.P. Schirmann, A. Lantz et P. Durual, nous remercions la Société Elf-Atochem pour l'aide apportée à la réalisation de ce travail.

### Bibliographie

- 1 J. Gallucci, M. Le Blanc et J.G. Riess, *J. Fluorine Chem.*, **15** (1980) 333.
- 2 J. Froissard, J. Greiner, R. Pastor et A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, **17** (1981) 249.
- 3 F. Jeanneaux, G. Santini, M. Le Blanc, A. Cambon et J.G. Riess, *Tetrahedron*, **30** (1974) 4197.
- 4 A.L. Henne et M. Nager, *J. Am. Chem. Soc.*, **73** (1951) 1042.
- 5 R.N. Haszeldine et K. Leedham, *J. Chem. Soc.*, (1951) 3483.
- 6 W.P. Norris et W.G. Finnegan, *J. Org. Chem.*, **31** (1966) 3292.
- 7 J. Gallucci, M. Le Blanc et J.G. Riess, *J. Fluorine Chem.*, **15** (1980) 333.
- 8 M. Le Blanc, G. Santini, F. Jeanneaux et J.G. Riess, *J. Fluorine Chem.*, **7** (1976) 525.
- 9 P.L. Coe et N.E. Milner, *J. Organomet. Chem.*, **70** (1974) 147.
- 10 R.J. De Pasquale, C.D. Padgett et R.W. Rosser, *J. Org. Chem.*, **40** (1975) 810.
- 11 P. Calas, P. Moreau et A. Commeyras, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 433.
- 12 Q.Y. Chen, Z. Yang et Z. Qiu, *Kexue Tongbao*, **33** (1988) 1866.
- 13 Ph. Laurent, H. Blancou et A. Commeyras, *J. Fluorine Chem.*, **64** (1993) 125.