

Transformation de l'hexafluoropropène en alcool trifluoroallylique, précurseur des α -fluoroacrylates

Thoai Nguyen *, Claude Wakselman

SIRCOB, Université de Versailles — Saint Quentin en Yvelines, 45 Avenue des Etats-Unis, 78000 Versailles, France

Reçu le 21 février 1995; accepté le 3 avril 1995

Abstract

The α -fluoroacryloyl fluoride precursor of α -fluoroacrylic acid esters can arise from an allylic transposition of trifluoroallylic alcohol of which two methods of preparation are presented. In the first, dehydrofluorination of the alcohol $\text{CF}_3\text{CFHCH}_2\text{OH}$ (**4**) is used. This alcohol is generated from the ester $\text{CF}_3\text{CFHCOOC}_2\text{H}_5$ (**3**). In the second, dehalogenation of the alcohol $\text{CF}_3\text{CFBrCH}_2\text{OH}$ (**10**) by zinc is used. The latter is formed by the selective reduction of the ester $\text{CF}_3\text{CFBrCOOC}_2\text{H}_5$ (**9**).

Résumé

Le fluorure d' α -fluoroacryloyle précurseur des α -fluoroacrylates peut provenir d'une transposition allylique effectuée sur l'alcool trifluoroallylique. Deux méthodes sont proposées pour la préparation de cet alcool. La première consiste à réduire l'ester $\text{CF}_3\text{CFHCOOC}_2\text{H}_5$ (**3**) et à effectuer ensuite une déhydrofluoruration de l'alcool $\text{CF}_3\text{CFHCH}_2\text{OH}$ (**4**) obtenu. La deuxième consiste à préparer l'ester $\text{CF}_3\text{CFBrCOOC}_2\text{H}_5$ (**9**), à réduire celui-ci en alcool $\text{CF}_3\text{CFBrCH}_2\text{OH}$ (**10**) et à effectuer enfin une déhalogénéation par le zinc.

Keywords: 2*H*-Tetrafluoropropanoic acid ester; 2*H*-Tetrafluoropropanol-1; Trifluoroallylic alcohol; α -Fluoroacryloyl fluoride; NMR spectroscopy

1. Introduction

Les α -fluoroacrylates d'alkyles et d'aryles figurent en bonne place dans la famille des synthons fluorés [1]. Ils constituent en plus une série de monomères entrant dans la fabrication des films et des plaques transparents ayant de bonnes propriétés optiques et de résistance [2]. Ils sont aussi utilisés dans la fabrication des fibres optiques [3]. Des revues récentes ont été consacrées à leurs synthèses [1,4]. D'autres méthodes ont été proposées [5]. Elles ont toutes pour objectif l'utilisation des matières premières aisément disponibles.

2. Résultats et discussion

Nous décrivons dans ce qui suit deux voies de synthèse possibles partant de l'hexafluoropropène, une oléfine fluorée aussi accessible que le tétrafluoroéthylène dans la chimie des polymères fluorés. On peut remarquer qu'aucune des méthodes proposées jusqu'à présent pour préparer les α -fluoro-

acrylates n'a impliqué l'utilisation de cette oléfine fluorée comme matière première.

Partant de l'hexafluoropropène (**1**) nous avons cherché à préparer l'alcool trifluoroallylique $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{OH}$ (**5**). Ce dernier constitue une plaque tournante à partir de laquelle une transposition allylique en milieu sulfurique conduit directement au fluorure d' α -fluoroacryloyle (**6**), précurseur de tous les esters α -fluoroacryliques comme nous l'avons décrit antérieurement [6].

2.1. Première voie de synthèse

Schéma de synthèse:

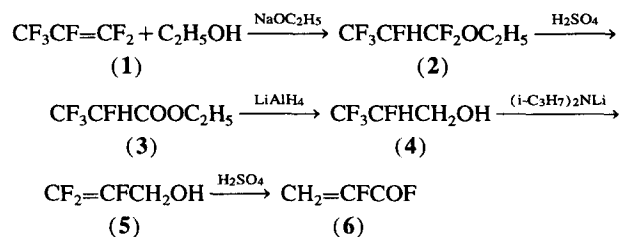


Schéma 1.

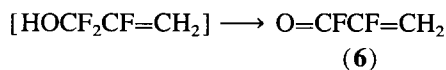
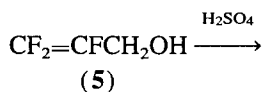
* Auteur auquel la correspondance doit être adressée.

Pour la préparation de l'ester **3** nous nous sommes inspirés de la méthode de Knunyants et al. [7] et d'Ishikawa et al. [8]. Récemment, Changming et Minghu [9] a indiqué que l'on pouvait utiliser du formiate d'ammonium dans l'acide formique à la place du mélange d'éthylate de sodium et d'éthanol. Dans les années 1973–74, Knunyants a encore proposé une autre méthode qui consiste à faire réagir le nitrite de sodium dans une solution aqueuse de DMF [10]. Malgré la différence de nature des réactifs utilisés, il s'agissait toujours d'une attaque nucléophile d'un anion RO^- sur le groupe perfluorovinyle $\text{CF}_2=\text{CF}-$ pour obtenir une fonction éther $\text{ROCF}_2\text{CFH}-$ qui sera transformée en ester $\text{ROCOCFH}-$ par action de l'acide sulfurique.

L'ester **3** est ensuite réduit en alcool **4** par le LiAlH_4 avec un rendement voisin de 80%. Antérieurement, German et Knunyants [11] avait obtenu cet alcool **4** comme produit secondaire dans une réaction du formaldéhyde avec le trifluorure de vinyle en milieu HF anhydre.

Par déshydrofluoruration en présence d'aminolithien de l'alcool **4** nous avons préparé l'alcool trifluoroallylique $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{OH}$ (**5**). Nous avons essayé également d'autres bases, comme le tertio-butylate de potassium, l'amidure de sodium, ou une superbases [12]. L'alcool **4** est resté intact, du moins jusqu'à la température ambiante. La réactivité de l'alcool $\text{CF}_3\text{CFHCH}_2\text{OH}$ (**4**) s'avère donc comparable à celle de l'alcool isomère $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ utilisé initialement [6]. Nous n'avons pas considéré utile d'augmenter la température car même si la déshydrofluoruration avait lieu, l'alcool **5** généré serait dans ces conditions aussitôt attaqué par la base pour conduire à un alcool difluoroallylique substitué [6] ou subirait une résinification [13]. L'origine de ces réactions secondaires est la très grande réactivité du groupe perfluorovinyle $\text{CF}_2=\text{CF}-$ vis à vis d'un milieu basique.

L'application de la transposition de Knunyants à l'alcool allylique primaire **5** conduit au fluorure d' α -fluoroacryloyle **6**, comme nous l'avons décrit antérieurement [6].



2.2. Deuxième voie de synthèse

Compte tenu de la sensibilité de l'alcool trifluoroallylique **5** vis à vis des bases, on pouvait envisager une préparation de cet alcool dans un autre milieu. Une déhalogénéation à partir de l'alcool $\text{CF}_3\text{CFBrCH}_2\text{OH}$ (**10**) pourrait être une de ces voies. Cet alcool **10** a été préparé par Hemer et al. [14] en faisant réagir le magnésien $\text{CF}_3\text{CFBrMgBr}$ sur le formaldéhyde. On peut aussi l'obtenir par une réduction sélective de l'ester $\text{CF}_3\text{CFBrCOOR}$ (**9**) [15]. C'est cette réduction que nous avons utilisée dans notre deuxième voie dont le schéma de synthèse est le suivant:

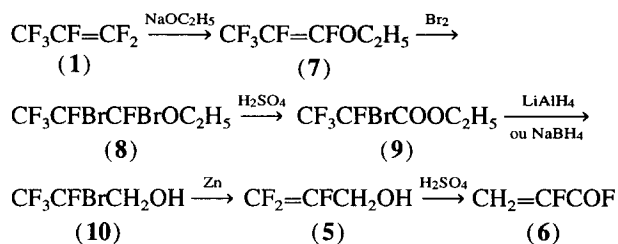
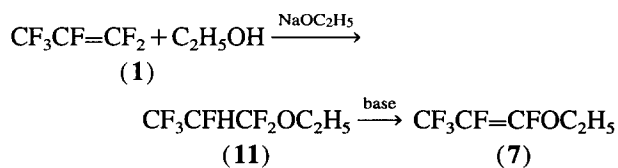


Schéma 2.

Dans ce schéma, les trois premières étapes ont été décrites par England et al. [16]. Cependant, il ne nous a pas été possible de reproduire la première condensation. Nous n'avons pas réussi à faire absorber par barbotage 12 g d'hexafluoropropène dans une suspension visqueuse de 4 g d'éthylate de sodium sec dans 10 ml de THF. Pour contourner cette difficulté, nous avons d'abord fixé l'éthanol sur l'hexafluoropropène **1** et ensuite effectué une déshydrofluoruration de l'éther mixte **11** obtenu:



La déshydrofluoruration peut être effectuée, soit par un aminolithien, soit par une superbases constituée d'un mélange de NaNH_2 et d'alcool tertioamylique [12]. Par ce biais, nous avons allongé le schéma de synthèse précédant d'une étape. Malgré cela le rendement global en ester **9** à partir de l'hexafluoropropène **1** reste voisin de 49%.

Nous avons essayé de préparer l'ester **9** par une bromation de l'ester **3** par un mélange de PBr_3 avec le brome [17] ou par un mélange de NBS avec l'iode ou du HBr [18], mais sans succès. Il reste d'autres moyens pour accéder à l'ester **9** à partir de l'hexafluoropropène, notamment ceux décrits par Tarrant et al. [19] ou par Müller [20] en passant par l'époxyde de cette oléfine, ou par la méthode de Blickle et al. [21] utilisant le réactif BrSO_3F . Nous avons choisi de conserver notre voie d'accès en raison de sa simplicité et de l'accessibilité des réactifs nécessaires.

A partir du composé **9** nous avons préparé l'alcool **10** par une réduction de la fonction ester sans toucher à l'atome de brome. Les deux réactifs NaBH_4 et LiAlH_4 ont permis cette réduction. Paleta et al. [15] a en effet prouvé que la réduction du brome ne se fait qu'après celle de l'ester.

La déhalogénéation de l'alcool **10** en alcool allylique **3** par le zinc nécessite une température élevée (130 °C environ) et l'alcool **5** est toujours accompagné d'un faible pourcentage (environ 15%) d'alcool $\text{CF}_3\text{CFHCH}_2\text{OH}$ (**4**). Ceci paraît être général car déjà signalé par Boutevin et al. [22] et par Blickle et al. [21] quand ces auteurs voulaient effectuer une déhalogénéation sur l'ester **9**. Toril [23] a breveté un procédé utilisant la poudre d'aluminium activée par un sel de plomb pour enlever FCl à un alcool de type $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CHOH}-\text{R}$ ($\text{R}=\text{H}$, alkyl), analogue à l'alcool **10**. Malheureusement dans notre cas, nous avons recueilli principalement l'alcool

hydrogéné **4**. Seuls 10% d'alcool **5** sont présents dans le produit final.

Comme dans la première voie de synthèse, l'alcool trifluoroallylique **5** est ensuite transposé en fluorure d' α -fluoroacryloyle par l'acide sulfurique.

3. Partie expérimentale

Les spectres de RMN ^1H et ^{19}F ont été enregistrés en solution dans le CDCl_3 sur un appareil Bruker AC-300 (^1H , 300.13 MHz; ^{19}F , 282.40 MHz). Les déplacements chimiques (δ) sont donnés en ppm par rapport au tétraméthylsilane pour le ^1H et au trichlorofluorométhane pour le ^{19}F comme références internes. Les abréviations utilisées sont: d, doublet, t, triplet, q, quadruplet, m, multiplet. Les constantes de couplage (J) sont exprimés en Hz. Les analyses élémentaires ont été effectuées au Service Central d'Analyse du CNRS à Vernaison.

3.1. Préparation du 2,3,3,3-tétrafluoropropionate d'éthyle (3)

Dans une ampoule en pyrex munie d'une vanne en Téflon, d'un barreau aimanté, on introduit de l'éthanol absolu (40 ml) et du sodium coupé en dés (2 g, 87 mmol). Quand le sodium est complètement dissous dans l'éthanol, l'ampoule est refroidie à -70°C et on y condense de l'hexafluoropropène **1** (18 g, 120 mmol). On ferme l'ampoule par la vanne en Téflon et on la protège par une gaine métallique. On met l'agitation en marche tout en laissant la température remonter vers 20°C . Au bout d'1 h, tout le gaz a été absorbé. Versé dans l'eau (150 ml) le contenu de l'ampoule laisse décanter une huile. Séparée et lavée deux fois à l'eau, celle-ci pèse 23 g. Sans la distiller, on fait tomber goutte à goutte sur cette huile de l'acide sulfurique concentré (23 ml). Le contact provoque une réaction exothermique. Après l'addition de l'acide, on chauffe vers 50°C pendant encore 3 h. L'huile noire obtenue est refroidie puis versée dans 100 ml de glace pilée. L'ester **3** formé est extrait en trois fois à l'éther, puis lavé et séché. On élimine l'éther puis distille le résidu sous un léger vide pour recueillir 13 g d'ester (67%); b.p. $70\text{--}75^\circ\text{C}/100\text{ Torr}$. Rectifié sur une colonne à bande tournante l'ester passe à 110°C (lit. [8]: b.p. 109°C).

RMN ^1H δ : 4.36 (q, 2H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 7\text{ Hz}$); 1.34 (t, 3H, CH_3); 5.1 (dq, 1H, CHF, $^2J_{\text{HF}} = 46\text{ Hz}$; $^3J_{\text{HF}} = 7\text{ Hz}$) ppm. RMN ^{19}F δ : -76.3 (dd, 3F, CF_3 , $^3J_{\text{HF}} = 7\text{ Hz}$, $^3J_{\text{FF}} = 12\text{ Hz}$); -204.9 (dq, 1F, CHF, $^2J_{\text{HF}} = 46\text{ Hz}$, $^3J_{\text{FF}} = 12\text{ Hz}$) ppm. Analyse: $\text{C}_5\text{H}_6\text{F}_4\text{O}_2$ (174): Calc.: C, 34.48; H, 3.45; F, 43.67%. Tr.: C, 34.35; H, 3.26; F, 43.36%.

3.2. Préparation du 2,3,3,3-tétrafluoropropanol-1 (4)

Dans un tricol muni d'un agitateur magnétique, balayé sous un courant d'argon, on introduit l'ester **3** (10 g, 57 mmol) et l'éther anhydre (30 ml). On refroidit l'ensemble sur un bain

de glace puis par petites pincées on introduit du LiAlH_4 (2 g, 52 mmol). A la fin de l'addition du LiAlH_4 , on porte à reflux pendant 0.5 h. Après refroidissement le contenu du tricol est versé sur une solution glacée de chlorure d'ammonium (10 g, 190 mmol) dans l'eau (60 ml). On laisse à la température ambiante 2 h puis décante la solution éthérée. Le résidu est extrait deux fois à l'éther. Les fractions éthérées réunies sont lavées, séchées et concentrées. L'alcool **4** distille du résidu. On en obtient 6 g (81%), b.p. $50\text{--}60^\circ\text{C}/100\text{ Torr}$. Rectifié il bout à 99°C (lit. [11]: b.p. 98°C).

RMN ^1H δ : 4.7 (m, 1H, CHF, $^2J_{\text{HF}} = 47\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HF}} = 6\text{ Hz}$); 3.9 (dd, 2H, CH_2 , $^3J_{\text{HF}} = 26\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 6\text{ Hz}$) ppm; un pic mobile pour le OH. RMN ^{19}F δ : -78 (dd, 3F, CF_3 , $^3J_{\text{FF}} = 12\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HF}} = 6\text{ Hz}$); -208 (m, 1F, CHF, $^3J_{\text{FF}} = 12\text{ Hz}$, $^2J_{\text{HF}} = 47\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HF}} = 26\text{ Hz}$) ppm. Analyse: $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_4\text{O}$ (132): Calc.: C, 27.27; H, 3.03%. Tr.: C, 27.70; H, 3.52%.

3.3. Préparation du 2,3,3-trifluoropropène-2-ol-1 (5) à partir de l'alcool 4

Dans un tricol muni d'un barreau aimanté, balayé par un courant d'argon et refroidi à -20°C on introduit l'alcool **4** (2 g, 15 mmol), la diisopropylamine (3 g, 30 mmol) et l'éther diéthylique anhydre (10 ml). Par l'ampoule à brome est ajouté en goutte à goutte du butyl-lithium en solution hexanique (30 mmol). La température est maintenue en dessous de -10°C . A la fin de l'addition, le milieu réactionnel est laissé à la température ambiante pendant encore 2 h puis il est versé dans une solution glacée d'acide chlorhydrique concentré (6 ml) dans l'eau (20 ml). On sépare la phase organique, extrait la phase aqueuse deux fois à l'éther et sèche sur du sulfate de magnésium. L'alcool **5** est distillé sous un léger vide. On obtient 1.5 g d'huile, b.p. $40\text{--}60^\circ\text{C}/100\text{ Torr}$. Un dosage par RMN ^{19}F effectué sur cette huile en utilisant le CFC_3 comme référence quantitative donne comme contenu 9 mmol d'alcool **5** et 2 mmol d'alcool substitué résultant de l'attaque de l'alcool **5** par la base. Le rendement en alcool **5** est de 60%. Celui-ci donne toutes les caractéristiques spectrales identiques à celles d'un produit de référence [6].

3.4. Tentative de déhydrofluoruration de l'alcool 4 par une superbase

Dans un tricol muni d'un barreau aimanté on introduit de l'hexaméthylphosphotriamide anhydre (8 ml), de l'alcool tertioamylique (2.3 g, 26 mmol) et du NaNH_2 en suspension à 50% dans le toluène (4 g, 50 mmol). On chauffe sur un bain d'huile. Quand la température atteint 80°C , de l'ammoniac se dégage. On continue le chauffage encore pendant 2 h puis laisse l'ensemble revenir à la température ambiante. L'alcool **4** (1.7 g, 13 mmol) en solution dans le THF (20 ml) est introduit goutte à goutte dans le milieu. De nouveau il y a dégagement d'ammoniac, ce qui atteste une formation de l'alcoolate de sodium. On laisse agiter encore 3 h puis acidifie par l'acide chlorhydrique à 30%. On retrouve après extraction l'alcool **4** de départ.

3.5. Préparation du 2-bromo-2,3,3,3-tétrafluoropropionate d'éthyle (**9**)

Dans un tricol muni d'un agitateur magnétique, balayé par un courant d'argon et refroidi à -20°C on introduit l'éther mixte d'éthyle et de 2H-perfluoropropyle (**11**) (23 g, 117 mmol, préparé par action de l'éthanol sur l'hexafluoropropène), la diisopropylamine (12 g, 110 mmol) et l'éther diéthylique anhydre (40 ml). En maintenant la température intérieure du tricol à environ -10°C on y introduit 120 mmol de butyl-lithium en solution dans l'hexane. Quand l'addition du lithien est terminée on laisse revenir à la température ambiante et continue l'agitation pendant 2 h. Le contenu du tricol est ensuite versé sur une solution glacée d'acide chlorhydrique (25 ml de HCl concentré dans 150 ml d'eau). Une huile jaune claire se sépare. On épuise la phase aqueuse deux fois par l'éther puis sèche l'ensemble sur du sulfate de magnésium. On distille tous les produits légers (b.p. jusqu'à 80°C) sur un bain de glace et arrête de recueillir quand la température du ballon atteint 100°C . De cette manière on a distillé tout l'éther d'énol $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFOC}_2\text{H}_5$ (**7**) formé (b.p. $71\text{--}72^{\circ}\text{C}$) [7]. RMN ^{19}F δ : *cis* (69%): -67.4 (dd, 3F, CF_3 , $^3J_{\text{FF}}=13$ Hz, $^4J_{\text{FF}}=11$ Hz); -92.2 (dq, 1F, $=\text{CFO}$, $^3J_{\text{FF}}=24$ Hz, $^4J_{\text{FF}}=11$ Hz); -185.5 (dq, 1F, $=\text{CF}-\text{C}$, $^3J_{\text{FF}}=24$ Hz, $^3J_{\text{FF}}=13$ Hz) ppm; *trans* (31%): -67.4 (dd, 3F, CF_3 , $^3J_{\text{FF}}=12$ Hz, $^4J_{\text{FF}}=22$ Hz); -109 (dq, 1F, $=\text{CFO}$, $^3J_{\text{FF}}=120$ Hz, $^4J_{\text{FF}}=22$ Hz); -193.8 (dq, 1F, $=\text{CF}-\text{C}$, $^3J_{\text{FF}}=120$ Hz, $^3J_{\text{FF}}=12$ Hz) ppm.

On brome l'éther d'énol **7** par addition du brome directement dans le distillat (18 g, 110 mmol). Il y a décoloration du milieu et formation d'un trouble qui au repos laisse décanter une huile. On abandonne une nuit puis verse l'ensemble dans l'eau (200 ml). On rince le ballon par l'éther (50 ml), lave la phase organique par une solution saturée de bicarbonate de sodium puis sèche sur du sulfate de magnésium. Après évaporation du solvant au rotavapor, il reste une huile (20 g). Celle-ci est hydrolysée sous hotte à une température de 50°C environ par de l'acide sulfurique concentré (20 ml) pendant 4 h, puis abandonnée une nuit. Elle est ensuite versée dans l'eau glacée (100 ml). L'ester **9** formé est extrait par l'éther, séché et distillé. On obtient 14 g, b.p. $70\text{--}80^{\circ}\text{C}/100$ Torr soit un rendement voisin de 49% par rapport à l'hexafluoropropène. RMN ^1H δ : 4.3 (q, 2H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}}=7$ Hz); 1.3 (t, 3H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}}=7$ Hz) ppm. RMN ^{19}F δ : -135.2 (q, 1F, CFBr , $^3J_{\text{FF}}=8$ Hz); -77.2 (d, 3F, CF_3 , $^3J_{\text{FF}}=8$ Hz) ppm. Analyse: $\text{C}_5\text{H}_5\text{BrF}_4\text{O}_2$ (253): Calc.: C, 23.71; H, 1.97; Br, 31.62. Tr.: C, 23.51; H, 2.07; Br, 31.58%.

3.6. Déhydrofluoruration de **11** par une superbase

Dans un tricol muni d'un agitateur magnétique, balayé par un courant d'argon on introduit un mélange de THF (20 ml), de HMPT (20 ml), d'alcool tertioamylique (4 g, 45 mmol) et du NaNH_2 en suspension à 50% dans le toluène (5 g, 64 mmol). On chauffe l'ensemble à 70°C pendant 0.5 h puis laisse refroidir. On laisse tomber en goutte à goutte dans ce

milieu refroidi à 0°C une solution d'éther mixte d'éthyle et de 2H-perfluoropropyle (**11**) (2 g, 10 mmol) dans du THF (10 ml). On laisse revenir à la température ambiante et agite encore une heure avant de chauffer à 60°C pendant 0.5 h. Après refroidissement le milieu réactionnel est versé dans une solution glacée d'acide chlorhydrique à 30% (40 ml). On extrait les produits organiques par l'éther, sèche sur du sulfate de magnésium puis distille tous les produits légers (b.p. jusqu'à 80°C). Un dosage du distillat par la RMN ^{19}F utilisant une quantité connue de CFCl_3 permet d'évaluer son contenu en produits fluorés. Il y a 5 mmol d'oléfine **7 cis**, 2 mmol d'oléfine **7 trans** et 1 mmol d'éther saturé **11**. La bromation et l'hydrolyse en ester **9** est faite sur le distillat comme décrit précédemment.

3.7. Préparation du 2-bromo-2,3,3,3-tétrafluoropropanol-1 (**10**)

Dans un ballon muni d'un agitateur magnétique, balayé par un courant d'argon et refroidi à 0°C on introduit l'ester **9** (4 g, 16 mmol) et l'éther anhydre (20 ml). Par pincées on introduit du LiAlH_4 (0.4 g, 10 mmol). Quand l'addition est terminée, on chauffe à reflux pendant 0.5 h puis laisse revenir à la température ambiante. Le contenu du ballon est versé dans une solution glacée de NH_4Cl (1.5 g, 28 mmol) dans l'eau (10 ml). Au bout de 2 h la phase étherée est séparée, le résidu est extrait trois fois à l'éther. Les fractions étherées réunies sont séchées sur du sulfate de magnésium puis concentrées au rotavapor. L'alcool **10** est obtenu du résidu par une distillation sous un léger vide (2.7 g; b.p. $50^{\circ}\text{C}/100$ Torr). Le rendement est voisin de 78%. A la place de LiAlH_4 on peut utiliser du NaBH_4 (1 g, 26 mmol) avec 2 ml de méthanol et prolonger le reflux pendant 3 h. Le rendement est le même qu'avec LiAlH_4 . RMN ^1H δ : 4.1 (d, 2H, CH_2 , $^3J_{\text{HF}}=17$ Hz) ppm; un pic mobile pour le OH. RMN ^{19}F δ : -136.4 (tq, 1F, CFBr , $^3J_{\text{HF}}=17$ Hz, $^3J_{\text{FF}}=8$ Hz); -78.7 (d, 3F, CF_3 , $^3J_{\text{FF}}=8$ Hz) ppm. Ces caractéristiques correspondent parfaitement avec celles données par Hemer et al. [14].

3.8. Préparation du 2,3,3-trifluoropropène-2-ol-1 (**5**) à partir de l'alcool **10**

On agite dans un ballon une solution d'alcool **10** (5 g, 23 mmol) dans l'hexaméthylphosphotriamide (9 ml) et du zinc en poudre (4 g, 59 mmol). Cette suspension est portée à 130°C pendant 5 h puis laissée revenir à la température ambiante. On la dilue avec 40 ml d'éther puis acidifie par l'acide chlorhydrique à 30% (60 ml). On sépare la phase étherée, épuise la phase aqueuse deux fois par l'éther, puis sèche l'ensemble sur du sulfate de magnésium. Après évaporation du solvant l'alcool **5** est distillé sous un léger vide. On obtient 1.5 g de distillat. Un dosage par la RMN ^{19}F en utilisant une quantité connue de CFCl_3 donne 10 mmol d'alcool **5** et 2 mmol d'alcool **4**. Le rendement est voisin de 43%.

4. Conclusions

Nous avons exploré deux méthodes de préparation de l'alcool trifluoroallylique **5** à partir de l'hexafluoropropène **1**. Dans la première, il s'agit de préparer l'ester $\text{CF}_3\text{CFHCOOC}_2\text{H}_5$ (**3**), puis de réduire cet ester en alcool $\text{CF}_3\text{CFHCH}_2\text{OH}$ (**4**) et enfin de faire une déshydrofluoruration par un aminolithien. Dans la deuxième, il s'agit de préparer l'ester $\text{CF}_3\text{CFBrCOOC}_2\text{H}_5$ (**9**), de réduire celui-ci en alcool $\text{CF}_3\text{CFBrCH}_2\text{OH}$ (**10**) et de faire enfin une débromofluoruration par le zinc. Cette deuxième méthode est sans doute plus longue que la première, mais elle présente l'avantage d'éviter l'emploi d'une base telle qu'un lithien. Les deux méthodes utilisent des réactifs simples, peu onéreux. De ce fait, elles peuvent être employées pour la préparation de l'alcool trifluoroallylique **5** précurseur des esters α -fluoroacryliques [6].

Bibliographie

- [1] C. Wakselman, *Macromol. Symp.*, **82** (1994) 77.
- [2] P. Masahiko et I. Shimishi, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 60 158 137*, 1985; [*Chem. Abs.*, **86** (1977) 50 564y]; M. Shigeru et O. Masahiko, *Eur. Pat.* 168 032, 1986; N.A. Vargasova, E.P. Eframova, S.D. Stavrova, V.P. Zubov et A.V. Novoshilov, *Plast. Massy*, **11** (1991) 51; [*Chem. Abs.*, **116** (1992) 31 156y].
- [3] S. Matsumoto, Y. Yozu et K. Shimada, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 01 223 104*, 1989; [*Chem. Abs.*, **112** (1990) 120 236j]; W. Groh, P. Herbrechtsmeier, R. Heumuller, J. Theis et G. Wieners, *Ger. Offen. DE 3 912 149*, 1990; [*Chem. Abs.*, **114** (1991) 103 032p].
- [4] L.S. Boguslavskaya, I. Yu. Panteleeva, T.V. Morozova, A.V. Kartachov et N.N. Chuvatkin, *Russ. Chem. Rev.*, **59** (1990) 906; L.S. Boguslavskaya et N.N. Chuvatkin, *Macromol. Symp.*, **82** (1994) 51.
- [5] A. Thenapan et D.J. Burton, *J. Fluorine Chem.*, **48** (1990) 153; D. Bielefeldt, K.R. Gassen et W. Lange, *Ger. Offen. DE 3 904 707*, 1990; [*Chem. Abs.*, **114** (1990) 43 726f]; K.R. Gassen, D. Bielefeldt, A. Marhold et P. Andres, *J. Fluorine Chem.*, **55** (1991) 149; V. Tolman, *J. Fluorine Chem.*, **60** (1993) 179.
- [6] T. Nguyen et C. Wakselman, *J. Org. Chem.*, **54** (1989) 5640.
- [7] M.D. Bargamova, Y.A. Cheburkov, B.L. Dyatkin, P.V. Petrovskii et I.L. Knunyants, *Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim.*, (1967) 611, traduction anglaise p. 588.
- [8] N. Ishikawa, A. Takaoka et K. Ibrahim, *J. Fluorine Chem.*, **25** (1984) 203.
- [9] H. Changming et T. Minghu, *Chin. Chem. Lett.*, **3** (1992) 87; [*Chem. Abs.*, **117** (1992) 89 814y].
- [10] A.M. Krshizhevskii, Y.A. Cheburkov et I.L. Knunyants, *Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim.*, (1974) 2144; [*Chem. Abs.*, **82** (1975) 86 040r].
- [11] L.S. German et I.L. Knunyants, *Zh. Vses. Khim. Ova*, **11** (1966) 354; [*Chem. Abs.*, **65** (1966) 13 526d].
- [12] P. Caubere, *Acc. Chem. Res.*, **7** (1974) 301.
- [13] Q. Cheng Ping et N. Takeshi, *Tetrahedron Lett.*, **31** (1990) 7043.
- [14] I. Hemer, A. Pošta et V. Dedek, *J. Fluorine Chem.*, **26** (1984) 467.
- [15] O. Paleta, A. Dauda, L. Stepan, J. Kvicala et V. Dedek, *J. Fluorine Chem.*, **45** (1989) 331.
- [16] D.C. England, L. Solomon et C.G. Krespan, *J. Fluorine Chem.*, **3** (1973/74) 63.
- [17] H. Molines et C. Wakselman, *J. Fluorine Chem.*, **37** (1987) 1383.
- [18] D.N. Harpp, L.Q. Bao, C.J. Black, J.G. Gleason et R.A. Smith, *J. Org. Chem.*, **40** (1975) 3420; J.G. Gleason et D.N. Harpp, *Tetrahedron Lett.*, **39** (1970) 3431.
- [19] R.O. Watts, C.G. Allison, K.P. Barthold et P. Tarrant, *J. Fluorine Chem.*, **3** (1973) 7.
- [20] R. Müller, *Z. Chem.*, **7** (1968) 257.
- [21] P. Blickle, K. Hintzer, W. Schwertfeger et D. Ulmschneider, *Eur. Pat.* 0 287 004, 1988; [*Chem. Abs.*, **110** (1989) 111 549g].
- [22] B. Boutevin, Y. Pietrasanta, A. Rousseau et D. Bosc, *J. Fluorine Chem.*, **37** (1987) 151.
- [23] S. Torri, H. Tanaka et S. Yamashita, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 63 216 826*, 1988; [*Chem. Abs.*, **110** (1989) 153 426h].