

Received March 15, 1989; accepted May 5, 1989

NOUVELLES METHODES DE PREPARATION DES F-ALKYL OXIRANES A PARTIR  
DES ACETATES DE BROMO-2 F-ALKYL-2 ETHYLE ET DES BROMO-2 F-ALKYL-2  
ETHANOL

MM. CHAABOUNI, A. BAKLOUTI

Laboratoire de Chimie Organique Structurale de l'Université de  
TUNIS (Tunisie)

S. SZONYI et A. CAMBON

Laboratoire de Chimie Organique du Fluor de l'Université de  
Nice, Parc Valrose, 06034 Nice Cédex (France)

SUMMARY

F-alkyl oxiranes provide many interesting intermediates. Their synthesis from 2-bromo-2-F-alkylethyl acetates and from 2-bromo-2-F-alkylethanol was improved by two different methods which are very easy to apply. One requires the use of concentrated caustic soda and a phase transfer catalyst; the other one, potassium fluoride in triethylene glycol.

RESUME

Les F-alkyl oxiranes donnent un grand nombre d'intermédiaires très intéressants ; leur synthèse à partir des acétates de bromo-2 F-alkyl-2 éthyle et des bromo-2 F-alkyl-2 éthanol a donc été améliorée grâce à deux méthodes différentes très aisées à mettre en oeuvre. L'une de ces méthodes nécessite de la soude caustique concentrée et un Catalyseur de Transfert de Phase, l'autre du fluorure de potassium dans le triéthylène glycol.

INTRODUCTION

La méthode de préparation des F-alkyl oxiranes que nous avons mise au point auparavant [1] était longue puisqu'elle nécessitait

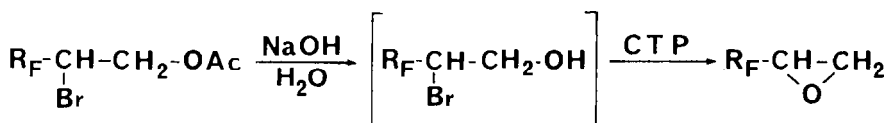
trois étapes réactionnelles, l'isolation et la purification de deux intermédiaires ; mais surtout elle nécessitait l'utilisation de tertio-butylate de potassium dans le T.H.F. anhydre, à basse température, méthode quelque peu sophistiquée au niveau de la mise en oeuvre et de la purification des solvants.

Nous avons pensé que cette méthode méritait d'être améliorée puisque à partir des F-alkyl oxiranes il est possible d'accéder à une très grande variété d'intermédiaires très intéressants [2] notamment pour la synthèse de tensioactifs hautement fluorés conférant aux mousses extinctrices polyvalentes des propriétés tout à fait inhabituelles [3]. Afin d'obtenir les F-alkyl oxiranes, deux méthodes simples ont été développées :

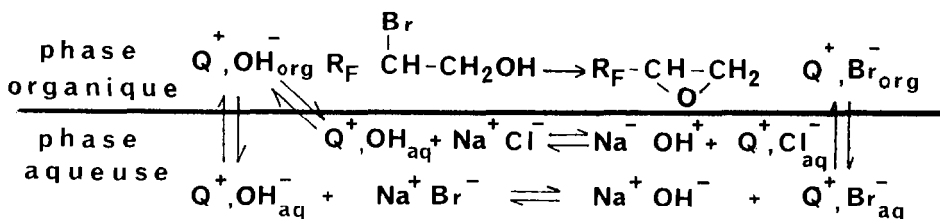
- l'une consiste à faire réagir les acétates de bromo-2 F-alkyl-2 éthyle avec une solution concentrée de soude caustique en présence d'un Catalyseur de Transfert de Phase (CTP),
- l'autre consiste à faire réagir les bromo-2 F-alkyl-2 éthanol avec le fluorure de potassium dans le triéthylène glycol (TEG).

## RESULTATS ET DISCUSSION

Réaction des acétates de bromo-2 F-alkyl-2 éthyl avec la soude caustique concentrée en Catalyse par Transfert de Phase (méthode A).



D'après le principe des diagrammes de STARKS [4] il est possible pour cette réaction d'époxydation d'envisager un mécanisme de transfert de phase selon le cycle catalytique suivant :



Le rôle de l'agent de transfert de phase est de transférer les ions hydroxydes  $\text{OH}^-$  que l'on veut faire réagir, de la phase aqueuse dans la phase organique où se trouve l'intermédiaire bromhydrine que l'on veut transformer en époxyde. La réaction une fois réalisée dans la phase organique, un nouveau sel ( $\text{Q}^+, \text{Br}^-$ ) est formé et est transféré dans la phase aqueuse. Enfin, un échange ionique en phase aqueuse conduit à la régénération du réactif ( $\text{Q}^+, \text{OH}^-$ ).

Les agents de transfert de phase utilisés doivent posséder une lipophilie substantielle pour permettre le transfert de phase. Nous avons choisi des sels d'ammonium quaternaires  $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$  car ce sont les plus répandus dans le commerce, les moins coûteux et, pour la plupart, ils peuvent être facilement préparés à partir de matières premières courantes.

Nous avons utilisé par exemple le chlorure ou le bromure de triéthylbenzyl ammonium, les chlorure, bromure ou hydrogénosulfate de tétrabutyl ammonium, le chlorure de trioctyl méthyl ammonium, les bromures de tributyl heptyl ammonium ou de tributyl hexadecyl phosphonium, les chlorures de choline ou de glycidyl triméthyl ammonium.

Le tableau I montre que les rendements de la réaction d'époxydation suivant la méthode A ne varient presque pas en fonction du type de l'agent de transfert de phase utilisé. Tous les agents de transfert de phase envisagés conviennent donc, sauf peut être les sels de phosphonium qui ne sont pas recommandés dans les milieux fortement alcalins ; en effet, au contact de la soude caustique concentrée, ils se transforment très facilement en oxyde de phosphine non régénérable et ainsi risquent d'interrompre le cycle catalytique nécessaire à l'obtention de l'époxyde.

Nous avons choisi le chlorure de benzyl triéthyl ammonium parce qu'il est réputé pour être l'un des meilleurs catalyseurs en présence de soude caustique concentrée et parce qu'il est moins coûteux que les autres systèmes.

La quantité d'agent de transfert de phase que nous avons utilisée est de 5 % molaire par rapport au substrat que l'on veut transformer ( $\text{C}_6\text{F}_{13}-\underset{\text{Br}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{O Ac}$ ).

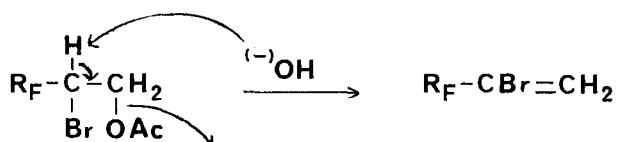
TABLEAU I

Rendement de F-hexyl oxirane  $C_6F_{13}\begin{matrix} CH-CH_2 \\ \diagdown \quad / \\ \quad O \end{matrix}$  en fonction de la nature du catalyseur.

| CTP<br>$R_4N^+X^-$  | Durée de la<br>réaction | Rendement<br>%<br>$C_6F_{13}\begin{matrix} CH-CH_2 \\ \diagdown \quad / \\ \quad O \end{matrix}$ |
|---|-------------------------|--|
| $\phi CH_2(Et)_3N^+ Cl^-$   | 1 h 30                  | 78   |
| $\phi CH_2(Et)_3N^+ Br^-$   | 1 h 30                  | 80   |
| $Bu_4N^+ Cl^-$  | 1 h                     | 70   |
| $Bu_4N^+ Br^-$  | 1 h                     | 70   |
| $Bu_4N^+ HSO_4$   | 1 h                     | 70   |
| $(C_8H_{17})_3Me N^+ Cl^-$  | 1 h 30                  | 68   |
| $Bu_3(C_7H_{15}) N^+ Br^-$  | 1 h                     | 72   |
| $Me_3(C_2H_4OH) N^+ Cl^-$   | 1 h 30                  | 63   |
| $Me_3(CH_2\begin{matrix} CH-CH_2 \\ \diagdown \quad / \\ \quad O \end{matrix})N^+ Cl^-$ | 2 h                     | 62   |
| $Bu_3C_{16}H_{33}P^+ Br^-$  | 1 h                     | 60   |

La soude caustique à 50 % dans l'eau a été préférentiellement utilisée mais d'autres hydroxydes alcalins comme la potasse ont été mis en oeuvre.

Le phénomène d'extraction ou de relargage qui a lieu dans toute réaction procédant par transfert de phase est ici amplifié par la présence de soude concentrée dans la phase aqueuse. Cependant, l'addition simultanée de la soude caustique concentrée et du sel d'ammonium quaternaire conduit toujours à un certain taux de polymérisation. Nous avons alors essayé de diminuer la concentration en soude caustique jusqu'à 10 % mais nous n'avons recueilli que 15 % de F-alkyl oxirane. Par contre, nous avons obtenu 85 % de bromo-2 F-alkyl-2 éthylène produit par élimination d'une molécule d'acide acétique suivant le schéma :



Pour que l'extraction se fasse dans les meilleures conditions il faut que les solvants constituant la phase organique soient pratiquement non miscibles à l'eau, sinon les ions hydroxyles  $\text{OH}^-$  très fortement hydratés risquent d'être entraînés dans la phase organique ; ces solvants doivent être de préférence aprotiques pour éviter la création de liaisons hydrogènes avec les ions hydroxyles  $\text{OH}^-$  et enfin non polaires ou moyennement polaires.

Ainsi notre choix s'est porté sur un mélange de dichlorométhane et d'éther éthylique dans les proportions 1:1. Compte tenu de la viscosité du milieu réactionnel due à la soude concentrée et surtout à l'intermédiaire bromhydrine qui précipite, le mélange de solvant doit être ajouté en quantité suffisante pour obtenir une vitesse d'agitation supérieure à 750 tours/minute.

Nous avons effectué la réaction d'époxydation à température ambiante et son déroulement a été suivi par C.P.V. à l'aide d'un chromatographe Girdel à ionisation de flamme, équipé d'une colonne SE 30 10 %, de longueur 3,10 mètres.

Le tableau II rassemble les conditions expérimentales d'obtention des F-alkyl oxiranes par la méthode A ainsi que les rendements.

Il est à noter que dans la méthode A, l'intermédiaire bromhydrine qui se forme dans le milieu réactionnel n'a besoin d'être

TABLEAU II

| $\begin{array}{c} \text{R}_F\text{-CH-CH}_2\text{-OAc} \\   \\ \text{Br} \end{array}$ | Durée de la réaction | Rendement<br>$\begin{array}{c} \text{R}_F\text{-CH-CH}_2 \\   \quad   \\ \text{O} \end{array}$ |
|---|----------------------|--|
| $\text{R}_F : \text{C}_4\text{F}_9$   | 1 h                  | 60 %   |
| $\text{C}_6\text{F}_{13}$   | 1 h 30               | 78 %   |
| $\text{C}_8\text{F}_{17}$   | 3 h                  | 80 %   |

ni isolé, ni purifié pour que la réaction de catalyse par transfert de phase ait lieu.

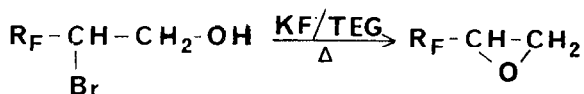
Pour obtenir les F-alkyl oxiranes à partir des F-alkyl éthylène par la méthode A, deux étapes suffisent et un seul intermédiaire, l'acétate de bromo-2 F-alkyl-2 éthyle, doit être isolé et purifié.

La méthode A qui a fait l'objet d'un brevet [5] utilise la soude ou la potasse caustique, bases peu coûteuses, moins dangereuses et beaucoup moins sensibles à l'humidité que le tertio-butylate de potassium par exemple ; elle utilise également des solvants peu coûteux, non toxiques et récupérables ; enfin, elle n'exige pas de grande dépense d'énergie et enfin la technique même ne présente aucune difficulté. Tout ceci constitue des avantages certains pour une éventuelle industrialisation ultérieure.

Réaction des bromo-2 F-alkyl-2 éthanol avec le fluorure de potassium dans le triéthylène glycol (méthode B).

En milieu polaire, le fluorure de potassium possède le double caractère basique et nucléophile. L'utilisation du fluorure de potassium comme base a fait l'objet de très nombreux travaux en synthèse organique et notamment dans les réactions d'alkylation, d'élimination, de condensations intermoléculaires ou encore d'oxydation [6] .

Aussi avons-nous utilisé du fluorure de potassium dans le triéthylèneglycol (agent complexant les ions  $K^+$  et rendant les ions  $F^-$  très réactifs) comme base permettant de transformer les bromo-2 F-alkyl-2 éthanol en F-alkyl oxiranes suivant le schéma :



La méthode B nécessite une certaine énergie et les F-alkyl oxiranes sont obtenus par distillation sous un vide partiel au fur et à mesure de leur formation dans le milieu réactionnel.

L'utilisation de la méthode B pour transformer les F-alkyl éthylènes en F-alkyl oxiranes nécessite trois étapes et l'isolation et la purification des deux intermédiaires : acétates de bromo-2 F-alkyl-2 éthyle et bromo-2 F-alkyl-2 éthanol.

Le tableau III rassemble les conditions expérimentales d'obtention des F-alkyl oxiranes par la méthode B et leur rendement.

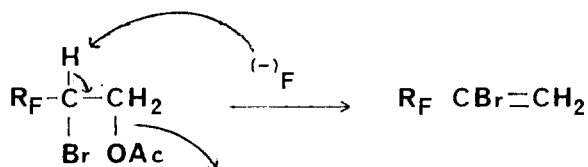
TABLEAU III

| $R_F-\underset{\text{Br}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{OH}$ | Température de la réaction | Pression réduite en mmHg | Rendement $R_F-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2$ |
|---|----------------------------|--------------------------|--|
| $R_F : C_4F_9$  | 110°C                      | 200                      | 70 %   |
| $C_6F_{13}$   | 120°C                      | 100                      | 76 %   |
| $C_8F_{17}$   | 130°C                      | 150                      | 80 %   |

Le schéma réactionnel est identique à celui utilisé dans nos travaux antérieurs [1] excepté que le fluorure de potassium dans le triéthylène glycol remplacé le tertiobutylate de potassium dans le T.H.F. anhydre et que les rendements sont nettement supérieurs.

Remarque :

Lorsque nous avons appliqué la méthode B aux acétates de bromo-2 F-alkyl-2 éthyle (matériau de départ de la méthode A), nous avons récupéré seulement 25 % de F-alkyl oxirane mais par contre 75 % de bromo-2 F-alkyl-2 éthylène produit par élimination d'une molécule d'acide acétique suivant le schéma :



## PARTIE EXPERIMENTALE

Les caractéristiques physiques et spectrales des F-alkyl oxiranes ont été déterminées dans nos travaux antérieurs [1].

Synthèse des F-alkyl oxiranesMéthode A

Dans un ballon de 25 cc muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'un système d'agitation, on place 40 g. de soude caustique dissous dans 40 cc d'eau ; 0,05 mole d'acétate de bromo-2 F-alkyl-2 éthyl sont ajoutées goutte à goutte à 0°C. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation à température ambiante pendant 1 heure, puis chauffé progressivement jusqu'à 40°C. Une agitation vigoureuse est nécessaire car le mélange devient pâteux. Après une demi-heure à 40°C, le mélange est refroidi à 0°C et 30 ml d'un mélange éther éthylique/dichlorométhane (1/1 en volume), puis 0,57 g ( $2,5 \cdot 10^{-3}$  mole) de  $\phi \text{CH}_2\text{N}^+(\text{Et})_3 \text{Cl}^-$  (5 % molaire) sont ajoutés.

L'agitation vigoureuse est maintenue tout en laissant la réaction revenir à température ambiante.

La chromatographie en phase gazeuse (colonne SE 30 10 %, 3,10 mètres) permet de vérifier si la réaction est complète et la durée de la réaction varie selon que la chaîne F-alkyl contient 4,6 ou 8 atomes de carbone.



Le mélange réactionnel est dilué dans 200 ml d'eau glacée, puis extrait plusieurs fois à l'éther éthylique. Après séchage sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  l'éther éthylique est évaporé et le résidu rectifié sous pression réduite.

#### Méthode B

20 ml de TEG ;  $10^{-2}$  mole de bromo-2 F-alkyl-2 éthanol et 2,9 g ( $510^{-2}$  mole) de KF sont placés dans un erlen rodé de 50 ml muni d'un agitateur et d'un dispositif de distillation sous vide et soumis à une agitation magnétique. La pression et la température varient selon que la chaîne F-alkyle contient 4,6 ou 8 atomes de carbone.

La réaction est instantanée et les F-alkyl oxiranes distillent au fur et à mesure de leur formation. Le distillat est repris à l'éther éthylique, séché sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et distillé de nouveau.

#### REFERENCES

- 1 C.COUDURES, R.PASTOR, A.CAMBON, J.Fluorine Chem. 24 (1984)93 ; C.COUDURES, S.SZONYI, A.CAMBON, Fr.Demande FR 2 529 890 (1984).
- 2 C.COUDURES, R.PASTOR, S.SZONYI, A.CAMBON, J.Fluorine Chem. 24 (1984) 105.
- 3 S.SZONYI, R.VANDAMME, A.CAMBON, J.Fluorine Chem. 30 (1985) 37 ; S.SZONYI, A.CAMBON, Fr.Demande FR 2 530 623 (1984).
- 4 W.P.WEBER, G.W.GOKEL, Phase transfer catalysis in organic synthesis, Springer Verlag, 1977, chap.1 ; E.V.DEHMLow et S.S.DEHMLow, Phase transfer catalysis, Verlag Chemie, 1983 ; C.M.STARKS, Phase-Transfer Catalysis : New Chemistry, Catalysts and Applications, ACS Symposium Series, ed.by C.M.STARKS, 1987.
- 5 MM.CHAABOUNTI, S.SZONYI, A.BAKLOUTI, A.CAMBON, Brev. dép. MC 1925 (1987).
- 6 J.H.CLARK, Chem.Rev. 80 (1980) 429 ; G.G.YAKOBSON, N.E.AKHMETOVA, Synthesis 3 (1983) 169.