

SYNTHESE DE CHLOROFLUOROVINYLSILANES ET DE QUELQUES DERIVES

SOPHIE MARTIN, RAYMOND SAUVÊTRE* et JEAN-F. NORMANT

Laboratoire de Chimie des Organo-éléments, Université P. & M. Curie, tour 44-45, 4 place Jussieu 75230 PARIS Cédex 05 (France)

(Reçu le 1er octobre 1985)

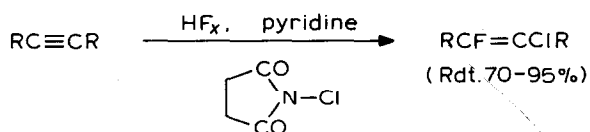
Summary

Several chlorofluoroolefins were prepared from 1,1-dichloro-2,2-difluoroethylene via chlorofluorovinylsilanes.

Résumé

Nous décrivons la préparation de quelques chlorofluoroalcènes et dérivés à partir du dichloro-1,1 difluoro-2,2 éthylène par l'intermédiaire de chlorofluorovinylsilanes.

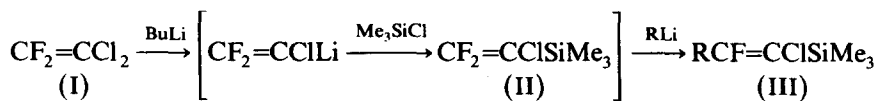
Nous avons décrit dans un article précédent [1] la préparation de difluoroalcènes *trans* à partir de difluorovinylsilanes [1,2]. Nous rapportons ici, avec la préparation des chlorofluoroalcènes, un complément à cette étude. Une préparation simple et efficace de ce type de dérivé a été proposée par Olah et al. [3].



Les rendements sont très bons, mais la géométrie des produits n'est pas indiquée, et les auteurs ne précisent pas s'il s'agit d'un mélange ou d'un isomère pur. D'autre part, les composés $\text{RCF}=\text{CHCl}$ ou $\text{RCF}=\text{CClR}'$ ne sont pas envisagés.

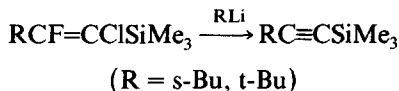
Préparation des chlorofluorovinylsilanes

Par analogie avec ce que nous avons déjà rapporté, la première étape de notre synthèse conduit aux chlorofluorovinylsilanes III.



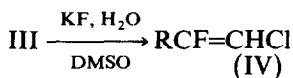
Le chloro-1 difluoro-2,2 vinylolithium a été préparé à partir de I [4]. Le dérivé II, qui peut être isolé et qui a été signalé dans la littérature [5] sans que sa préparation soit décrite, est traité in situ par un organolithien. Nous avons ainsi préparé: IIIa: $R = n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ (85%; $E/Z = 97/3$) et IIIb: $R = \text{Ph}$ (84%; $E/Z = 94/6$).

Si on compare ces résultats avec la préparation des difluoro-1,2 vinylsilanes [1] on peut noter que: (1) la pureté de l'isomère *E* est très bonne, mais n'atteint pas la perfection observée pour les difluorovinylsilanes; (2) les dérivés II sont plus réactifs que les trifluorovinylsilanes correspondants; cela se traduit dans le cas de l'action du phényllithium par un meilleur rendement en IIIb, ce dernier n'étant pas réattaqué par l'organométallique à -70°C ; et (3) les organolithiens secondaires ou tertiaires ne fournissent que peu (10% avec *s*-BuLi) ou pas (0% avec *t*-BuLi) de produit III. Il y a échange halogène-métal de l'organométallique avec ce dernier et β -élimination en triméthylsilyl-1 alcyne-1.

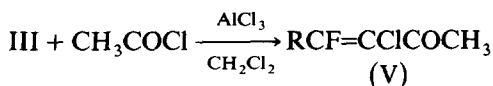


Réactivité des chlorofluorovinylsilanes

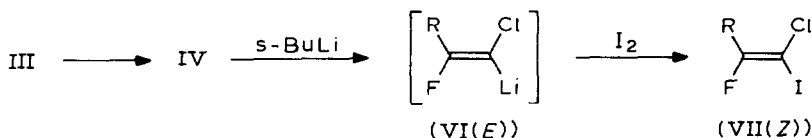
La protodésilylation par le fluorure de potassium, en présence d'eau, dans le DMSO, est aisée: 1 h à $+40^\circ\text{C}$. On accède aux chloro-1 fluoro-alcènes (IV). Nous avons préparé: IVa: $R = n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ (75%; $E/Z = 98/2$) et IVb: $R = \text{Ph}$ (85%; $E/Z = 98/2$)



Avec le chlorure d'acétyle, en présence d' AlCl_3 comme catalyseur, on obtient les cétones V. Va: $R = n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ (78%, $E/Z = 98/2$) et Vb: $R = \text{Ph}$ (30%; $E/Z = 87/13$).



Il est encore possible de remplacer le silicium par l'iode grâce à une *trans*-métallation qui donne accès aux trihalogénoalcènes VII (*Z*). VIIa: $R = n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ (72%; *Z* pur) et VIIb: $R = \text{Ph}$ (91%; $Z > 99.5\%$).



On obtient ici des alcènes terminaux portant trois halogènes différents dans des positions bien déterminées. Nous pensons que VI(*Z*) est très instable, même à -100°C , ce qui nous permet d'obtenir VII(*Z*) pur.

Notons que la métallation de IV doit se faire à -100°C ; en effet, VI(*E*) n'est pas stable à -50°C , contrairement à son homologue $\text{RCF}=\text{CFLi}(\text{E})$ qui est préparé à -30°C et que l'on peut conserver jusqu'à -5°C .

Conclusion

Nous proposons une préparation simple de quelques dérivés vinyliques silylés et halogénés non décrits. L'étude de la réactivité de ces nouveaux produits est en cours.

Partie expérimentale

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 157G (NaCl). Les spectres RMN sur un appareil Jeol MH100 (CCl_4 , TMS, δ (ppm), J (Hz)) et Jeol FX90Q (CDCl_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$, δ (ppm), J (Hz)). Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées sur colonne SE30 10% de 2 m en verre. Les organolithiens sont dosés par la méthode de Watson [6]. Toutes les réactions sont faites sous atmosphère d'azote (sauf la protodésilylation qui est conduite à l'air libre).

Préparation des chlorofluorovinylsilanes III

A une solution de 0.05 mole de $\text{CF}_2=\text{CClLi}$ [4] refroidie à -100°C , on ajoute 0.05 mole de Me_3SiCl , puis on laisse remonter la température aux environs de $-90/-85^\circ\text{C}$ (5 min), puis à 0°C (en 20 min). Le milieu est alors constitué d'une phase limpide brun clair et d'un important précipité gris clair. On refroidit à nouveau la solution à -100°C pour introduire 0.055 mole de l'organolithien désiré. La température remonte doucement à -70°C , puis -50°C (on contrôle l'exothermicité de la réaction avec un bain froid). On agite 30 min puis le milieu est hydrolysé (H_2SO_4 dilué).

Chloro-1 fluoro-2 triméthylsilylhexène IIIa ($E/Z = 97/3$). Eb: $82-84^\circ\text{C}/10$ mmHg, $n_D^{20} = 1.4165$. IR: 1640 cm^{-1} . RMN ^1H : 0.25 (s, 9H), 2.5 (dt, 2H); ($^3J(\text{H}-\text{F})$ 22 Hz, $^3J(\text{H}-\text{H})$ 7 Hz). RMN ^{19}F : -32.0 (t, (E), 97%), -13.2 (t, (Z), 3%).

Chloro-1 fluoro-2 phényl-1 triméthylsilyléthylène IIIb ($E/Z = 94/6$). Eb: $58-60^\circ\text{C}/0.02$ mmHg, $n_D^{20} = 1.5270$. IR: $3060, 1625\text{ cm}^{-1}$. RMN ^1H : 0.35 (s, 9H), 7.45 (m, 3H), 7.85 (m, 2H). RMN ^{19}F : -29.3 (s, (E), 94%), -0.7 (s, (Z), 6%).

Préparation des chlorofluoroalcènes IV

On ajoute rapidement 0.05 mole de II à une solution de 0.1 mole de KF et 0.15 mole d'eau dans 50 cm^3 de DMSO. On agite 1 h à $+40^\circ\text{C}$, puis le milieu réactionnel est versé sur de la glace pilée et extrait à l'éther.

Chloro-1 fluoro-2 heptène-1 (IVa, $E/Z = 98/2$). Eb: $37-39^\circ\text{C}/10$ mmHg, $n_D^{20} = 1.4175$. IR: $3090, 1670\text{ cm}^{-1}$. RMN ^1H : 2.45 (dt, 2H); ($^3J(\text{H}-\text{F})$ 23 Hz). 5.95 (d, 1H); ($^3J(\text{H}-\text{F})$ 11 Hz). RMN ^{19}F : -47.1 (dt, (E), 98%) ($^3J(\text{H}-\text{F})$ 23 Hz, $^3J(\text{H}-\text{F})$ 11 Hz); -41.0 (dt, (Z), 2%) ($^3J(\text{H}-\text{F})$ 24 Hz, $^3J(\text{H}-\text{F})$ 18 Hz).

Chloro-2 fluoro-1 phényl-1 éthylène (IVb, $E/Z = 98/2$). Eb: $66-67^\circ\text{C}/10$ mmHg, $n_D^{20} = 1.5430$. IR: $3080, 1645\text{ cm}^{-1}$. RMN ^1H : 6.3 (d, 1H), ($^3J(\text{H}-\text{F})$ 14 Hz). RMN ^{19}F : -47.6 (d, (E), 98%) ($^3J(\text{H}-\text{F})$ 14 Hz); -50.8 (d, (Z), 2%) ($^3J(\text{H}-\text{F})$ 25 Hz).

Préparation des cétones V

A une solution de 0.055 mole d' AlCl_3 dans 30 cm^3 CH_2Cl_2 on ajoute à 0°C (30 min) 0.05 mole de CH_3COCl fraîchement distillé, puis 0.05 mole de III à -30°C et agite 1 h. Le milieu réactionnel est alors versé sur de la glace pilée et extrait à l'éther.

Chloro-3 fluoro-4 nonène-3 one-2 (Va, E/Z = 98/2). Eb: 50°C/2 mmHg, $n_D^{20} = 1.4587$. IR: 1690, 1630 cm^{-1} . RMN ^1H : 2.5 (d,3H), 2.7 (m,2H). RMN ^{19}F : -20.6 (tq,(E),98%), ($^3J(\text{H-F})$ 23 Hz, $^5J(\text{H-F})$ 6.5 Hz), -8.3(t,(Z),2%), ($^3J(\text{H-F})$ 26 Hz, $^5J(\text{H-F})$ 0 Hz).

Chloro-2 fluoro-1 phényl-1 butène-1 one-3 (Vb, E/Z = 87/13). Eb: 80°C/0.04 mmHg, $n_D^{20} = 1.4540$. IR: 1690, 1610 cm^{-1} . RMN ^1H : 2.65 (d,3H). RMN ^{19}F : -21.7 (q,(E),87%), ($^5J(\text{H-F})$ 7 Hz), -8.4 (s,(Z),13%), ($^5J(\text{H-F})$ 0 Hz).

Préparation des iodo-alcènes VII

A une solution de 0.05 mole de IV dans 30 cm^3 d'éther + 20 cm^3 de THF (pour R = n-C₅H₁₁), ou 30 cm^3 d'éther + 45 cm^3 de THF (pour R = Ph), refroidie à -110°C, on ajoute 0.022 mole de s-BuLi et agite 20 min, puis 0.022 mole d'iode dissout dans le THF (agitation 30 min). On laisse alors remonter la température à -50°C et hydrolyse (H₂SO₄ dilué).

Chloro-1 fluoro-2 iodo-1 heptène-1 (VIIa, Z). Eb: 90°C/10 mmHg $n_D^{20} = 1.5015$. IR: 1640 cm^{-1} . RMN ^1H : 2.5 (dt,2H), ($^3J(\text{H-F})$ 22 Hz). RMN ^{19}F : -16.3(t), ($^3J(\text{H-F})$ 22 Hz). Masse: ($M = 276$) deux pics dans le rapport 3/1 à $m/e = 276$ et 278.

Chloro-2 fluoro-1 iodo-2 phényl-1 éthylène (VIIb, Z > 99.5). Eb: 67°C/0.05 mmHg $n_D^{20} = 1.6180$. IR: 3060, 1610 cm^{-1} . RMN ^1H : 7.4 (m,3H), 7.7 (m,2H): RMN ^{19}F : -10.5(s).

Remerciements

Nous remercions le C.N.R.S. pour son aide financière (UA 473).

Bibliographie

- 1 S. Martin, R. Sauvêtre et J.F. Normant, J. Organomet. Chem., 264 (1984) 155.
- 2 D. Seyferth et T. Wada, Inorg. Chem., (1962) 78.
- 3 G.A. Olah, M. Nojima et I. Kerckes, Synthesis, (1973) 780.
- 4 D. Masure, C. Chuit, R. Sauvêtre et J.F. Normant, Synthesis, (1978) 458.
- 5 M. Fujita et T. Hiyama, J. Am. Chem. Soc., 107 (1985) 4085.
- 6 S.C. Watson et J.F. Eastham, J. Organomet. Chem., 9 (1967) 165.