

Received: July 3, 1981

REACTION DES ORGANOMAGNESIENS FLUORES AVEC LES CYANATES.
PREPARATION DE NITRILES PERFLUORES.

N. THOAI, M. RUBINSTEIN and C. WAKSELMAN

C.N.R.S.-C.E.R.C.O.A. 2 à 8, rue Henry Dunant 94320 THIAIS (France)

RESUME

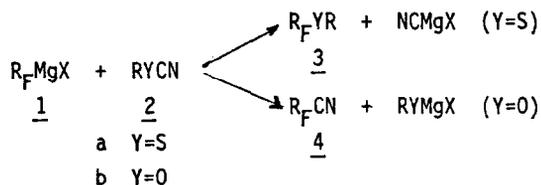
La condensation des réactifs de Grignard fluorés avec le cyanate de phényle produit des nitriles perfluorés. L'isolement d'un ester, dans le cas du cyanate d'éthyle, montre l'existence d'un intermédiaire imidique.

SUMMARY

The condensation of fluorinated Grignard reagents with phenyl cyanate produces perfluorinated nitriles. The isolation of an ester in the case of ethyl cyanate shows the existence of an imidic intermediate.

INTRODUCTION

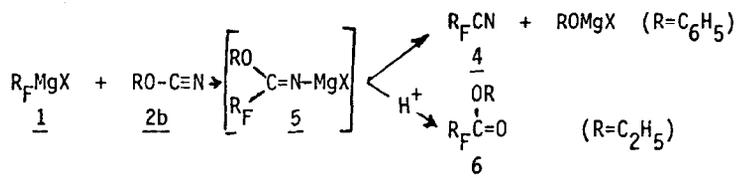
Nous avons observé récemment que le comportement des halogénures de perfluoroalkylmagnésium 1 vis-à-vis des thiocyanates 2a est différent de celui des réactifs de Grignard usuels ; la condensation produit des sulfures 3 (Y=S) et non pas des nitriles 4 [1].



Il est connu par ailleurs que la réaction des cyanates 2b (Y=O) avec les réactifs de Grignard conduit à des dérivés cyanés [2]. Nous avons par conséquent examiné le comportement des organomagnésiens fluorés 1 vis-à-vis des cyanates 2b.

RESULTATS

Nous avons en général constaté la formation des nitriles 4. Les tableaux 1 et 2 résument les résultats obtenus avec le cyanate de phényle ainsi qu'un exemple de réaction avec le cyanate d'éthyle. L'ester fluoré 6 isolé dans ce dernier cas ne peut provenir que de l'hydrolyse du dérivé imidique 5 qui ne se serait pas décomposé en nitrile. En effet, l'intermédiaire 5 ($R=C_2H_5$) issu du cyanate d'éthyle est relativement plus stable que celui formé à partir du cyanate de phényle ($R=C_6H_5$) car $C_2H_5O^-$ est un moins bon groupe partant que $C_6H_5O^-$.



Le substituant perfluoroalkyle électroattracteur stabilise l'intermédiaire 5 car la formation d'ester n'a pu être mise en évidence dans le cas des réactifs de Grignard usuel [2]. C'est d'ailleurs l'une des raisons pour lesquelles Holm a réfuté le mécanisme imidique et proposé un processus concerté à quatre centres. Au contraire, l'obtention de l'ester fluoré 6 montre la possibilité de ce mécanisme imidique. Il apparaît que le cyanate de phényle 2b se comporte comme un agent de cyanation quelle que soit la structure aliphatique [3], aromatique [4] ou vinylique [5] des organomagnésiens fluorés 1. Du point de vue synthétique, cette réaction constitue une voie nouvelle et douce d'accès aux nitriles perfluorés 4.

Ces composés ont en général été obtenus dans des conditions plus rigoureuses : déshydratation des amides R_FCONH_2 [6], fluorations électrochimiques des cyanures d'alkyle [7], actions des cyanures métalliques sur les iodures de perfluoroalkyles aliphatiques ou aromatiques à haute température [8].

Certains nitriles 4 peuvent être utilisés comme intermédiaires pour la synthèse d'hétérocycles substitués par une chaîne perfluorée [9].

TABLEAU I

Organomagnésien	Cyanate	Produit	Solvant	Rdt %
C_4F_9MgBr	C_2H_5OCN	$C_4F_9COOC_2H_5$	Et_2O	49
id.	C_6H_5OCN	C_4F_9CN	Et_2O	60
id.	id.	id.	Bu_2O	25
$C_6F_{13}MgBr$	id.	$C_6F_{13}CN$	Et_2O	50
$C_8F_{17}MgBr$	id.	$C_8F_{17}CN$	Et_2O	65
$C_4F_9CF=CFMgBr$	id.	$C_4F_9CF=CF-CN$	Et_2O	73
C_6F_5MgBr	id.	C_6F_5CN	Et_2O	45

PARTIE EXPERIMENTALE

Les iodures de perfluoroalkyles nous sont fournis par la Société P.C.U.K. Les spectres RMN ^{13}F sont pris sur un appareil Jeol C60 HL avec des échantillons dissous dans le $CDCl_3$. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm avec comme référence externe le $CFCl_3$. Les spectres IR sont pris sur un appareil Perkin Elmer modèle 457. Les spectres de masse sont pris sur un appareil AEI type MS 30 à double faisceau.

La plupart des nitriles perfluorés préparés ont un faible point d'ébullition (15° pour C_4F_9CN) Leur identification a été faite par leurs spectres RMN, IR et Masse.

Procédé général

Dans un tricol muni d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant, on met une solution de cyanate dans l'éther. Le réfrigérant est relié à un piège pour arrêter les produits volatils. L'ensemble est balayé par un courant d'azote. On refroidit à $-15^\circ C$ et on introduit lentement par l'ampoule à brome la solution magnésienne. Au bout de 2 h, on laisse la température remonter et on commence à distiller les nitriles volatils. Pour séparer le peu de solvant entraîné, on procède à une deuxième distillation avec une colonne réfrigérée par une circulation de liquide froid. Pour les nitriles plus lourds, un traitement habituel, avec hydrolyse chlorhydrique, extraction, et distillation peut être appliqué.

TABLEAU II

Produit	Eb°C	IR cm ⁻¹	RMN ¹⁹ F	Masse m/e	Ref. **
a b c d CF ₃ CF ₂ CF ₂ COOC ₂ H ₅	105	1780	a 79,2 b 123,5 c 121 d 106 e f	292	12
a b c d CF ₃ CF ₂ CF ₂ CF ₂ CN	-15	2210	80 119 116 99,2	245	nc
a b c d CF ₃ CF ₂ (CF ₂) ₃ CF ₂ CN	80	2210	78,4 121 117,6 101	345	13
a b c d CF ₃ CF ₂ (CF ₂) ₅ CF ₂ CN	115	2215	78,4 121,8 117 102	445	nc
a b c d f e CF ₃ CF ₂ CF ₂ CF ₂ -CF=CFCN	-65*	2225	79,2 122,6 121 112 104 188		nc
C ₆ F ₅ CN	185	2220	149 (m) 124,2 (o) 134,3 (p)	193	14

* Nous n'avons pas pu obtenir ce produit à un état de pureté totale.

** Composés obtenus antérieurement par une autre méthode.

nc : nouveaux composés.

Exemples d'applicationRéaction du bromure de perfluorobutyl magnésium avec le cyanate d'éthyle

On prépare une solution étherée de cyanate d'éthyle [10] à partir de 3 g (25 mM) d'iminothiocarbonate d'éthyle $\text{CH}_3\text{-S-C(=NH)-OC}_2\text{H}_5$, 6,3 g (29 mM) d'oxyde mercurique jaune, 4,8 g de sulfate de magnésium anhydre (40 mM) et 30 ml d'éther anhydre à 0° pendant une nuit. On filtre sur un filtre plissé pour obtenir une solution limpide de cyanate.

On prépare une solution de bromure de perfluorobutyl magnésium [3] à partir de 2,7 g (25 mM) de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, 1 g de Mg en copeaux, 25 ml d'éther anhydre et 7 g de $\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$ (20 mM). Cette solution est mise dans une ampoule à brome refroidie à -15° environ par un mélange CCl_4 , carboglace. Elle est introduite lentement dans la solution de cyanate refroidie à -15°. On constate qu'aucun produit volatil n'est recueilli dans le piège. Après 2 heures de réaction, on laisse la température remonter à 20° et on hydrolyse le mélange réactionnel par l'acide chlorhydrique dilué. On décante la phase étherée, lave au bicarbonate puis à l'eau. On sèche sur du sulfate de magnésium, on distille l'éther et le produit restant. On recueille 3 g d'ester $\text{C}_4\text{F}_9\text{COOC}_2\text{H}_5$. Eb : 105°.

Spectre IR : $\nu_{\text{C=O}}$: 1780 cm^{-1} .

RMN ^1H : 1,3 ppm (triplet), 3,9 ppm (quadruplet).

RMN ^{19}F : voir tableau II.

Réaction du bromure de perfluorobutylmagnésium avec le cyanate de phényle

Dans le tricol on introduit 6 g (50 mM) de cyanate de phényle préparé selon la méthode de Murray et Zweifel [11] et 40 ml d'éther anhydre. On refroidit le mélange à -15° et on ajoute goutte à goutte une solution de $\text{C}_4\text{F}_9\text{MgBr}$ préparée à partir de 6,5 g (60 mM) de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, 1,6 g de Mg en copeaux, 50 ml d'éther, et 17,3 g (50 mM) de $\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$.

Au bout de 2 h, sous une agitation vigoureuse, on procède à une distillation du nitrile perfluoré en laissant la température remonter à 20°. On recueille dans le piège 7,8 g de nitrile $\text{C}_4\text{F}_9\text{CN}$.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 T. Nguyen, M. Rubinstein, C. Wakselman, *J. Org. Chem.*, sous presse.
- 2 A. Holm, E. Høge-Zensen, *Acta Chem. Scand.*, 528 (1974) 705.
- 3 D.D. Denson, M. Smith, C. Tamborski, *J. Fluorine Chem.*, 3 (1973-74) 247.
- 4 S. Lin, J.M. Miller, *J. Fluorine Chem.*, 9 (1977) 161.
- 5 P. Moreau, G. Dalverny, A. Commeyras, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1976) 174.
P. Moreau, R. Albadri, A. Commeyras, *Nouveau Journal de Chimie*, 1 (1977) 497.
- 6 H. Gilman, R.G. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 65 (1943) 1458.
F. Swarts, *Bull. Classe Sci. Acad. Roy. Belg.* 5 12 (1926) 692.
C.J. Verbanic (Hooker Chem. Corp.) U.S. 3.274.229 (1966).
- 7 F. Olstowski, Dow Chem. Co U.S. 3.017.336 (1962).
- 8 J.W. Vogh, Dow Chem. Co U.S. 3.234.267 (1966).
National Smelting Co. Belg. 630479 (1963).
- 9 H.C. Brown, C.R. Wetzel, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 3724 et 3729.
H.C. Brown, P.D. Schuman, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 1122.
H.C. Brown, C.R. Wetzel, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 3734.
- 10 W.D. Habicher, F. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 7 (1968) 67.
- 11 R.F. Murray, G. Zweifel, *Synthesis* (1980) 150.
- 12 L.L. Monaco, A. Guerrato, D. Fabbro, G. Donadello, *Ger. Offen* 2.018.365 (1971).
- 13 G.M. Tolmacheva, S.P. Krukovskii, E.L. Berman, V.A. Ponomarenko, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* (1976) 1963.
- 14 W.J. Pummer, L.A. Wall, *J. Research Nat. Bur. Standard*, 63A (1959) 167.