

Received: November 24, 1988; accepted: February 28, 1989

SYNTHESE D'ETHERS VINyliQUES A CHAINE LATERALE FLUOREE

B. BOUTEVIN et B. YOUSSEF

Laboratoire de Chimie Appliquée - Unité Associée 1193 au
C.N.R.S.

Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier
8 Rue Ecole Normale - 34075 Montpellier Cedex (France)

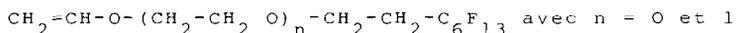
SUMMARY

We list several methods for the preparation of vinylic ethers and particularly fluorinated chain ethers. We then describe the synthesis of these latter compounds from the alcohol $C_6F_{13}-C_2H_4-OH$. The phase transfer catalysed reaction with $H_2C=CH-O-CH_2CH_2Cl$ gave the ether $H_2C=CHOCH_2CH_2OCH_2C_6F_{13}$ in about 50% yield, whilst transesterification of the alcohol with $H_2C=CHOC_2H_5$, using either mercuric acetate or diacetato-(1,10-phenanthroline) palladium (II) as catalysts led to the fluorinated vinylic ether $H_2C=CHOCH_2CH_2C_6F_{13}$ in similar yield.

RESUME

Après une présentation des diverses méthodes connues pour la synthèse des éthers vinyliques en général et ceux à chaînes fluorées en particulier, nous avons décrit les synthèses à partir de l'alcool $C_6F_{13}-C_2H_4-OH$. La catalyse par transfert de phase avec $CH_2=CH-O-CH_2-CH_2Cl$, et la transéthérisation de $CH_2=CH-O-C_2H_5$ aussi bien avec l'acétate mercurique que le (1,10 phenanthroline) palladium (II) acetate nous ont conduits, avec

des rendements de l'ordre de 50%, aux éthers vinyliques fluorés de formule :



INTRODUCTION

Les éthers vinyliques sont des monomères peu utilisés en polymérisation car seuls les procédés cationiques étaient aptes à réaliser correctement ces réactions. Deux nouveautés dans le domaine de la polymérisation ont relancé l'intérêt pour ce type de monomère ; tout d'abord les travaux de WAGENER [1] et BUTTLER [2] sur les copolymérisations dites "accepteur-donneur" par exemple avec une maleimide et un éther vinylique, et d'autre part les travaux d'HIGACHIMURA [3,4] sur la polymérisation des éthers vinyliques en présence du couple HI/I_2 qui permet non seulement de préparer des polymères, mais aussi des oligomères téléchéliques.

On pourrait également signaler les travaux Japonais sur les peintures d'extérieur à haute résistance appelées "LUMIFLON" de la Société ASAHI [5] qui sont des copolymères d'éthers vinyliques (de cyclohexyle et d'hydroxy-2 éthyle) avec des monomères fluorés (le chlorotrifluoroéthyle).

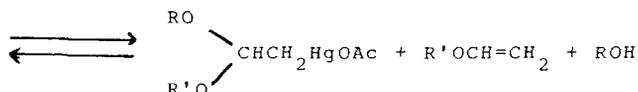
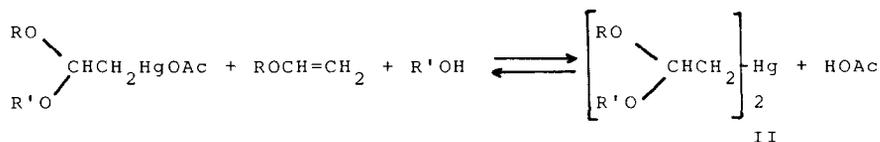
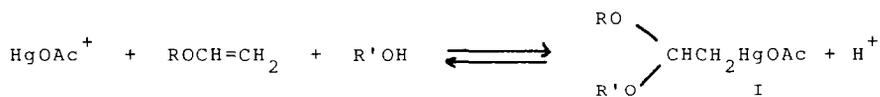
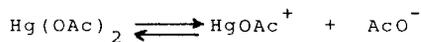
Nous avons donc entrepris la synthèse d'éthers vinyliques fluorés par diverses méthodes que nous décrivons ici.

RESULTATS ET DISCUSSION

Il existe trois méthodes principales de synthèse d'éthers vinyliques si l'on exclut la synthèse des éthers vinyliques disubstitués obtenus par la méthode de WITTIG [6]. Il s'agit de l'addition des alcools sur l'acétylène, la transéthérification et la catalyse par transfert de phase (CTP).

La première méthode est la plus ancienne et la plus utilisée industriellement, elle met en oeuvre soit une catalyse basique ROH ou alcoolate [7] ou bien un mélange HgO-BF₃ [8]. On notera que des acétals sont souvent signalés comme sous produits. Cette méthode a été utilisée pour préparer des éthers vinyliques fluorés et on peut citer des alcools tels que le pentafluoro-phenol [9-10] ou le trifluoro-éthanol [11] et avec les alcools ω-hydrogéné H-(CF₂)_n-CH₂OH. Dans ce dernier cas des comparaisons sur l'activité catalytique ont été faites : avec une base le rendement est compris entre 5 et 12%, avec Zn(OAc)₂ [12] il est de 50% et avec Cd(OAc)₂ [13] il est de 60%.

La seconde méthode, la transvinylation est également très étudiée et notamment par WATANABE et coll [14]. Avec un excès d'alcool et de 3% d'acétate mercurique ils obtiennent une grande série d'éthers vinyliques et ils ont proposé le mécanisme réactionnel suivant :

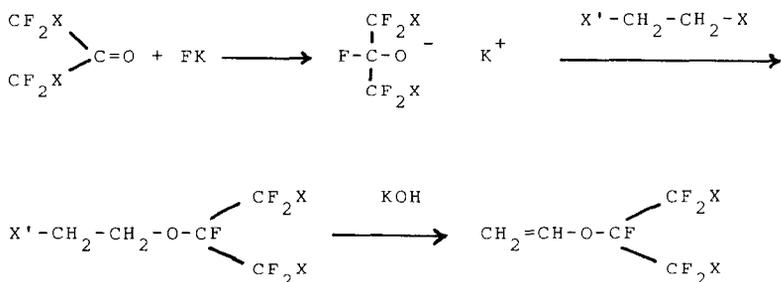


Mc KEON et coll [15,16] ont également beaucoup contribué à l'amélioration de cette réaction par l'utilisation de catalyseur au palladium (II), tel que (PhCN)₂ Pd Cl₂ et le diacétate de 1,10 phenanthroline et l'on note une nette

amélioration des rendements dans ce cas. Récemment WAGENER et coll [1] ont utilisé cette méthode pour préparer divers diethers vinyliques.

Enfin la troisième méthode est la CTP [17] réalisée sur pp'dihydroxy - diphenyl-2,2 propane avec le composé $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ et on a obtenu le diéther vinylique avec un bon rendement ; aucun alcool fluoré n'a été utilisé à la place de ce diol.

Il faut signaler deux méthodes particulières aux produits fluorés. Tout d'abord celle de PITTMAN et coll [18] :

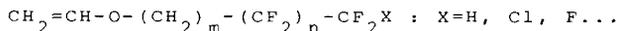
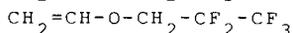
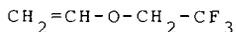
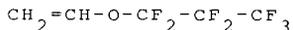


$\text{X}=\text{Cl}$ ou F et $\text{X}'=\text{Cl}$ ou Br (le rendement est inférieur à 40%).

L'autre méthode est la déshydratation de composé du type $\text{R}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ 19 avec $\text{R}=\text{CFClH}-\text{CF}_2$; $\text{CHCl}_2-\text{CF}_2$; $\text{CF}_2\text{H}-\text{CF}_2$; $\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_3-\text{CH}_2$ et CFH_2-CH_2 .

Le rendement est faible compris entre 20 et 30%.

La Société DAIKIN utilise un certain nombre d'éthers vinyliques fluorés [20-21] dont voici une liste :



Cependant les méthodes de synthèse de ces composés n'ont pas été décrites.

Il existe donc de nombreuses méthodes et nous les avons étudiées avec l'alcool $C_6F_{13}-C_2H_4-OH$ (I).

Ainsi dans un premier temps, nous avons essayé la deshydratation des produits types $C_6F_{13}C_2H_4O-(CH_2CH_2)_n-OH$ (II, n) (n=1, 2).

En effet ces produits sont obtenus par réaction entre le 1,1,2,2-tétrahydro perfluorooctanol (I) et l'oxyde d'éthylène en présence de la triéthylamine et par distillation nous avons isolé le produit n=1 (90%) et n=2 (10%) (rendement global 76%).

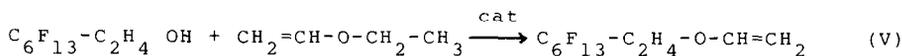
Le spectre IR de ce produit (II, A) met en évidence les bandes de vibration des fonctions hydroxyles à 3400 cm^{-1} et des fonctions éthers à 1100 et 1150 cm^{-1} et l'analyse élémentaire prouve bien que nous avons isolé le produit (II, A).

Cependant en milieu basique (KOH) et dans le méthanol à 65°C pendant 24 heures nous n'avons pu obtenir l'éther vinylique souhaité et c'est la raison qui nous a amenés à synthétiser le 1,1,2,2-tétrahydro perfluorooctyl 2 chloro éthyl éther : $C_6F_{13}C_2H_4O-C_2H_4Cl$ (II, B) par réaction entre le produit (II, A) et le pentachlorure de phosphore, la déshydrohalogénéation de ce produit (II, B) en milieu basique (KOH) s'est également soldée par un échec et la RMN du ^1H a confirmé ce résultat.

De même, la méthode décrite par PITTMAN et coll [17] entre l'alcool fluoré (I) et le dibromo 1-2 éthane au moyen de la catalyse par transfert de phase n'a pas donné lieu au produit attendu. On peut remarquer cependant que nous n'avons pas isolé l'alcoolate $C_6F_{13}-C_2H_4O^-M^+$ contrairement à PITTMAN et de plus l'alcoolate $(CF_3)_2-CFO^-M^+$ doit être plus réactif que le nôtre.

Dans un deuxième temps nous avons envisagé l'utilisation de la catalyse par transfert de phase [22] entre l'alcool fluoré (I) et le chloro 2-éthyl vinyl éther suivant la réaction :

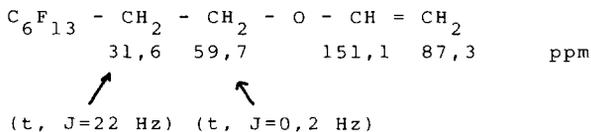
reflux pendant 48 h, soit en présence de 1% du (1,10-phenanthroline) palladium (II) acétate à la température ambiante pendant 24 h. Dans les deux cas nous avons obtenu l'éther vinylique fluoré selon le schéma :



Le produit (V) est purifié par distillation ($T_{\text{eb}, 20\text{mmHg}} = 56^\circ\text{C}$) et les rendements sont de 45% en présence du diacétate mercurique, et de 55% en présence du sel du palladium II.

En IR on observe le même phénomène que pour le produit (III). En RMN du ^1H (Fig.1) nous avons un système ABX pour la partie vinylique avec $\nu_{\text{A}}=4,08$; $\nu_{\text{B}}=4,18$ et $\nu_{\text{X}}=6,47$ ppm $J_{\text{AX}}=6,9$ Hz ; $J_{\text{BX}}=14,4$ Hz et $J_{\text{AB}}=2,5$ Hz, tandis que le CH_2 en α du CF_2 résonne sous forme d'un triplet détriplé à 2,45 ppm ($J_1=18,7$ Hz et $J_2=7,5$ Hz) et les CH_2 en β du CF_2 se présentent sous forme de triplet à 3,85 ppm ($J=7,5$ Hz).

En RMN du ^{13}C (Fig.2) on observe le même phénomène que pour le produit (III).



Tout ceci confirme parfaitement la structure de cet éther vinylique à chaîne latérale fluorée.

CONCLUSION

Au cours de ce travail nous avons préparé divers éthers vinyliques de formule : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{F}_{13}$ avec $n=0$ et 1.

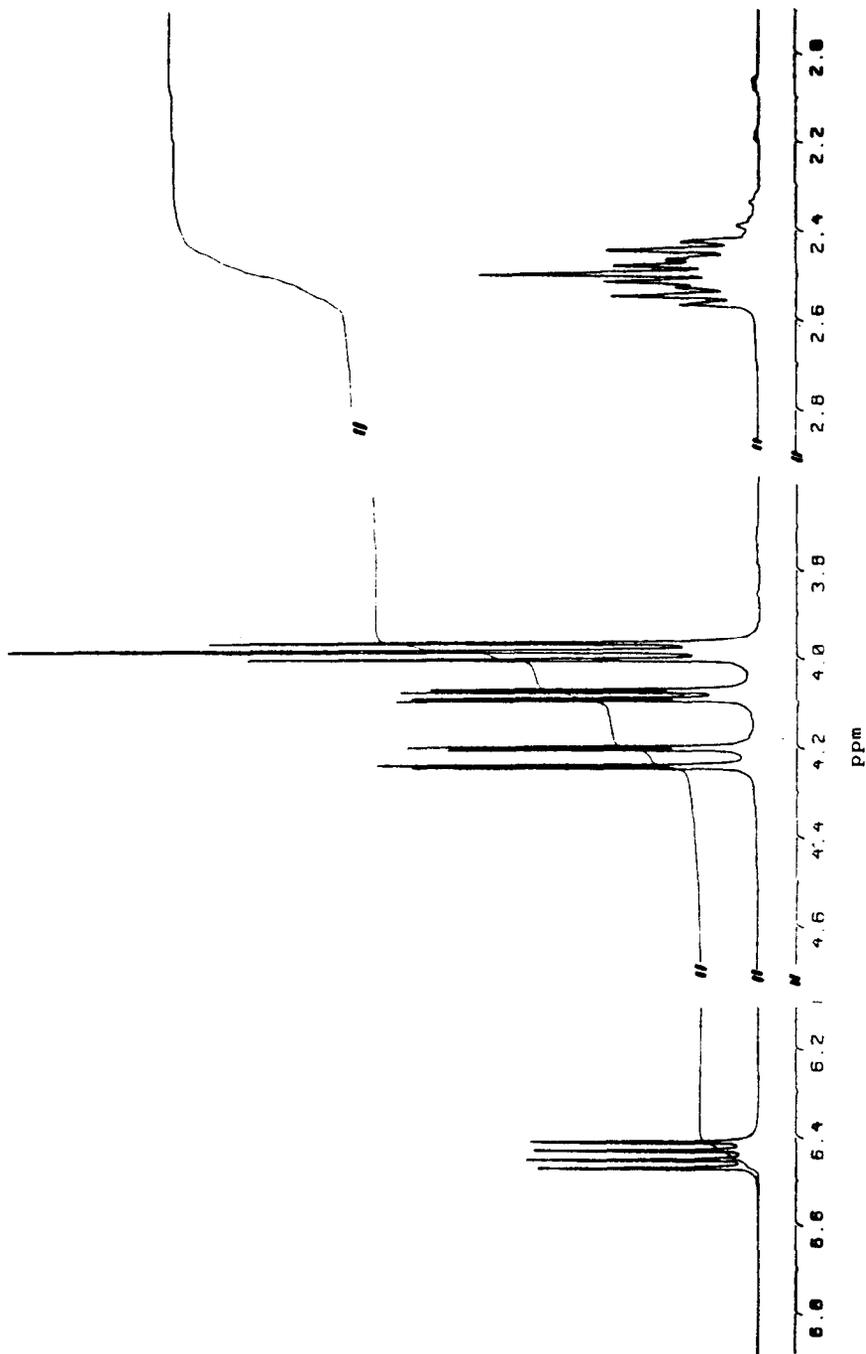


Fig. 1. Spectre RMN du ^1H du composé V.

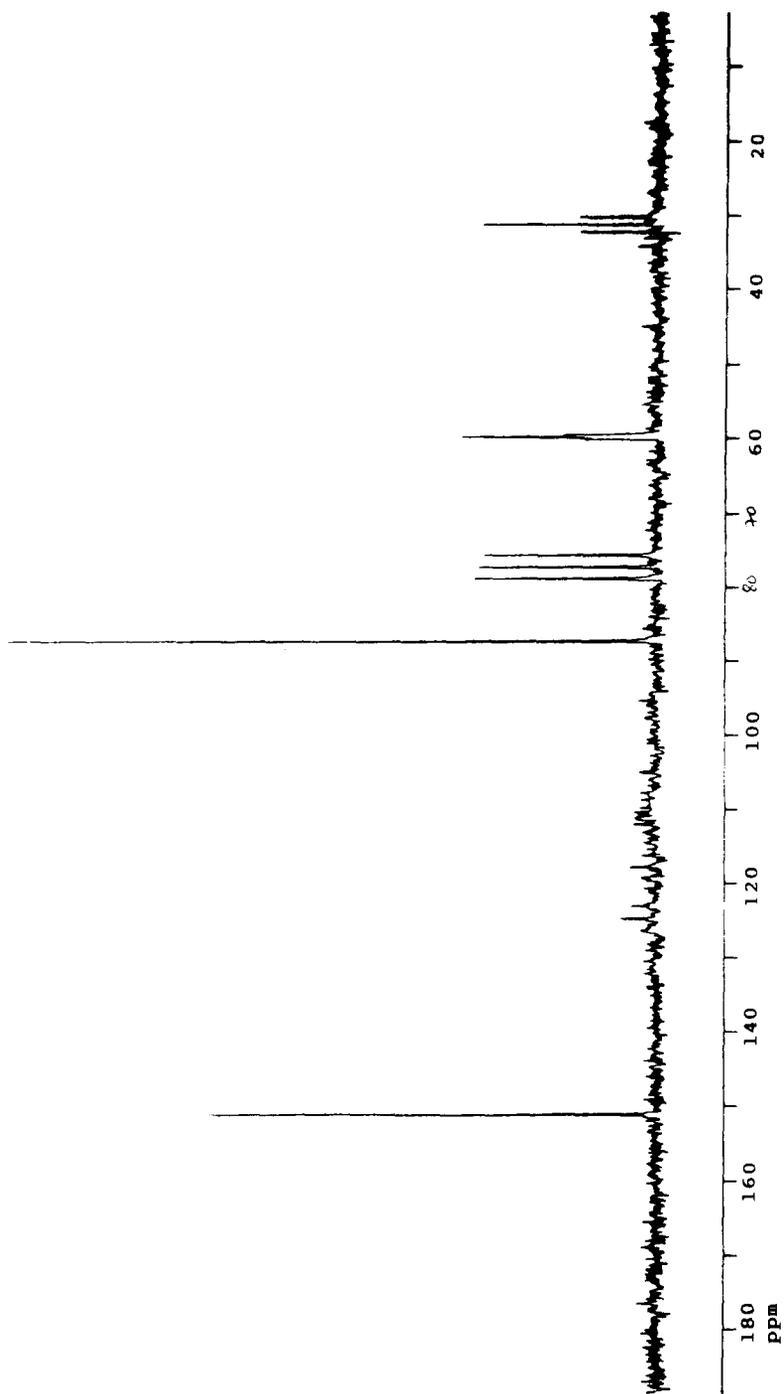


Fig. 2. Spectre RMN du ^{13}C du composé V.

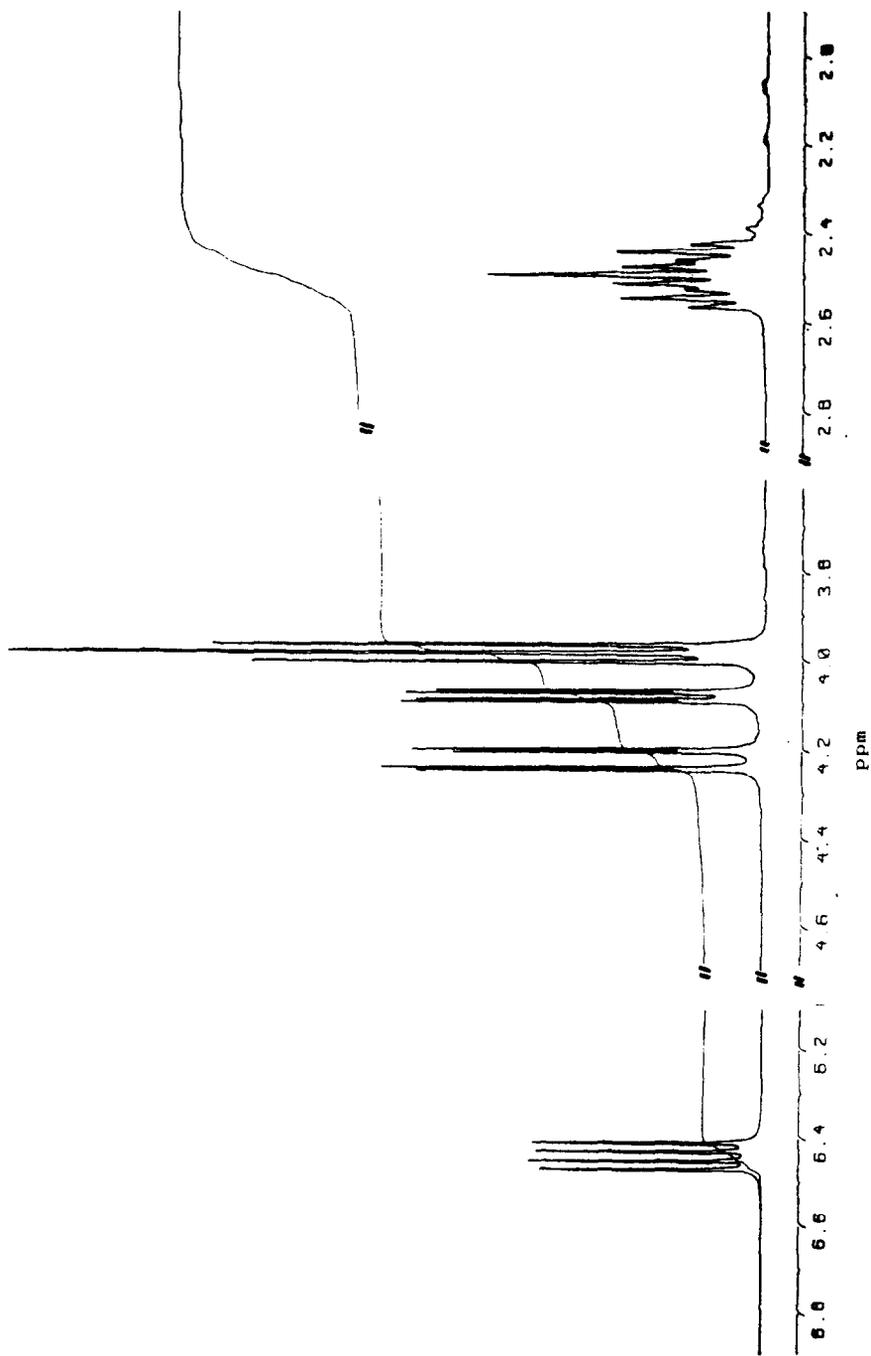


Fig. 3. Spectre RMN du ^1H du composé IV.

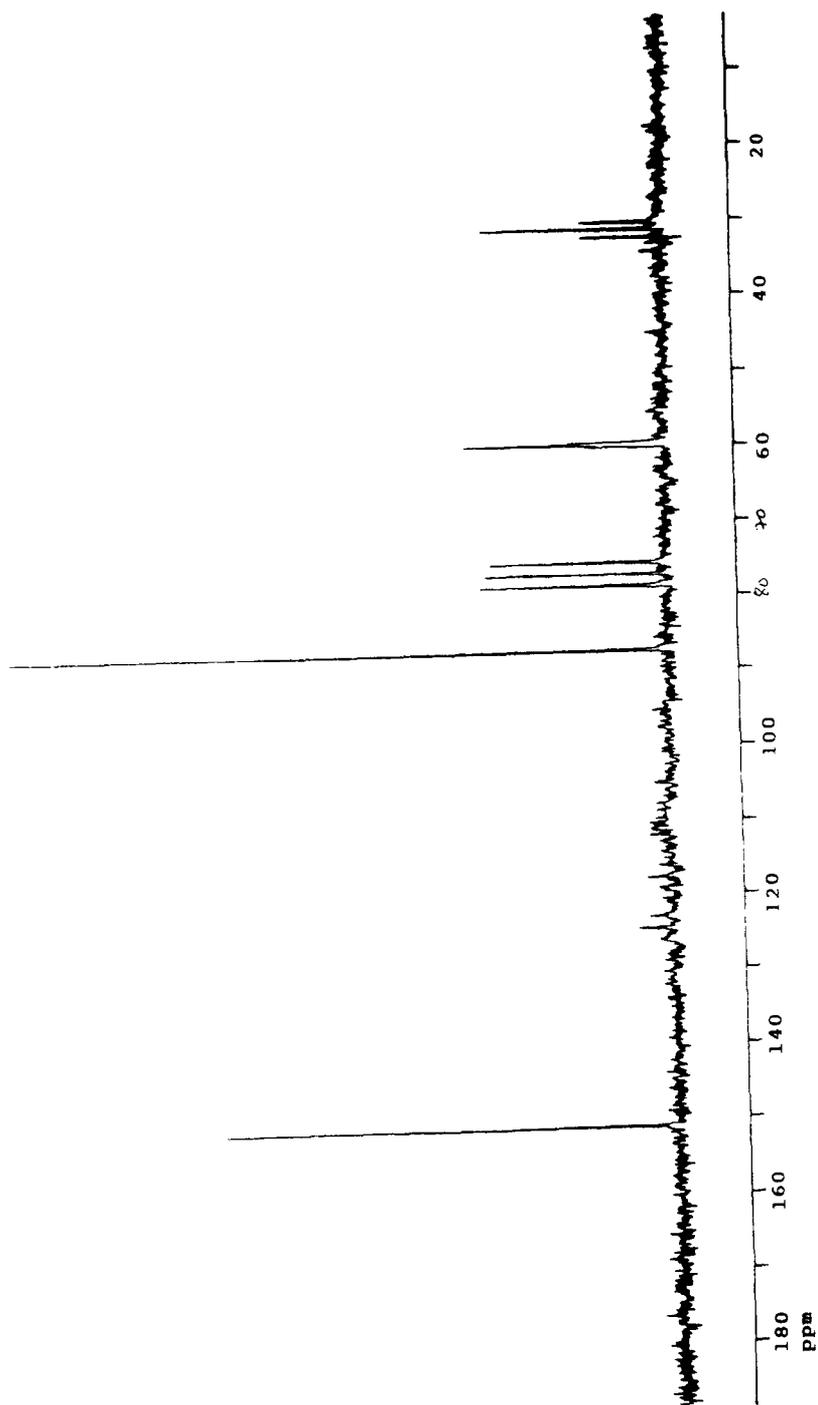


Fig. 4. Spectre RMN du ^{13}C du composé IV.

Nous avons utilisé plusieurs méthodes, mise à part l'utilisation de l'acétylène (difficile à réaliser en laboratoire). Pour deux méthodes nous avons obtenu ces éthers avec des rendements de 50% ou légèrement supérieurs. La transvinylation directe nous semble une méthode simple à mettre en oeuvre et efficace. Dans notre cas les catalyseurs au Pd ne nous ont pas permis d'améliorer singulièrement les rendements.

PARTIE EXPERIMENTALE

1 - Les spectres I.R. ont été déterminés avec un spectrophomètre PERKIN ELMER 398. La position des bandes est donnée en cm^{-1} avec une incertitude de $\pm 2,5 \text{ cm}^{-1}$.

Les lettres F, M et f signifient respectivement : intensité forte, moyenne, faible.

Les spectres RMN du ^1H ont été obtenus avec un appareil BRUKER WH 360 MHz en utilisant le TMS comme référence interne.

Les lettres s, d, t, q et m signifient respectivement : singulet, doublet, triplet, quadruplet, multiplet.

Les spectres RMN ^{13}C ont été enregistrés sur un appareil BRUKER W.P.80, dans le CDCl_3 (référence interne TMS).

2 - L'acétate mercurique, le diacétate de palladium (II). Le 1-10 phénanthroline et l'éthyl vinyl éther sont fournis par la Société MERCK. Le 1,1,2,2-tétrahydrofluorooctanol provient de la Société ATOCHEM. Le 2-chloro éthyl vinyl éther et le tétrabutylammonium hydrogénosulfate proviennent de la Société ALDRICH.

A - Déshydratation des composés types : $\text{C}_6\text{F}_{13}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{X}$
(X = Cl, OH)

(a) Synthèse du Produit (II, A)

Dans un tube scellé on introduit successivement 20 g de l'alcool fluoré I (0,055 mole) et 2,2 g d'oxyde d'éthylène

(0,055 mole) 2 g de la triéthylamine et 10 ml de diglyme ($\text{CH}_3\text{-O}(\text{CH}_2)_2\text{-O-CH}_3$).

La réaction est faite en tube scellé à 60°C pendant 12 h. et nous avons isolé le produit n=1 par distillation.

$T_{\text{eb}}_{0,5\text{mmHg}} \approx 90^\circ\text{C}$ (Rdt $\sim 76\%$)

Analyse élémentaire :

	F%	C%	H%	O%
Calc :	60,5	29,4	2,2	7,8
Tr :	59,7	28,7	2,02	

I.R. (KBr) :

Bande large centrée à 3400 M ; 2995 M ; 1370 M ; 1320 M ; 1240 F ; 1205 F ; 1150 F ; 1080 M ; 1010 M ; 900 f ; 950 f ; 820 M ; 750 M ; 740 M ; 710 M ; 700 f et 660 f.

La déshydratation de ce produit (II, A) a été tentée en milieu KOH dans le méthanol à 65°C pendant 24 heures.

Après distillation nous avons obtenu un produit qui a les mêmes caractéristiques spectrographiques que précédemment et le produit désiré n'a pas été obtenu.

(b) Synthèse du composé (II, B)

Dans un ballon de 50 ml muni d'un réfrigérant on introduit : 8,25 g du composé (II, A) (0,02 mole) 1,25 g du PCl_5 (0,01 mole) et 8 ml d'acétone. Le mélange est porté à reflux pendant 4 h. Après refroidissement on dilue le mélange dans 40 ml de dichlorométhane et on lave plusieurs fois à l'eau jusqu'au pH=7. On récupère la phase organique, on sèche avec Na_2SO_4 et on distille le produit sous 20mmHg : $T_{\text{eb}}=103^\circ\text{C}$, on obtient 6,7 g (Rdt = 76%).

I.R. (pastille KBr) :

2900 M ; 1430 f ; 1370 M ; 1250 F ; 1110 F ; 1050 F ;
1020 f ; 1010 f ; 850 M ; 820 M ; 750 M ; 740 F ; 730 M ; 720 M
710 M ; 660 M ; 540 f.

Analyse élémentaire :

	F%	C%	H%	Cl%
Calc :	57,91	28,14	1,87	8,32
Tr :	56,6	27,8	2,04	9,2

Comme pour le produit (II, A) la déshydratation a été tentée en milieu KOH/méthanol à 65°C pendant 24h, et après analyse le produit désiré n'a pas été obtenu.

B - Catalyse par transfert de phase

(a) Synthèse du composé (III)

Dans un ballon de 250 ml muni d'un réfrigérant et d'un système à agitation mécanique on introduit : 14 g du $C_6F_{13}C_2H_4OH$ ($3,84 \cdot 10^{-2}$ mole) ; 4,14 g du $ClCH_2CH_2-O-CH=CH_2$ ($3,846 \cdot 10^{-2}$ mole) 1,30 g du tétrabutylammonium hydrogéné-sulfate ($3,84 \cdot 10^{-3}$ mole) 50 ml d'une solution basique 20N en NaOH et 20 ml de toluène.

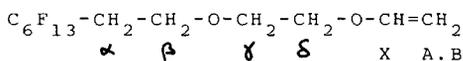
Le mélange est porté à 70°C pendant 18h avec une agitation mécanique de 600 Tr/min.

Après refroidissement on dilue la solution avec 100 ml du dichlorométhane, on lave à l'eau jusqu'à pH=7, on récupère la phase organique que l'on sèche avec du sulfate de sodium, on filtre et on chasse le solvant.

Pour purifier ce produit nous avons réalisé une chromatographie liquide sur une colonne de silice en utilisant

le pentane comme éluant. On obtient 8g du produit désiré. (Rdt = 48%).

RMN DU ^1H (250 MHz, CDCl_3)



à 2,43 ppm 2H_α (tdt $J_1=18,7$ Hz, $J_2=7$ Hz)

à 3,8 ppm 2H_β (t ; $J = 7$ Hz)

Système AA'-BB' pour les protons γ et δ à 3,71 et 3,83 ppm

Système ABX pour la partie vinylique :

$\nu_A = 4,02$; $\nu_B = 4,19$; $\nu_X = 6,48$ ppm

$J_{AX} = 6,82$ Hz ; $J_{BX} = 14,35$ Hz ; $J_{AB} = 2,2$ Hz.

RMN ^{13}C (80 MHz, CDCl_3) (voir partie théorique)

I.R. (KBr)

2960 f ; 2910 f ; 1620 f ; 1360 M ; 1250 F ; 1210 F ;
10150 F ; 1090 M ; 1055 M ; 1025 M ; 920 f ; 850 f ; 820 f ;
750 M ; 740 M ; 710 M ; 700 M et 660 f cm^{-1} .

(b) en présence du 1-2 dibromoéthane

Dans le même dispositif que précédemment on introduit :
10g du $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$; 0,93g du tétrabutylammonium hydrogéné-
sulfate, 6,6g du 1-2 dibromoéthane et 20ml d'une solution
basique 20N en NaOH.

A 60°C pendant 8 heures et sous agitation mécanique de
600 Tr/min. nous avons isolé par distillation deux fractions :

- $T_{\text{eb}20\text{mmHg}}=32^\circ\text{C}$ et $T_{\text{eb}20\text{mmHg}}=70^\circ\text{C}$

La RMN du ^1H (250 MHz, CDCl_3) prouve que la réaction n'a
pas eu lieu et que le produit désiré n'a pas été obtenu.

C - Transéthérification(a) Synthèse du composé (IV) en présence du diacétate
mercurique

Dans un ballon de 100 ml muni d'un réfrigérant, on introduit : 50 g du $C_6F_{13}C_2H_4OH$ (0,137 mole) ; 15 g d'éthyl vinyl éther (0,208 mole) et 1 g du $Hg(OAc)_2$.

Le mélange est porté à 40°C pendant 18 h. après refroidissement on distille sous 20mmHg et on isole deux fractions :

- 24 g du 1,1,2,2 tétrahydroperfluoro octanylvinyl éther
(Teb_{20mmHg} = 50°C et Rdt 45%)

- 25 g de l'alcool fluoré I (Teb_{20mmHg} = 70°C)

RMN du 1H (360 MHz, $CDCl_3$) (voir partie théorique)

RMN du ^{13}C (80 MHz, $CDCl_3$) (voir partie théorique)

I.R. (Pastille KBr)

(KBr) 2960 f ; 2910 f ; 1640 M ; 1620 F ; 1325 M ; 1245 F
1405 F ; 1150 F ; 1095 M ; 1010 M ; 965 M ; 850 M ; 830 M ;
815 M ; 750 M ; 740 M ; 710 M ; 700 M et 660 M.

(b) Synthèse de composé (IV) en présence du (1,10
phénanthroline) palladium (II) acétate(b,1) Préparation du Catalyseur

On dissout 0,9 g du 1,10 phénanthroline dans 25 ml du benzène.

On obtient un précipité qu'on isole par simple filtration, après on lave plusieurs fois à l'éther de pétrole et sèche à l'air sec pendant 24 h (Rdt=100%). Le diacétate

(1-10 phénanthroline) Palladium II, ainsi préparé, est utilisé comme catalyseur dans la réaction de transétherification.

(b,2) Synthèse du composé (IV)

Dans un ballon de 50 ml on introduit à température ambiante pendant 12h 20 g du $C_6F_{13}C_2H_4OH$ ($5,59 \cdot 10^{-2}$ mole) 0,5 g du catalyseur préparé précédemment et 15 ml de l'éthyl vinyl éther.

Après distillation on obtient 12 g du 1,1,2,2 tetrahydro perfluorooctyl vinyl éther $T_{20mmHg} = 50^\circ C$ et Rdt 56%.

Ce produit présente les mêmes caractéristiques spectrographiques que pour son homologue préparé en présence du diacétate mercurique.

REFERENCES

- 1 K.B.Wagener, H.Do Shoon, M.JOHNSON et M.A.SMITH, Af WRIGHT Air Fora Aeronautical Laboratories, AFWAL-TR-87-4093, 1987.
- 2 K.G.Olson, G.B.Butler, Macromolécules, 16, (1983) 707.
- 3 T.Higashimura, M.Miyamoto, M.Sawamoto, Macromolecules, 18 (1985) 123.
- 4 T.Higashimura, M.Minoda, M.Sawamota, Macromolecules, 20 (1987) 2045.
- 5 Asahi Glass, Compagny Ltd., Brevet Francais, 260 (1981) 2488.
- 6 G.Wittig, W.Boll et K.Kruck, Chem. Ber., 95 (1962) 2514.
- 7 K.Weisserme et H.J.Arpe, Chimie Organique Industrielle Masson, p.217 (1981).
- 8 S.R.Sandler et W.Karo, Organic Functional Group Preparations, Academic Press New York et London p.24 (1972).
- 9 L.A.Wall, 'Fluoro Polymers' Vol XXV p.59 (1972).
- 10 G.G.Naumova, A.Kh.Filippova, G.A.Pirogova, N.S.Vyazankin, Izv Akad Nank SSSR Khim., 4, (1980) 958, Chem. Abst., 93 114075 d.

- 11 G.Lu, S.L.Johnson, M.S.Ling et J.C.Frantz J. Anesthésiologie 14 (1953) 466.
- 12 E.N.Rostovskii, L.D.Budovskaya, V.N.Ivanova Brevet USSR, 784 (1982) 191 Chem. Abst., 97 91731 f.
- 13 B.A.Trofimov, M.Ya.Khiliko, N.A.Nedolya Yu.K.Demanov et E.P.Vyalykh, Zh. Org. Khim., 18 (1982) 4, Chem. Abst., 97 55265 y.
- 14 W.H.Watanabe et L.E.Conlon, J. Am. Chem. Soc., 79 (1957) 2829.
- 15 J.E.McKeon et P.Fitton et A.A.Griswold Tetrahedron, 28 (1972) 277.
- 16 J.E.McKeon et P.Fitton Tetrahedron, 28 (1972) 328.
- 17 R.R.Gallucci et R.C.Going, J. Org. Chem., 48 (1983) 342.
- 18 A.C.Pittman, B.A.Ludwig et D.L.Sharp, J. of Polymer. Sci. A. 6 (1968) 1741.
- 19 A.M.Lovelage, A.R.Douglas et W.Postelneck 'Aliphatic Fluorine compounds' Rembold Publishing Coporation., P.169 (1958).
- 20 Daikin Kogyo Br. Jap. n°6 067 518 du 21 Septembre 1983 Chem. Abst., 103 : 55550 e.
- 21 T.Nobuyuki, T.Tsutomu, K.Yoshiaki et S.Yoshiki, Daikin ind. Br. Jap., n°61 89265 du 8 Octobre 1984 Chem. Abst., 105 , 192981 b.
- 22 B.Boutevin, B.Youssef, A.M.Garnault et S.Boileau, J. Fluorine Chem., 35 (1987) 399.