

Received: March 3, 1983; accepted: April 6, 1983

SYNTHESE DE F-ALKYL OXIRANNES

C.COUDURES, R.PASTOR et A.CAMBON

Laboratoire de Chimie Organique du Fluor, U.E.R.-I.M.S.P.,
Faculté des Sciences, Parc Valrose, 06034-Nice Cedex (France)

SUMMARY

The perfluoroalkyloxirans were obtained with good yields from the long chain perfluoroalkyl ethylenes $R_FCH=CH_2$. All the reaction intermediates were isolated and described. Their structure was determined by the usual spectroscopy methods : N.M.R., infra-red, mass spectrometry and by microanalysis.

RESUME

Les perfluoroalkyl oxyrannes ont été préparés avec de bons rendements à partir des perfluoroalkyléthylènes $R_FCH=CH_2$ à longue chaîne. Les intermédiaires de réaction ont été isolés et décrits. Leur structure a été établie par les techniques de spectrométrie habituelles : R.M.N., I.R., Masse et par analyse élémentaire.

INTRODUCTION

Les époxydes occupent une place importante en synthèse organique du fait de leur grande réactivité; ils sont connus depuis très longtemps et présentent une grande diversité. Par contre, il existe très peu d'exemples de synthèse d'oxirannes en série F-alkylée.

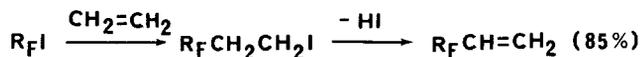
Une mise au point sur la synthèse d'époxydes fluorés a été effectuée par TARRANT et Coll. {1}. La plupart des travaux cités concernent les époxydes totalement ou partiellement fluorés du

type $R_F-\text{CF}(\text{O})-\text{CF}_2$ ou $R_F-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2$. Peu de références concernent la synthèse de F-alkyl oxiranes du type $R_F-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2$. Lorsque de tels produits ont été atteints, les auteurs se sont limités à des chaînes courtes CF_3 , C_3F_7 {2-7} et bien souvent les produits de départ sont d'un accès relativement difficile ($R_F-\text{C}-\text{R}$,
 $R_F-\text{CHO}$, $R_F-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{R}$) {2,5}. Quelques brevets rapportent l'utilisation d'époxydes intermédiaires dans la préparation de tensioactifs, gommes ou laques {8,9,10}, mais ni leur mode de synthèse, ni leurs caractéristiques ne sont décrits.

Notre but était de préparer par une méthode simple, à partir de matières premières facilement accessibles, des F-époxydes à longue chaîne (C_4F_9 , C_6F_{13} , C_8F_{17}) pouvant être utilisés comme intermédiaires de synthèse dans la préparation de vernis, de transporteurs biologiques de gaz dissous, de tensioactifs, préoccupations majeures de notre équipe de recherche.

CHOIX DE LA METHODE

Les produits de départ imposés étaient les perfluoroalkyléthylènes* obtenus en deux étapes par télomérisation des iodures de F-alkyles sur l'éthylène suivie d'une déshydrohalogénéation {11 -13} :



Nous avons rejeté toutes les méthodes faisant appel à des aldéhydes ou à des cétones F-alkylés et les méthodes faisant appel à des réactions difficiles à industrialiser (utilisation de magnésiens perfluorés par exemple) {6}. Deux possibilités pouvaient alors être envisagées :

* Les F-alkyl éthylènes ont été aimablement fournis par la Société P.C.U.K. que nous tenons à remercier.

- L'oxydation directe des F-alkyléthylènes
- Le passage par un intermédiaire halohydrine ou haloacétoxylé.

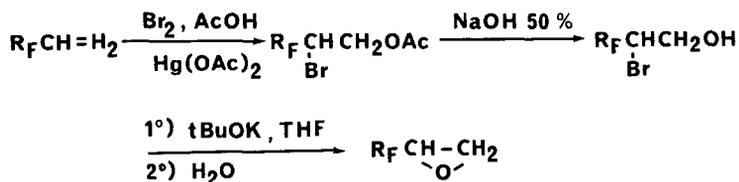
Bien qu'aucun exemple d'oxydation directe du trifluoro-3,3,3 propène n'ait été relevé dans la littérature, nous avons tenté d'exploiter cette méthode qui est courante et conduit à de bons rendements en série hydrocarbonée. Aucun des essais effectués (peracides ou eau oxygénée), n'a été positif. Nous avons donc abandonné cette voie.

La mise au point de bromhydrines-1,2 ou de composés bromoacétoxylés-1,2 et leur cyclisation en oxirannes F-alkylés a été laborieuse. Nous donnons dans le Schéma I, l'ensemble des tentatives qui ont été réalisées.

La méthode qui nous a conduits aux meilleurs résultats est indiquée dans ce tableau par les flèches épaisses (\rightarrow). Elle consiste dans un premier temps à faire réagir le brome dans l'acide acétique en présence d'acétate mercurique selon la méthode préconisée par KNUNYANTS [7]. L'hydrolyse basique du composé obtenu conduit ensuite à la bromhydrine-1,2 qui est dans un dernier temps transformée en oxiranne par action du tertio-butylate de potassium dans le THF.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Le schéma réactionnel utilisé est le suivant avec $R_F = C_4F_9$, C_6F_{13} , C_8F_{17} :



Première étape

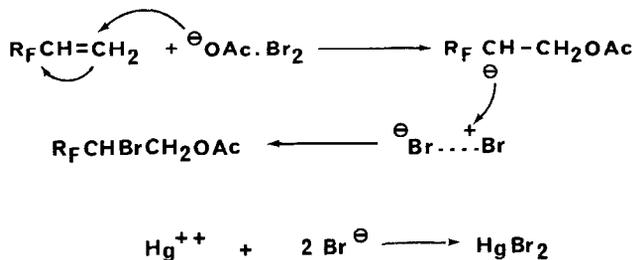
Le mécanisme classique d'une telle réaction d'addition sur les oléfines hydrocarbonées en présence de sels de mercure met en jeu un intermédiaire mercurique du type $R-CH-CH_2OAc$ qui est isolé [14,15].

$$\begin{array}{c} | \\ R-CH-CH_2OAc \\ | \\ HgOAc \end{array}$$

Dans le cas des F-alkyléthylènes nous n'avons isolé ni $R_F-CH-CH_2OAc$, ni $R_F-CH-CH_2$, ni aucun composé hydroxylé résultant éventuellement de leur hydrolyse.

$$\begin{array}{c} | \\ R_F-CH-CH_2OAc \\ | \\ HgOAc \end{array} \quad , \quad \begin{array}{c} | \\ R_F-CH-CH_2 \\ | \\ OAc \end{array} \quad , \quad \begin{array}{c} | \\ R_F-CH-CH_2 \\ | \\ HgOAc \end{array}$$

Nous appuyant sur les travaux de KNUNYANTS [7], nous pensons qu'un mécanisme du type ci-après décrit beaucoup mieux la réalité.



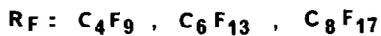
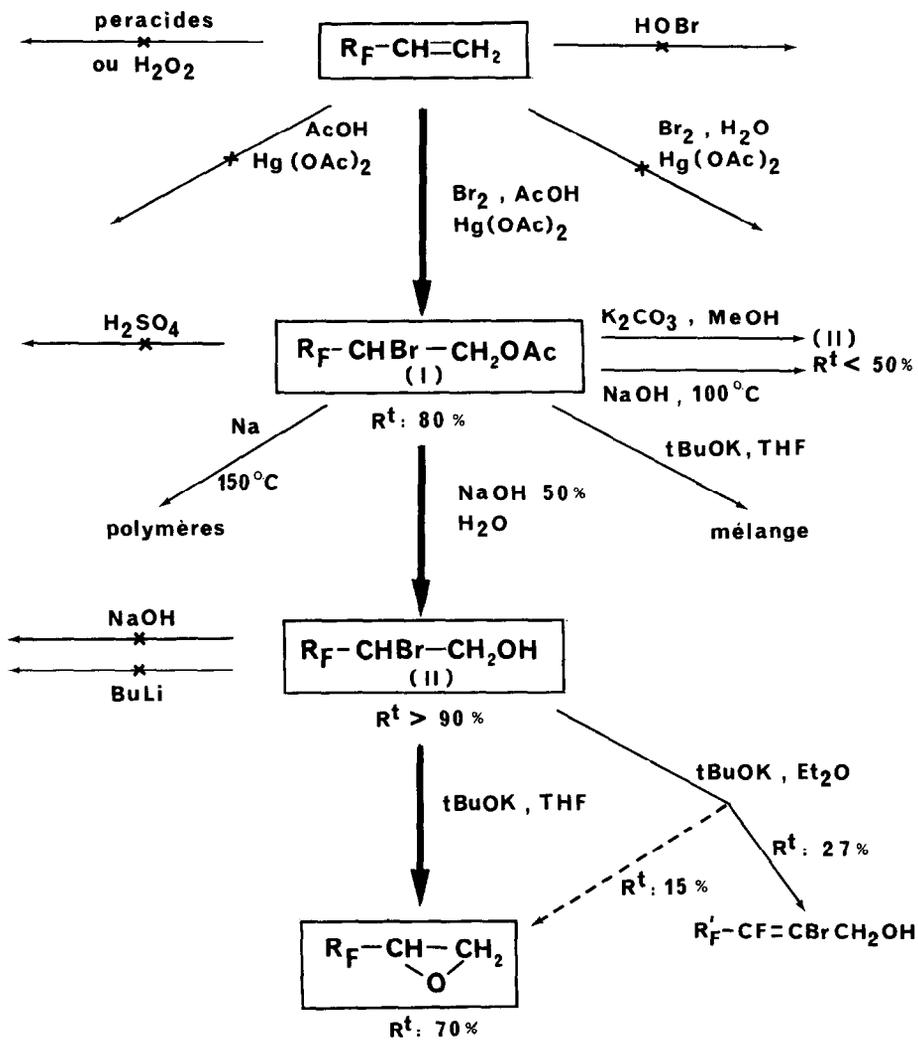
La rapidité avec laquelle le brome s'additionne aux fluorooléfines dans l'acide acétique glacial peut s'expliquer par une augmentation de la polarisation de la molécule de brome dans le solvant polaire avec formation des complexes $\text{Br}_3^{(-)}$ et $\text{Br}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CO}_2^{\ominus}$ qui provoquent une attaque nucléophile sur la double liaison des fluorooléfines appauvrie en électrons π .

Deuxième étape

L'hydrolyse de l'acétate obtenu (I) peut être réalisée en milieu acide ou basique :

- Avec l'acide sulfurique dilué, nous avons intégralement récupéré le produit de départ, même après plusieurs jours de réaction.

- L'utilisation d'une base faible telle que le carbonate de potassium conduit à la bromhydrine mais le rendement est faible (15-20%).



Schema I Tentatives d'obtention des F-alkyl-oxiranes

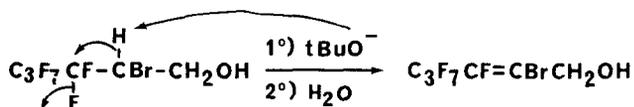
- La réaction est pratiquement quantitative (95% de produit récupéré après recristallisation) avec la soude aqueuse à 40%.

Troisième étape

Les méthodes classiques d'époxydation à partir des halo-hydrines ont été testées; elles se sont révélées infructueuses. Avec la potasse alcoolique ou la soude concentrée à 100°C, la bromhydrine (II) a été intégralement récupérée. Les organométalliques tels que le n-butyl lithium, conduisent à des mélanges de polymères.

Par contre, le tertiobutylate de potassium nous a conduits à des résultats beaucoup plus satisfaisants :

- Dans l'éther éthylique, on obtient 15% d'époxyde et 27% d'un produit qui a été identifié comme étant $C_3F_7-CF=CBr-CH_2OH$. Nous pensons que ce produit résulte d'une réaction d'élimination:



compétitive de la réaction de substitution intramoléculaire qui conduit à l'époxyde.

- Dans le D.M.S.O., nous avons obtenu 37% d'époxyde et des produits de polymérisation ;

- Dans le T.H.F., l'époxyde est le seul produit obtenu ($R^t=70\%$ en produit récupéré).

Les résultats (rendements et caractéristiques physiques) des différents composés obtenus sont donnés dans le Tableau II.

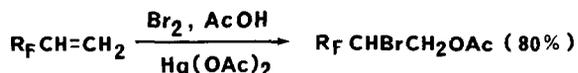
TABLEAU II

Rendements et caractéristiques physiques des composés obtenus

R_F	$R_F\text{CH}=\text{CH}_2$	$R_F\overset{\text{Br}}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\text{OAc}$	$R_F\overset{\text{Br}}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\text{OH}$	$R_F\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2$
C_4F_9	$Eb_{760} = 59^\circ\text{C}$	Rt: 80% $Eb_{10} = 77^\circ\text{C}$	Rt: 90% $Eb_{20} = 62^\circ\text{C}$	Rt: 70% $Eb_{40} = 49^\circ\text{C}$
C_6F_{13}	$Eb_{760} = 107^\circ\text{C}$	Rt: 80% $Eb_{10} = 95^\circ\text{C}$	Rt: 95% F = 62°C	Rt: 70% $Eb_{40} = 70^\circ\text{C}$
C_8F_{17}	$Eb_{760} = 147^\circ\text{C}$	Rt: 80% $Eb_{10} = 124^\circ\text{C}$ F = 24°C	Rt: 95% F = 105°C	Rt: 70% $Eb_{60} = 99^\circ\text{C}$

PARTIE EXPERIMENTALE

1) Acétates de trihydryl-1,1,2 bromo-2 F-alcanes



Dans un ballon de 250cc équipé d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, refroidi à 0°C et contenant 50cc d'acide acétique glacial et 20g d'acétate mercurique, on ajoute 6cc de brome, puis 0,078 moles de F-alkyl éthylène, goutte à goutte, en agitant vigoureusement. L'agitation est maintenue à température ambiante jusqu'à ce que le mélange soit légèrement décoloré. Les produits solides sont éliminés par filtration et lavés à l'eau et à l'éther.

Le filtrat est alors dilué dans l'eau glacée, lavé par une solution de thiosulfate de sodium pour éliminer l'excès de brome, et décanté.

La phase aqueuse est extraite trois fois à l'éther après neutralisation par une solution de soude à 40%. Les phases éthérées sont réunies, neutralisées par une solution aqueuse de carbonate de potassium et séchées sur sulfate de sodium.

Le solvant est chassé et le résidu rectifié sous vide. On obtient ainsi les acétates de trihydril-1,1,2 bromo-2 F-alkyles sous forme de liquides incolores (solide blanc à température ambiante dans le cas du F-décyle : F=24°C).

L'identification a été réalisée par les techniques habituelles : analyse élémentaire, infra-rouge, R.M.N. du proton et du fluor, spectrométrie de masse.

Prenons comme exemple le cas de $C_6F_{13}CHBr-CH_2OAc$.

- L'ionisation chimique en spectrométrie de masse permet de lui attribuer une masse moléculaire de 484-486 (pics isotopiques 50%-50%, indiquant la présence d'un atome de brome).

- La nature de la chaîne $R_F(C_6F_{13})$ est confirmée par la R.M.N. de ^{19}F :

δ (ppm/ $CFCl_3$) : $\delta CF_{2\alpha}$ porté par un carbone asymétrique :

- 110,0 et - 114,3 J(C-F)=272Hz

$\delta CF_{2\beta}$: - 119,9 δCF_2-CF_2 : -122,2 et -123,1 $\delta CF_{2\omega}$ = -126,6

δCF_3 = -81,3

- Le spectre infra-rouge confirme la présence d'un carbonyle attribuable à un ester ($1745cm^{-1}$).

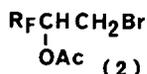
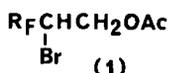
- La R.M.N. 1H présente entre autres un signal à 2,12ppm attribuable à un méthyle du groupement acétate.

- L'analyse élémentaire :

C%	H%	O%
Calc. : 24,74	1,24	6,59
Trouvé: 25,01	1,19	6,53

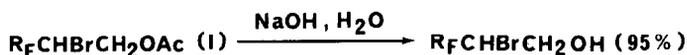
jointe à ces résultats spectroscopiques, permet d'attribuer à ce composé la formule brute globale : $C_{10}H_{13}BrH_6O_2$.

Nous pouvons donc proposer deux structures :



Le déplacement chimique par rapport au T.M.S. du groupement méthylène en R.M.N. ^1H (4,5ppm) permet de proposer la formule (1).

2) Trihydryl-1,1,2 bromo-2 F-alcools-1



Dans un ballon de 500cc surmonté d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on place 50g. de soude dissous dans 60cc d'eau 0,06 moles d'acétate de trihydryl-1,1,2 bromo-2 F-alkyle sont ajoutées goutte à goutte à 0°C. Après addition, le mélange réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pendant une heure environ, puis chauffé progressivement jusqu'à 40°C. Une agitation vigoureuse est nécessaire, car le mélange devient pâteux. Au bout d'une demi-heure, on laisse refroidir et on neutralise à 0°C par une solution d'acide sulfurique à 10% (l'acide doit être dilué pour éviter la précipitation de sulfate de sodium hydraté); dès que le pH devient neutre la bromhydrine précipite; elle est alors essorée, reprise à l'éther et séchée sur sulfate de sodium; l'éther est chassé sous vide. La bromhydrine recueillie est recristallisée dans l'éther de pétrole. On obtient des paillettes blanches brillantes.

Remarque

a) L'acétate en C_8F_{17} étant solide à température ambiante, c'est la solution de soude qui est additionnée goutte à goutte par l'ampoule à brome.

b) Le trihydryl-1,1,2 bromo-2 F-hexanol-1 est un liquide incolore visqueux. Après neutralisation par l'acide sulfurique, la solution est donc extraite à l'éther, séchée sur sulfate de sodium. Le solvant est chassé et le résidu rectifié sous vide.

L'identification a été réalisée par les techniques habituelles. Prenons comme exemple le cas de $C_4F_9-CHBr-CH_2OH$.

- L'ionisation chimique, en spectrométrie de masse, donne une masse moléculaire de 342-344 (pics isotopiques 50%-50% ce qui confirme la présence d'un atome de brome).

- La nature de la chaîne R_F (C_4F_9) est confirmée par la R.M.N. du fluor.

(δ en ppm/ $CFCl_3$)

$\delta CF_{2\alpha}$ porté par un carbone asymétrique : -110,2 et -114,3

$$J(C-F) = 290 \text{ Hz}$$

$\delta CF_{2\beta} = -121,6$; $\delta CF_{2\omega} = -126,8$; $\delta CF_3 = -81,4$

- En infra-rouge on note la disparition de l'absorption $\nu(C=O)$ et l'apparition d'une absorption $\nu(O-H)$ vers 3600cm^{-1} .

- En R.M.N. 1H , le proton porté par le carbone asymétrique résonne pratiquement au même champ que celui de l'acétate, ce qui montre que son environnement chimique n'a pas changé, alors que les protons du groupement méthylène sont déplacés vers les champs forts et résonnent à 4,1ppm. Enfin, un singulet large à 1,9ppm a été attribué à un proton hydroxylique.

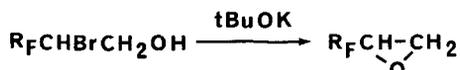
- L'analyse élémentaire :

	<u>C%</u>	<u>H%</u>	<u>O%</u>
Calc. :	20,99	1,17	4,66
Trouvé :	<u>21,10</u>	<u>1,23</u>	<u>4,59</u>

jointe à ces résultats nous permet d'attribuer à ce composé la formule brute globale : $C_6F_9BrH_4O$.

Nous pouvons donc proposer comme structure $C_4F_9\underset{\text{Br}}{\text{CH}}-CH_2OH$

3) Trihydril-1,1,2 époxy-1,2 F-alcanes



Dans un ballon rodé de 250cc équipé d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, et placé sous atmosphère d'azote, on introduit 12,6g de tertibutylate de potassium, que l'on met en suspension dans le T.H.F. anhydre; après refroidissement vers -10°C par un bain glace-sel, on additionne lentement 0,056 moles de trihydril-1,1,2 bromo-2 F-alcool-1 dans 50cc de T.H.F. Le mélange réactionnel est abandonné sous agitation jusqu'à température ambiante. Il devient pâteux et prend une coloration sombre. On refroidit alors de nouveau entre 0 et -10°C et on hydrolyse. La phase organique est décantée et la phase aqueuse extraite plusieurs fois à l'éther (l'extraction est facilitée si l'on sature la phase aqueuse avec du chlorure de sodium). Les phases organiques sont réunies et lavées. Les solvants sont séchés sur sulfate de sodium et chassés sous vide. Le résidu est repris à l'éther et les polymères sont éliminés par filtration sur colonne d'alumine. L'éther est chassé et le liquide jaune pâle recueilli est rectifié sous vide.

Les époxydes se présentent sous forme de liquides incolores visqueux ayant une odeur désagréable très caractéristique.

L'identification a été réalisée par les techniques habituelles. Prenons le cas de $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{-CH}\begin{array}{l} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array}\text{CH}_2$:

- L'ionisation chimique, en spectrométrie de masse, nous donne une masse moléculaire de 462.

- La nature de la chaîne $\text{R}_F(\text{C}_8\text{F}_{17})$ est confirmée par la R.M.N. ^{19}F .

$\delta\text{ppm}/\text{CFCl}_3$: $\delta\text{CF}_{2\alpha} = -122,7$; $\delta\text{CF}_{2\beta} = -122,7$; $\delta(\text{CF}_2)_{4\gamma} = -122,7, -123,6$
 $-124,7$ et $-125,7$; $\delta\text{CF}_{2\omega} = -127,0$; $\delta\text{CF}_3 = -81,4$;

Grâce à l'analyse élémentaire :

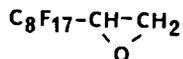
	C%	H%	O%
Calc. :	25,97	0,65	3,46
Trouvé :	26,04	0,72	3,31

nous pouvons déduire que la formule brute est $C_{10}F_{17}H_3O$ et que le composé présente un centre d'insaturation.

- L'infra-rouge n'indique ni fonction carbonyle, ni double liaison. L'absorption $\nu(O-H)$ a disparu, mais une absorption intense apparaît vers 900cm^{-1} , justement caractéristique des éthers cycliques et plus particulièrement des oxiranes {10}.

- Enfin, la R.M.N. du proton présente deux massifs d'intégration 1/2 à 4,0 et 3,0ppm ce qui confirme l'existence d'un groupement $CH-CH_2$.

Nous pouvons donc établir sans ambiguïté la structure du composé :



BIBLIOGRAPHIE

- 1 P. TARRANT, E. G. ALLISON, K. P. BARTHOLD, E. C. STUMP, Fluor. Chem. Rev. 5 (1971) 77.
- 2 R. H. GROTH, J. Org. Chem., 25 (1960) 102-5.
- 3 E. T. Mc. BEE, J. Amer. Chem. Soc., 75 (1957) 4091.
- 4 E. T. Mc. BEE, T. M. BURTON, J. Amer. Chem. Soc., 74 (1952) 3022.
- 5 E. T. Mc. BEE, O. R. PIERCE, J. Amer. Chem. Soc., 75 (1953) 1609.
- 6 V. A. PONOMARENKO, A. M. KHOMUTOV, N. A. ZADOROZHNYI, Izv. Akad. Nauk., U.S.S.R., Ser. Khim., 8 (1968) 1847-51.
- 7 I. L. KNUNYANTS, E. Ya. PERVOVA, V. V. TYULENEVA, Bull. Acad. Sci., U.S.S.R., Div. Chem. Sci., (1956) 853-6.
- 8 R. A. SULZBACH, Ger. Offen., 2 (1977) 557655.
- 9 A. G. PITTMANN, W. L. WASLEY, Ger. Offen., 2 (1975) 059013
- 10 CIBA-GEIGY, A. G., Fr. Demande 2 (1944) 252331.
- 11 R. N. HASZELDINE, K. LEEDHAM, J. Chem. Soc., (1952) 3483.
- 12 W. J. HICKINBOTTOM, J. Chem. Soc., (1948) 1331.
- 13 W. L. LIKHTEROV, V. S. ELTIS, Zhur. Obschei. Khim., 27 (1957) 2867-71.
- 14 V. GOMEZ-ARANDA, J. BARLUENGA, M. YUS, G. ASENSIO, Synthesis, 11 (1974) 8067.
- 15 H. K. HALL Jr., J. P. SCHAEFER, R. J. SPANGORD, J. Org. Chem., 37 (20), (1972) 3070.
- 16 L. J. BELLAMY, "The Infra-red spectra of complexes molecules", Methuen (London) (1964), 187.