

Received: May 14, 1982

SYNTHESE D'ALKENYL ET DE CYCLOALKENYL POLYFLONES

N. THOAI, M. RUBINSTEIN et C. WAKSELMAN

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

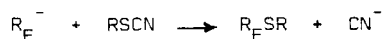
## SUMMARY

A method of synthesis of alkenyl and cycloalkenyl polyflones is described. It involves the reaction of a perfluoro or polyfluoro organometallic compound with an  $\alpha$ -chloro alkyl or cycloalkyl thiocyanate. The obtained sulfide is oxidized into sulfone with m-chloro-perbenzoic acid. Then this sulfone is transformed into vinylpolyflone by dehydrochloration.

## INTRODUCTION

Le groupe perfluoroalkylsulfonyle  $R_FSO_2$  active fortement les liaisons multiples ainsi que les atomes d'hydrogène en  $\alpha$  [1,2]. Cependant, les méthodes de préparation des triflones [1,2] et des nonaflones éthyléniques [3] exigent l'emploi de dérivés d'acides sulfoniques fluorés assez onéreux et elles ne permettent pas d'accéder aux dérivés cycliques.

Dans ce mémoire, on trouvera la description d'une voie d'accès à des alkényl et cycloalkényl polyflones, qui utilise - pour l'introduction de la chaîne perfluorée - la méthode de condensation de dérivés organométalliques sur les thiocyanates indiquée récemment [4]:

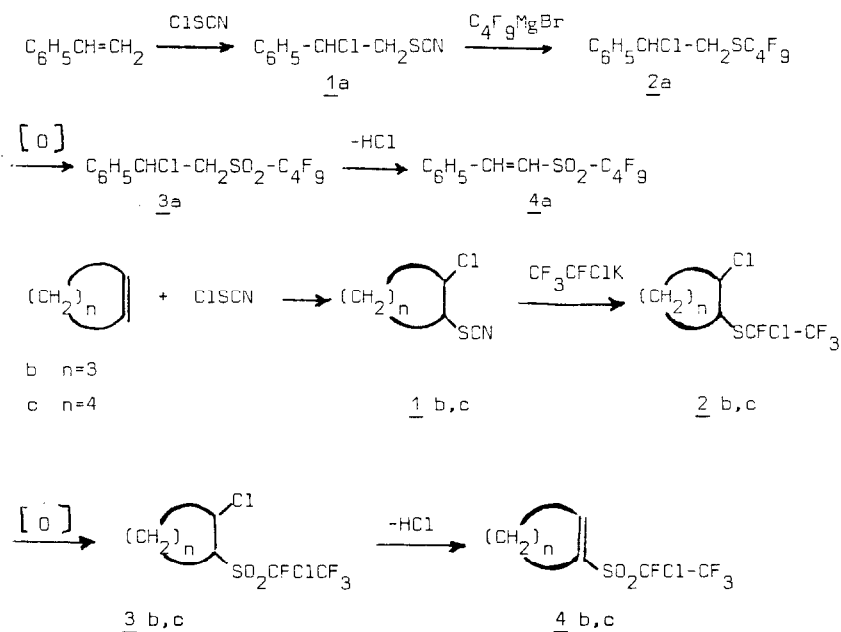


Le carbanion le plus particulièrement utilisé est  $CF_3CFCl^-$  car il s'obtient à bon compte par l'addition de l'ion fluorure sur le chlorotri-fluoroéthylène (Kell F). On peut ensuite oxyder le sulfure ainsi formé en sulfone [5].

Afin de pouvoir créer ultérieurement la liaison éthylénique, il faut que le thiocyanate comporte un groupe partant en position  $\beta$  par rapport à l'atome de soufre, comme, par exemple, un atome d'halogène. L'élimination d'une molécule d'hydracide HX a permis de préparer des sulfures d'alkényle alicycliques non fluorés [6].

## RESULTATS

La méthode a été testée dans le cas de la styrylnonafluone 4a puis utilisée pour la préparation des cycloalkénylpolyflones 4b ( $n=3$ ) et 4c ( $n=4$ ).



Les  $\beta$  chlorothiocyanates 1 s'obtiennent facilement par l'addition du chlorure de thiocyanogène sur les oléfines [7]. La condensation de l'organo-métallique perfluoré ne semble pas affecter l'atome de chlore mais la transformation de 1 en 2 est incomplète. Parmi les méthodes d'oxydation des sulfures fluorés connues [8,9,10], nous avons choisi celle qui fait appel à l'acide métachloroperbenzoïque [10]. La déchlorhydratation de 3a en 4a est aisée ; elle est beaucoup plus difficile en série cyclique, probablement du fait que le chlore est en position cis par rapport à l'hydrogène en  $\alpha$  du groupe polyflone. Les méthodes usuelles d'élimination [11,12] n'ont pas été

efficaces. On a pu finalement réussir la transformation de 3b ou de 3c en 4b ou 4c, respectivement, par l'action de l'hydrure de sodium (NaH) dans le tétrahydrofuranne (THF) au reflux.

Bien que le taux de conversion du thiocyanate 1 soit médiocre, cette nouvelle synthèse permet d'accéder pour la première fois aux dérivés cycliques, à savoir, les cycloalkénylpolyflones.

## PARTIE EXPERIMENTALE

On a enregistré les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN <sup>1</sup>H) à l'aide d'un appareil Hitachi Perkin-Elmer R24 A ; on a utilisé le tétraméthylsilane en tant que référence interne. On a exprimé les déplacements chimiques en parties par million (ppm). On a enregistré les spectres de RMN <sup>19</sup>F à l'aide d'un appareil JEOL C60 HL ; on a exprimé les déplacements chimiques en ppm par rapport au fluorotrichlorométhane (CFCl<sub>3</sub>) comme référence externe. On a mis les composés étudiés en solution dans le deutérochloroforme (CDCl<sub>3</sub>).

On a préparé les thiocyanates d'alkyle et de cycloalkyle selon la méthode de GUY et PEARSON [7]. Nous décrivons une préparation de vinylpolyflone à partir de chlorotrifluoroéthylène (Kell F) et une autre à partir d'un iodure de perfluoroalkyle. Les caractéristiques des produits obtenus sont consignées dans les Tableaux I, II et III.

### Chloro-2 thiocyanato-1 cyclopentane ; 1b

On chauffe un mélange de 200 ml d'acide acétique et de 20 ml d'anhydride acétique au reflux pendant 3 heures. Après refroidissement, on y introduit 20 g de chlore par barbottage, puis 23 g (237 mM) de sulfocyanure de potassium (KSCN) par portions et sous agitation. Il se forme un trouble blanchâtre et le mélange tiédist. On laisse refroidir et on ajoute 16 g (235 mM) de cyclopentène. La température du mélange s'élève spontanément. On abandonne le tout pendant la nuit, puis, on chasse la majeure partie de l'acide acétique sous pression réduite. On élimine les solides par essorage et on distille le filtrat sous vide poussé. On obtient 30 g (185 mM) de composé 1b ; E<sub>5</sub> : 85° ; R % : 78 %.

TABLEAU I

Produits	$C_6H_5$ ppm <sup>c</sup>	$CHC_6H_5$ ppm <sup>c</sup>	$CHS$ ppm	$CF_{2\alpha}$	$CF_{2\beta}$	$CF_{2\gamma}$	$CF_3$	$E_b$	R %
$C_6H_5CHClCH_2SCN$ <u>1a</u>	7.3	5.0	3.47					$E_5: 160^\circ$	35
$C_6H_5CHClCH_2SCF_3$ <u>2a</u>	7.3	4.95	3.48	86.7	119.2	123	80.5	$E_5: 130^\circ$	22
$C_6H_5CHClCH_2SO_2C_2F_5$ <u>3a</u>	7.25	5.35	3.40	111	118.4	122.5	80.4		69 <b>[3a]</b>
$C_6H_5CH=CH-SO_2C_2F_5$ <u>4a</u>	7.5	6.9	7.85	111.7	119.8	124	81		<b>[3a]</b>

TABLEAU II

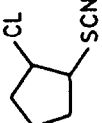
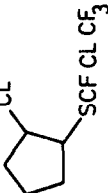
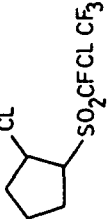
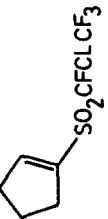
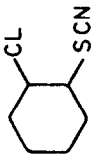
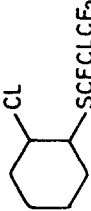
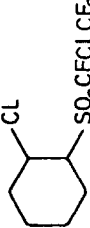

Produits	CHCl ppm	CHS ppm	CH $\alpha_{eq}$ ppm	CH $\alpha_a$ ppm	CH <sub>2</sub> ppm	CFCl ppm	CF <sub>3</sub> ppm	Eb	R %
 <u>1b</u>	4.2	3.6	2.4	~ 2				E <sub>5</sub> : 85°	78
 <u>2b</u>	4.2	3.6	2.4	~ 2	94	79	E <sub>15</sub> : 80°-85°	32	
 <u>3b</u>	4.75	4.1	2.4	~ 2	116	75	E <sub>15</sub> : 110°	68	
 <u>4b</u>	=CH	7.1 ;	CH <sub>2</sub> $\alpha$ 2.6 ;	2.13	116	75	E <sub>15</sub> : 100°	75	

TABLEAU III

Produits	CHX ppm	CHS ppm	CH <sup>αeq</sup> ppm	CH <sup>αex</sup> ppm	CH <sub>28</sub> ppm	CFCl	CF <sub>3</sub>	E <sub>b</sub>	R %
	3.82	3.17	2.32	1.8	1.5			E <sub>0.1</sub> =82°	79 [7]
	4.27	3.7	2.7	1.8 à	1.6	98	78	E <sub>5</sub> =95°	35 nc
	4.1	3.45	2.35	1.85		123	75	E <sub>5</sub> =110°	66 nc
	=CH	7.18	CH <sub>2α</sub> 2.4	CH <sub>28</sub> 1.7		125	75	E <sub>5</sub> =120°	73 nc

Chloro-2 (chloro-1 tétrafluoroéthyl) sulfényl-1 cyclopentane ; 2b

Dans un autoclave en acier inoxydable de 250 ml de capacité, on introduit 6,5 g de composé 1b (40 mM), 100 ml d'acétonitrile anhydre, 10 g de fluorure de potassium (KF), 1 g de fluorure de césium (CsF) et 7 g de chlorotrifluoroéthylène (Kell F). On chauffe le tout à 120°C pendant une vingtaine d'heures au banc d'agitation ; après refroidissement, on dégaze, décharge et filtre le contenu de l'autoclave sur filtre plissé, puis on distille. On recueille, en tête, l'acétonitrile, puis les produits 2b ; E<sub>15</sub> : 80-85°C (3,5 g) et 1b n'ayant pas réagi, E<sub>15</sub> : 90-110°C (1,5 g) ; R % : 32 %.

Chloro-2 (chloro-1 tétrafluoroéthyl) sulfonyl-1 cyclopentane ; 3b

On dissout 3,5 g (13 mM) de composé 2b et 4,5 g (20 mM) d'acide méta-chloroperbenzoïque dans 50 ml de chlorure de méthylène et on agite le mélange pendant 2 jours à la température ambiante. On élimine l'acide méta-chloroperbenzoïque par essorage ; on chasse le solvant sous pression réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif et on distille le résidu. On obtient 2,7 g de composé 3b, E<sub>15</sub> : 110-130°C ; R % : 68 %.

(chloro-1 tétrafluoroéthyl) sulfonyl 1-cyclopentène-1 ; 4b

On prépare une solution de 2,7 g du composé 3b dans 5 ml de THF anhydre. On l'ajoute, goutte à goutte, à une suspension dans 15 ml de THF anhydre de 0,5 g d'hydrure de sodium (NaH à 50 % dans l'huile). On chauffe le mélange au reflux pendant une demi-heure, détruit l'excès de NaH à l'aide d'acide chlorhydrique dilué. On extrait la phase aqueuse à l'éther, chasse les solvants et distille le résidu. On recueille 1,8 g de composé 4b, E<sub>15</sub> : 95-100°C ; R % : 75 %. Analyse pour la formule brute C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>ClF<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S : trouvé : C, 31,62 ; H, 2,66 ; F, 28,48 ; Cl, 13,35 ; calculé : C, 31,53 ; H, 2,64 ; F, 28,50 ; Cl, 13,32.

(chloro-1 tétrafluoroéthyl) sulfonyl-1 cyclohexène-1 ; 4c

On prépare ce composé comme le composé 4b. Analyse pour la formule brute C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>ClF<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S : trouvé : C, 34,83 ; H, 3,35 ; F, 26,41 ; calculé : C, 34,24 ; H, 3,23 ; F, 27,07.

α-styrylnonaflone ; 4a

On prépare une solution de C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>MgBr à partir de 0,72 g (30 mA) de magnésium en tournures, 3 g (28 mM) de bromoéthane, 7,9 g (23 mM) d'iode de per-

fluorobutyle et de 40 ml d'éther éthylique anhydre [13]. On introduit par portions cette solution - maintenue à  $-15^{\circ}\text{C}$  - dans une solution de 4,7 g (22 mM) de chloro-2 thiocyanatoéthylbenzène 1a dans 20 ml d'éther éthylique maintenue à  $-15^{\circ}\text{C}$ . Après une heure d'agitation à cette température, on laisse le mélange réactionnel revenir à la température ambiante, on l'hydrolyse par l'acide sulfurique dilué, extrait à l'éther éthylique, sèche, puis élimine le solvant. Par distillation du résidu sous pression réduite, on obtient les fractions suivantes :  $E_5$  :  $80-100^{\circ}\text{C}$  ; 1,2 g, produit de décomposition thermique du magnésien perfluoré ;  $E_5$  :  $130^{\circ}\text{C}$  ; 2 g, composé 2a ;  $E_5$  :  $160^{\circ}$  ; 1,5 g, composé 1a n'ayant pas réagi. Rdt % : 22 %.

On oxyde 2 g de composé 2a par 1,8 g d'acide m-chloroperbenzoïque en solution dans 40 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pendant 2 jours à la température ambiante. On élimine l'acide m-chlorobenzoïque formé par filtration, concentre le filtrat sous pression réduite et le chromatographie sur une colonne de silica gel en utilisant le benzène comme éluant. Le composé 3b (0,7 g) s'élué en premier, suivi de l'acide m-chlorobenzoïque. Rdt % : 69 %.

On déchlorhydrate 0,7 g de composé 3b par 0,4 g de triéthylamine dans 5 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Après un lavage à l'eau suivi de l'élimination du solvant, on identifie le composé 4b par comparaison avec les données RMN  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$  de la littérature [3].

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 J.B. Hendrickson, D.D. Sternbach, K.W. Bair, Accounts Chem. Res., (1977)
- 2 L.M. Yagupol'skii, A.G. Panteleimanov, V.V. Orda, Zh. Obshch. Khim., 306. 36 (1966) 416.
- 3 a) M. Hanack, K. Laping, Tetrahedron Lett., (1977) 4493.  
b) K. Laping, M. Hanack, Tetrahedron Lett., (1979) 1309.
- 4 T. Nguyen, M. Rubinstein, C. Wakselman, J. Org. Chem., 46 (1981) 1938.
- 5 E. Block, "Reactions of Organosulfur Compounds", Academic Press New York, (1978)16.
- 6 W. Verboom, J. Meijer, L. Brandoma, Synthesis (1978) 577.
- 7 R.G. Guy, I. Pearson, J. Chem. Soc. Perkin Trans I, (1973) 281.  
R.G. Guy, I. Pearson, J. Chem. Soc. Perkin Trans II, (1973) 1359.
- 8 J.F. Harris Jr., J. Org. Chem., 32 (1967) 2063.  
W.E. Truce, G.H. Birum, E.T. McBee, J. Am. Chem. Soc., 74 (1952) 3594.
- 9 G.W. Gokel, H.M. Gerdes, D.M. Dishong, J. Org. Chem., 45 (1980) 3634.
- 10 C.A. Burton, J.M. Shreeve, Inorg. Chem., 16 (1977) 1039.
- 11 J.G. Traynham, D.B. Stone, J.L. Couvillon, J. Org. Chem., 32 (1967) 510.
- 12 R.P. Holysz, J. Am. Chem. Soc., 75 (1953) 4432.  
R. Joly, J. Warnant, G. Nominé, D. Bertin, Bull. Soc. Chim. Fr., (1958) 366.
- 13 D.D. Denson, M. Smith, C. Tamborski, J. Fluorine Chem., 3 (1973-1974) 247.