

Received: May 12, 1986; accepted: October 11, 1986

**SYNTHESE D'ETHERS ET DE THIOETHERS ALLYLIQUES FLUORES PAR CATALYSE
PAR TRANSFERT DE PHASE**

B. BOUTEVIN, B. YOUSSEF

Laboratoire de Chimie Appliquée, UA-CNRS N° 1193
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier
8, rue de l'Ecole Normale
34075 Montpellier Cédex (France)

S. BOILEAU et A.M. GARNAULT

Collège de France, VA-CNRS N° 24
11, place Marcelin Berthelot
75231 Paris Cédex 05 (France)

RESUME

Plusieurs éthers, thioéthers et diéthers allyliques fluorés ont été préparés avec d'excellents rendements par catalyse par transfert de phase (CTP). Les composés halogénés utilisés sont les chlorures et les bromures d'allyle, le p-chlorométhylstyrène. Les alcools fluorés utilisés sont le pentafluorophénol aromatique et plusieurs aliphatiques : CF_3-CH_2OH , $CF_2H-CF_2-CH_2-OH$, $ClCF_2CF_2-CH_2OH$, $C_6F_{13}C_2H_4OH$, $HO-CH_2-CF_2-CFCl-CF_2-CH_2OH$ et $HO-C_6H_4-C(CF_3)_2-C_6H_4-OH$. Tous ces nouveaux composés ont été caractérisés par 1H et ^{13}C RMN. Nous concluons que la CTP est la meilleure méthode pour obtenir les composés allyliques et diallyliques.

SUMMARY

Several fluorinated allylic ethers, thioethers and diethers have been prepared in excellent yields by phase transfer catalysis (CTP). The used halogenated compounds are allyl chloride and bromide, p-chloromethylstyrene. The used fluorinated alcohols are aromatic pentafluorophenol and various aliphatics : CF_3-CH_2OH , $CF_2H-CF_2-CH_2-OH$, $ClCF_2CF_2-CH_2OH$, $C_6F_{13}C_2H_4OH$, $HO-CH_2-CF_2-CFCl-CF_2-CH_2OH$ and $HO-C_6H_4-C(CF_3)_2-C_6H_4-OH$. All these new compounds have been characterized by 1H and ^{13}C NMR. We conclude that CTP is the best method to obtain allylic and diallylic compounds.

INTRODUCTION

Parmi les méthodes de préparation des éthers allyliques fluorés, nous pouvons mentionner celle décrite par PITTMAN et coll. [1] qui est une réaction de substitution entre le produit obtenu par addition de KF sur une cétone perhalogénée et un halogénure allylique comme le bromure d'allyle. Toutefois, ce type de réaction nécessite des conditions sévères et il ne conduit qu'à des éthers allyliques porteurs de fluor sur le carbone en α de l'atome d'oxygène du type $(RF)_2 CF-O-CH_2-CH=CH_2$. La préparation des oléfines $R_FCH_2-O-CH_2-CH=CH_2$ par réaction de R_FCH_2OH avec le bromure d'allyle en présence de K_2CO_3 , à reflux dans l'acétone pendant 72 heures est décrite [2]. Ainsi, l'oléfine comportant le groupement $R_F=C_3F_7-$ a été obtenue avec un rendement de 52 %.

Lors de la dernière décennie, la catalyse par transfert de phase a été largement utilisée en chimie organique [3,4], en particulier pour la préparation d'éthers non symétriques [5] et plus récemment, pour synthétiser des éthers diallyliques et des polyéthers allyliques [6]. Cette méthode de mise en œuvre simple et peu coûteuse n'a pas encore été appliquée à la synthèse d'éthers allyliques fluorés. Nous présentons ici la préparation et la caractérisation de nouveaux éthers et diéthers allyliques fluorés ainsi que d'un thioéther. Ces composés sont obtenus par réaction d'alcools primaires perfluorés, de diols ou de thiol avec un halogénure d'allyle (généralement utilisé comme solvant) en présence de soude aqueuse et d'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium (TBAH) comme catalyseur.

RESULTATS ET DISCUSSION

Les résultats sont regroupés dans les tableaux I et II. Certains essais ont été réalisés sur des réactifs non fluorés pour mettre la méthode au point et comparer les réactivités (essais 1, 2, 14 à 17, 19). Nous avons obtenu l'oxyde d'allyle et de n-octyle

avec un rendement de 80 %. Ce composé a déjà été synthétisé, soit par action de l'octanolate de sodium sur le bromure d'allyle [7,8] soit par réaction du chlorure d'allyle avec le n-octanol sur du cuivre divisé [9]. La première méthode conduit au mélange de l'éther d'allyle et d'octyle et de l'octène [8] alors que la seconde donne un rendement de 85 % en éther allylique [9]. Les éthers allyliques obtenus lors des essais 3 à 11, 16', 18, 20 sont des composés nouveaux. Les rendements sont généralement excellents. Plusieurs essais ont été réalisés avec l'alcool $C_6F_{13}C_2H_4OH$ dans des conditions comparables. Nous avons d'abord vérifié qu'en absence de catalyseur de transfert de phase (TBAH) et en chauffant à 40° C durant 6 heures nous n'obtenions pas d'éther allylique. Les essais 4 et 5 prouvent d'autre part que le chlorure d'allyle donne de meilleurs rendements que le bromure d'allyle dans des conditions comparables. L'atome de chlore est un meilleur "nucléofuge" dans les conditions de la catalyse par transfert de phase [4]. Le rendement en éther allylique est augmenté en opérant à une température plus élevée dans le cas du bromure d'allyle (essai 6). Des essais comparatifs sur les alcools CH_3CH_2OH , CF_3CH_2OH et CCl_3CH_2OH montrent que l'utilisation de la soude aqueuse à 50 % est à proscrire dans le cas du réactif chloré et nous avons vérifié l'ordre de réactivité suivant pour les trois alcools $CCl_3CH_2OH > CF_3CH_2OH > CH_3CH_2OH$ (essais 12 à 16). Dans le cas des diols, nous avons obtenu avec un meilleur rendement le dérivé diallylique perfluoré pour le diol aliphatique (essais 17 et 18) alors que le bisphénol A a donné de meilleurs résultats que le bisphénol A fluoré dans les mêmes conditions opératoires (essais 19 et 20).

Tous ces composés ont été caractérisés par RMN du 1H et certains par RMN du ^{13}C , l'interprétation de ces spectres est donnée respectivement dans les tableaux III et IV.

Nous avons envisagé la réaction de l'iodure $C_6F_{13}-C_2H_4I$ sur l'alcool allylique par CTP pour obtenir ces mêmes éthers. On constate que, dans tous les processus expérimentaux utilisés, la

TABLEAU I

Préparation d'éthers et de thioéther allyliques perfluorés dans les conditions de la catalyse par transfert de phase (TBAH: 10%mol. par rapport à -OH ou -SH)

Essais	Réactif (mole)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (ml)	NaOH50% (ml)	Agitation (t.p.m.)	t (°C)	Temps de réaction (h)	Rendement (%)	Ebullition (°C)
1	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ ($7,7 \times 10^{-2}$)	31	80	500	42	6	80*	87/12torrs
2	($0,5 \times 10^{-2}$)	10	10	450	40	6	86	
3	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ (1,648)	480	1500	500	44.45	12	94	76/20torrs
4	($0,69 \times 10^{-2}$)	10	7,5	400	40	6	95	
5**	($0,69 \times 10^{-2}$)	10	7,5	400	40	6	57	
6**	($0,69 \times 10^{-2}$)	10	7,5	400	65	8	87	
7	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ ($0,69 \times 10^{-2}$)	10	7,5	400	40	6	95	101/20torrs
8	$\text{H}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}^+$ ($1,38 \times 10^{-2}$)	10	7,5	400	38	6	95	
9	$\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}/$ $\text{CF}_2\text{HClCF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ($1,38 \times 10^{-2}$)	10	7,5	400	40	6	65	96/760torrs
10	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{SH}$ ($0,69 \times 10^{-2}$)	10	7,5	400	18	2	95	91/20torrs
11	($3,95 \times 10^{-2}$)	8	35	500	40	6	78*	

12	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (2×10^{-2})	10	7,5	500	40	6	38	82/760torrs
13	(4×10^{-2})	10	8***	400	40	6	50	
14	$\text{OCl}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (2×10^{-2})	10	7,5	400	40	6	pas d'oléfine	
15	(2×10^{-2})	10	8***	400	40	6	60	93/20torrs
16	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ($5,4 \times 10^{-2}$)	10	7,5	400	40	6	15	65/760torrs
16'	$\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$ (0,097)	30	70 ****	500	44	6	60	64/20torrs

* Rendement en produit distillé

** L'halogénure est le bromure d'allyle

+ n=1,2,3 { n=1(60%) ; n=2(30%) ; n=3(10%) ; %molaires}

*** Soude 6N

**** Soude 4N

TABLEAU II

Préparation de diéthers allyliques perfluorés dans les conditions de la catalyse par transfert de phase (TBAH = 10 % mol. par rapport à -OH)

Essais	Réactif mole	CH ₂ =CH-CH ₂ Cl (ml)	NaOH 50 % (ml)	Agitation (t.p.m.)	t (° C)	Temps de réaction (h)	Rendement brut (%)
17	HOC ₂ H ₄ CH(CH ₃)C ₂ H ₄ OH (3,4 x 10 ⁻²)	10	8	480	40	7	85
18	HOCH ₂ CF ₂ CFClCF ₂ CH ₂ OH (3,4 x 10 ⁻²)	10	8	440	40	6,5	94
19	HO-C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₄ OH (8,8 x 10 ⁻³)	10	7,5	400	40	6	70
20	HO-C ₆ H ₄ -C(CF ₃) ₂ -C ₆ H ₄ OH (5,9 x 10 ⁻³)	10	7,5	400	40	7	24

réaction n'a pas lieu. Ceci peut s'expliquer par la présence de l'iode qui conduit à un iodure de tétrabutylammonium préférentiellement à l'alcoolate correspondant car I^{-} est un anion plus mou que RO^{-} . Le catalyseur de CTP ne peut donc plus jouer son rôle dans la réaction [12].

PARTIE EXPERIMENTALE

Toutes les synthèses sont réalisées avec un excès de chlorure d'allyle (réactif et solvant), l'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium comme catalyseur et la soude aqueuse à 50 % le plus généralement.

Le chlorure d'allyle (JANSSEN) et le bromure d'allyle (PROLABO) sont redistillés juste avant emploi. Les alcools, le thiol et les diols sont utilisés sans purification préalable. $n-C_8H_{17}OH$ (PROLABO), $C_6F_{13}C_2H_4OH$ (ATOCHEM), $C_8F_{17}C_2H_4OH$ (ATOCHEM), $H(CF_2)_n-CH_2OH$ (HOECHST), $CFCl_2CF_2CH_2OH/CFHCl-CF_2CH_2OH$ (60/40) [10], $C_6F_{13}-C_2H_4SH$ (ATOCHEM), CF_3CH_2OH (JANSSEN), CCl_3CH_2OH (JANSSEN), CH_3CH_2OH (GUILLIER), $HOC_2H_4CH(CH_3)C_2H_4OH$ (FLUKA), $HOCH_2CF_2CFC_1CF_2-CH_2OH$ [10] $HO-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-OH$ (MERCK), $-HO-C_6H_4-C(CF_3)_2-C_6H_4OH$ (ATOCHEM).

Une expérience standard est conduite de la façon suivante [11] : à $0,69 \times 10^{-2}$ mole de $C_6F_{13}C_2H_4OH$ sont ajoutés $0,69 \times 10^{-3}$ mole de TBAH et 7,5 ml de soude aqueuse à 50 %. Le mélange réactionnel est agité pendant dix minutes et 10 ml de chlorure d'allyle fraîchement distillés sont alors introduits. La réaction est menée à $40^\circ C$ pendant 6 heures sous agitation mécanique (400 t.p.m.). En fin de réaction on laisse revenir à la température ambiante, 20 ml d'eau et 20 ml de dichlorométhane sont alors ajoutés. La phase organique est lavée à l'eau jusqu'à obtention d'un pH neutre puis séchée pendant une nuit sur $MgSO_4$.

Le solvant et le chlorure d'allyle résiduel sont évaporés au rotavapor. Le produit pur est isolé par distillation ($E_b = 76^\circ C/20$ torrs).

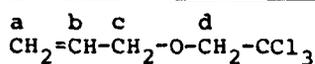
TABLEAU III

RMN du ^1H (dans CDCl_3)

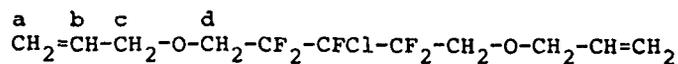
a	b	c	d	e	
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{F}_{13}$					
a,b			5 à 6,1ppm		ABX
c			4ppm		doublet détriplé dédoublé par le H(b) (J=5,5Hz) détriplé par les 2H(a) (J=2Hz)
d			3,7ppm		triplet (couplage avec les 2H(e) (J=7Hz))
e			2,4ppm		multiplet (couplage avec les 2H(d) (J=7Hz) et les atomes F en α ou β (J=18,5Hz et 1,5Hz))
a	b	c	d	e	
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{F}_{13}$					
a,b			5,08 à 5,9ppm		ABX
c			3,15ppm		doublet
d			2,68ppm		multiplet
e			2,34ppm		multiplet
a	b	c	d	e	
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_n\text{H}$					
					n=1,2,3
			e > 6ppm		multiplet = triplet (J=47Hz) détriplé (J=7Hz)
a,b			5,2 à 5,95ppm		ABX
c			4,09ppm		doublet (J=5Hz)
d			3,90ppm		triplet (J=14Hz)
a	b	c	d		
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CFCl}_2$					
a,b			5,2 à 5,9ppm		ABX
c			4,1ppm		doublet
d			3,9ppm		triplet (J=13,5Hz) dédoublé par F de CFCl_2 (J=1,2Hz)
a	b	c	d		
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CF}_3$					
a,b			5,22 à 5,94ppm		ABX
c			4,12ppm		doublet (J=5,7Hz)
d			3,8ppm		quadruplet (J=8,5Hz)

(continue)

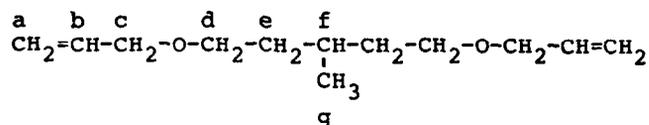
TABLEAU III (suite)



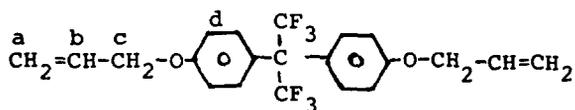
a,b	5,21 à 5,96ppm	ABX
c	4,25ppm	doublet (J=5,4Hz) détriplé (J=1,3Hz)
d	4,03ppm	singulet



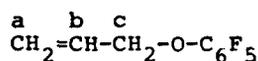
a,b	5,22 à 5,96ppm	ABX
c	4,14ppm	doublet
d	4ppm	triplet



a,b	5,1 à 6ppm	ABX
c	3,95ppm	doublet
d	3,45ppm	triplet
e	1,70ppm	multiplet
f	1,40ppm	multiplet
g	0,92ppm	doublet

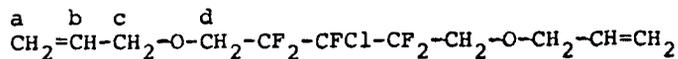


d	7,4 à 6,8ppm	aromatiques
a,b	6,15 à 5,22ppm	ABX
c	4,58ppm	doublet

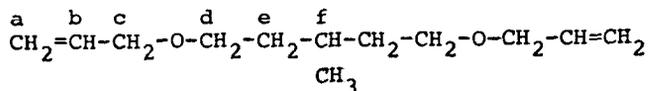


a,b	5,3 à 6ppm	ABX
c	4,62ppm	doublet (J=6,45Hz)

TABLEAU IV

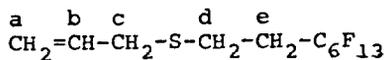
RMN du ^{13}C (dans CDCl_3)

b	133,41ppm	
a	118,29ppm	
c	73,47ppm	
d	67,36ppm	(multiplet)



g

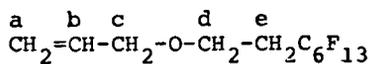
b	135,10ppm	
a	116,65ppm	
c	71,83ppm	
d	68,56ppm	
f	36,84ppm	
e	27,30ppm	
g	19,81ppm	



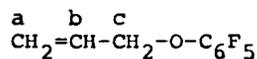
b	134,51ppm	
a	117,95ppm	
c	35,41ppm	
e	32,67ppm	triplet (J=22,0Hz)
d	21,67ppm	triplet (J= 4,6Hz)

(continue)

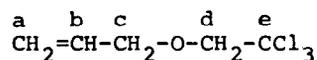
TABLEAU IV (suite)



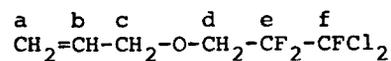
b	135,24ppm	
a	117,58ppm	
c	72,96ppm	
d	62,74ppm	triplet (J= 4,6Hz)
e	32,62ppm	triplet (J=22,0Hz)



b	132,15ppm	
a	119,90ppm	
c	75,87ppm	triplet ($J_{\text{CF}}^4=2,2\text{Hz}$)
C	aromatiques : 131,8 ; 135,9 ; 144,5 ; 148,4ppm	



b	133,30ppm
a	118,12ppm
c	73,20ppm
d	81,82ppm
e	76,00ppm



b	133,24ppm	
a	118,34ppm	
c	73,36ppm	
d	66,70ppm	triplet (J=25,2Hz)
e	115,39ppm	triplet dédoublé ($J_1=259,4\text{Hz}$ et $J_2= 29,2\text{Hz}$)
f	116,10ppm	doublet détriplé ($J_1=303,5\text{Hz}$ et $J_2= 36,25\text{Hz}$)

Les produits obtenus ont été isolés par distillation ou par chromatographie liquide sur colonne de silice (gel de silice 60 Korngrösse 0,063 - 0,200 mm ; 70 - 230 mesh ASTM MERCK) avec comme éluant des mélanges éther de pétrole, dichlorométhane le plus généralement. Ils ont été caractérisés par RMN du ^1H (BRUCKER 360 MHz (référence interne = TMS)) et RMN du ^{13}C (BRUKER W.P.80 (référence interne = TMS)) dans CDCl_3 .

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A.G. Pittman, D.L. Sharp et B.A. Ludwic, J. Polym. Sci. A1, 6 (1968) 1741.
- 2 O.W. Steward et O.R. Pierce, J. Org. Chem., 26 (1961) 2943.
- 3 W.P. Weber et G.W. Gokel, 'Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis', Springer Verlag, (1977).
C.M. Starks et C. Liotta, 'Phase Transfer Catalysis', Academic Press, (1978).
E.V. Dehmlow et S.S. Dehmlow, 'Phase Transfer Catalysis', Verlag Chemie, (1983).
- 4 F. Montanari, D. Landini et F. Rolla, Topics in Current Chemistry, 101, (1981) 147.
- 5 H.H. Freedman et R.A. Dubois, Tetrahedron Letters (1975) 3251.
- 6 F. Lohse et C.E. Monnier, Eur. Pat. Appl. EP 0 046 731 (1982).
- 7 L.W. Devaney et G.W. Panian, J. Am. Chem. Soc., 75 (1953) 4836.
- 8 H. Normant et T. Cuvigny, Bull. Soc. Chim. France (1965) 1866.
- 9 R. Fellous, J.P. Rabine, L. Lizzani-Cuvelier et R. Luft, Bull. Soc. Chim. France (1974) 923.
- 10 B. Boutevin et Y. Pietrasanta, European Polymer J., 12 (1975) 231
- 11 S. Boileau, B. Boutevin, Y. Pietrasanta et A. Lantz, Brevet Français n° 8 409 662 ATOCHEM (1984).
- 12 E.V. Dehmlow, Chimia, 34, (1980) 12.