

Received: February 21, 1990; accepted: July 5, 1990

METHODES SIMPLES DE CIS-HYDROXYLATION DES F-ALKYL ETHYLENES

A.AYARI, S.SZONYI, E.ROUVIER et A.CAMBON

Laboratoire de Chimie Organique du Fluor, Université de Nice, Parc Valrose, 06034 Nice Cedex (France)

SUMMARY

Synthesis of 2-F-alkyl ethane-1,2 diols from F-alkyl ethylenes and permanganates is reported. Among the three methods tested and described, one, carried out in a homogeneous non aqueous phase (CH_2Cl_2) and with a stoichiometric amount of Phase Transfer Catalysis Agent (PCTA) gave the best yields ($\approx 80\%$).

RESUME

Nous rapportons la préparation des F-alkyl-2 éthane diols-1,2 à partir des F-alkyl éthylènes. Des trois méthodes testées et décrites, celle qui est employée en phase homogène non aqueuse (CH_2Cl_2) en présence d'une quantité stoechiométrique d'Agent de Transfert de Phase (PCTA) a donné les meilleurs rendements ($\approx 80\%$).

INTRODUCTION

Il existe très peu d'exemples de diols perfluoroalkylés décrits dans la littérature. Par oxydation par le permanganate de potassium de tetra-alkylalcènes polyfluorés, il est possible de préparer des pinacols tels que le perfluorodiméthyl-3,4 hexane diol-3,4 :

$$\text{C}_2\text{F}_5-\underset{\text{CF}_3}{\underset{|}{\text{C}}(\text{OH})}-\underset{\text{CF}_3}{\underset{|}{\text{C}}(\text{OH})}-\text{C}_2\text{F}_5$$

qui montre une très grande résistance aux oxydations plus poussées [1].

Les F-alkyl-3 propane diols-1,2 : $\text{R}_\text{F}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}_2$ sont obtenus soit

par hydrolyse acide des époxydes correspondants et chauffage à 100-140 °C,

($R_F = CF_3, C_2F_5, C_3F_7$) [2], soit par estérification de ces mêmes époxydes à l'aide de l'acide acétique catalysée par la triéthylamine, suivie d'une hydrolyse alcaline ($R_F = (CF_3)_2-CF-(CF_2)_4-, CF_3-, (CF_2)_7-,$

$(CF_3)_2CF(CF_2)_6-$) [3]. Les F-alkyl-2 éthane diols-1,2 : $R_F-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-\underset{OH}{\underset{|}{CH_2}}$ 2

sont synthétisés soit à partir des époxydes correspondants ($R_F = CF_3$ [4]

$R_F = C_3F_7$ [5]) soit à partir des monophosphates de perfluoroalkyl éthane

diols correspondants ($R_F = CF_3-(CF_2)_p$ p=3-16', ($(CF_3)_2CF(CF_2)_q$ q=1-14',

$\left[\begin{array}{c} CF_3- \\ | \\ CF_2-CF \\ | \\ CF_3 \end{array} \right]_{r=1-4}$, $\left[\begin{array}{c} (CF_3)_2CF-CF_2-CF \\ | \\ CF_3 \end{array} \right]_{s=1-4}$ [6])

Les diols perfluoroalkylés 2 sont connus pour posséder de bonnes propriétés hydrophobes et oléophobes ; ils sont par exemple utilisés comme agents de traitement des matières poreuses (papier, bois, cuir, fibres, textiles) ou non poreuses (surfaces de verre, de métaux ou de matières synthétiques).

C'est en raison de la diversité de leurs applications dans le domaine industriel qu'il nous est apparu intéressant de rechercher d'autres méthodes de synthèse de ces diols perfluoroalkylés qui soient plus aisées, plus adaptées et donnent surtout de meilleurs rendements.

RESULTATS ET DISCUSSION

Nous présentons ici trois méthodes qui nous ont permis d'obtenir les F-alkyl-2 éthane diols-1,2 2 à partir des F-alkyl éthylènes :

$R_F-CH=CH_2$ 1 à l'aide du permanganate de potassium comme agent peroxydant.

En série hydrocarbonée, la conversion des alcènes en diols vicinaux est généralement effectuée à l'aide du permanganate de potassium en milieu hétérogène biphasique et dans des conditions basiques mais les rendements sont rarement élevés [7]. L'utilisation de catalyseurs de transfert de phase tels que les sels d'ammonium quaternaires dans les réactions d'oxydation [8-12] ou l'emploi d'appareil à agitation turbulente ont permis d'augmenter les rendements en diols jusqu'à 50-86% [13,14].

La méthode A a été réalisée dans un milieu hétérogène $H_2O/MeOH/Alcène$ en présence de soude caustique et en présence d'un catalyseur de transfert de phase utilisé en quantité catalytique. La phase aqueuse comporte un cosolvant organique miscible à l'eau tel que le méthanol dans lequel le permanganate de potassium montre une solubilité appréciable. Nous avons étudié l'influence des divers paramètres réactionnels sur le rendement

en diol vicinal perfluoroalkylé 2 :

- concentration en catalyseur de transfert de phase (PCT),
- temps de réaction ,
- concentration en cosolvant,
- type d'agitation,
- température de la réaction.

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1 ; ils montrent que les conditions optimales sont les suivantes :

- concentration en PCT qui ne doit pas être inférieure à 5%,
- le temps de réaction ne doit pas dépasser 24 heures ,
- la concentration en méthanol doit atteindre 30% .

Il est à noter également que les rendements ne changent pas en fonction du type d'agitation utilisé. La concentration en soude caustique est le seul paramètre à ne pas avoir été étudié.

Comme on peut le constater d'après ces essais, les rendements en diol vicinal perfluoroalkylé 2 récupéré sont relativement faibles puisqu'ils ne dépassent guère 40-45%. La raison de ces faibles rendements réside dans le fait que la conversion de l'alcène en diol est toujours accompagnée d'un taux plus ou moins important de produits de clivage qui sont dans le cas de la méthode A des acides carboxyliques tels que R_F-COOH 3. En général ce taux dépend de la nature de l'alcène et des conditions de température et de pH. Si ce pH est neutre ($pH \approx 6-7$) ou nettement acide ($pH = 3$) il y a formation soit de composés carbonylés soit de composés hydroxycarbonylés soit encore d'acides carboxyliques [15-20].

La méthode B a été réalisée en milieu homogène anhydre Acétone/Alcène dans des conditions neutres et à 0°C. Les rendements en diols 2 sont rassemblés dans le tableau 2 ; on constate qu'ils sont meilleurs que dans le cas de la méthode A.

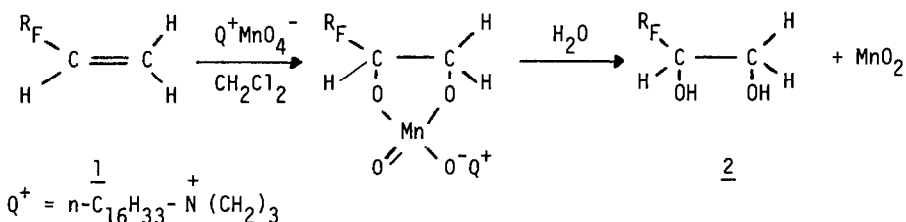
On connaît la faible solubilité du permanganate de potassium dans la plupart des solvants non polaires bien que, récemment, en série hydrocarbonée des essais d'oxydation d'alcènes en diols correspondants aient été effectués en milieu homogène anhydre neutre dans un solvant organique non polaire. Il faut toutefois noter que l'on opérait en présence d'une quantité stoechiométrique d'agent de transfert de phase et à 20°C [21-23] Les avantages de ce procédé (rendement et sélectivité) viennent du fait qu'il y a formation d'espèces organomanganiques stables dans le milieu anhydre empêchant les produits de réaction d'être à leur tour oxydés par les ions MnO_4^- [24,25].

TABLEAU 1

Variation des rendements en diols 2 en fonction des divers paramètres réactionnels

PCI=Aliquat 336 Conc. (%)	Temps (h.)	Cosolvant =		Type d'agitation vitesse (t.p.m.)	Température (°C)	Rendement en diol 2 (%)
		MeOH Conc. (%)				
0	24	10		magnétique	t.a.	traces
0	48	10		"	"	"
0	72	10		"	"	"
1-2	24	10		"	"	16
5	24	10		"	"	20-23
5	72	10		"	"	8
5	24	30		magnétique 750	"	40-45
5	24	30		magnétique	"	40-45
5	24	30		1 500	"	40-45
5	24	30		mécanique	"	40-45
5	24	30		1 000	"	40-45
5	24	30		mécanique	"	40-45
5	24	30		1 750	"	40-45
5	24	30		magnétique	40	30-34
5	24	30		magnétique	80	20-25

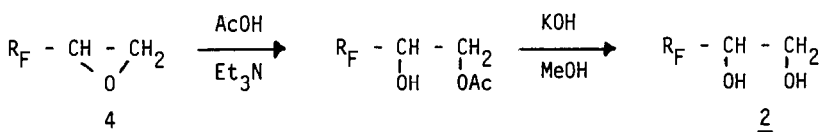
La méthode C est une transposition du procédé précédent en série perfluorée. La réaction est effectuée à 20°C dans un milieu homogène neutre CH_2Cl_2 /Alcène dans lequel est dissout du permanganate de cétyltri-méthylammonium (PCTA) préalablement préparé, selon :



Comme le montre le tableau 2, les diols 2 ont été isolés après hydrolyse, avec de meilleurs rendements que ceux obtenus au moyen des méthodes A et B. Nous avons utilisé le PCTA à la place du permanganate de triphénylphosphonium ou du benzyltriéthylammonium [26] à cause de sa plus grande stabilité dans le temps.

Disposant au laboratoire des F-alkyl oxiranes : $\text{R}_F\text{-CH}\begin{array}{l} \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \end{array}\text{-CH}_2$ 4

(synthétisés également à partir des F-alkyl-2 éthylènes 1 [27]), nous les avons fait réagir avec l'acide acétique en présence d'une quantité catalytique de triéthylamine ; après hydrolyse à l'aide d'une solution méthanolique de potasse caustique, nous avons pu récupérer les diols 2 selon :



Les diols perfluoroalkylés obtenus par cette voie de synthèse (méthode D) nous ont servi de référence dans l'identification structurale de ces mêmes diols obtenus par ailleurs par les méthodes A, B et C.

TABEAU 2

Rendements des diols 2 obtenus par les méthodes A, B et C

Dio1	R_F	p.e. (°C)	Rendements (%)			
			Méthode A	Méthode B	Méthode C	Méthode D
<u>2a</u>	C_4F_9	39	42	67	76	60
<u>2b</u>	C_6F_{13}	76	41	68	78	64
<u>2c</u>	C_8F_{17}	118	43	73	86	75

PARTIE EXPERIMENTALE

Synthèse des F-alkyl-2 éthane diols-1,2 $\underline{2}$ à partir des F-alkyl-2 éthylènesMéthode A

Dans un réacteur équipé d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant et de deux ampoules à bromé, sont introduits 9,8 mmoles d'alcène $\underline{1}$ dissoutes dans 4cm^3 de méthanol, 1 mmole de NaOH dissoute dans 36cm^3 d'eau et 0,8 mmole d'Aliquat 336. Le mélange est agité vigoureusement puis à l'aide des deux ampoules à brome sont ajoutés simultanément et lentement 30cm^3 de méthanol et 9,8 mmoles de KMnO_4 dissoutes dans 70cm^3 d'eau. Le mélange est agité pendant 24 heures à température ambiante, puis filtré ; le résidu est alors rincé avec 20cm^3 de méthanol. Le filtrat est extrait trois fois à l'éther éthylique. La phase étherée est séchée sur sulfate de sodium puis évaporée sous vide. On obtient un solide de couleur blanche qui est purifié par recristallisation dans le chloroforme et qui correspond aux diols $\underline{2}$ (tableau 2).

Méthode B

Dans un réacteur équipé d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, sont introduits 10 mmoles d'alcène $\underline{1}$ dans 10cm^3 d'acétone fraîchement distillée. Le ballon est refroidi à l'aide d'un bain de glace et une solution de 10 mmoles de KMnO_4 dissoutes dans 10cm^3 d'acétone est ajoutée goutte à goutte. Le mélange est agité pendant 4-5 heures à 0°C puis est hydrolysé avec 50cm^3 d'eau. Le précipité noir qui s'est formé est éliminé par filtration. L'acétone est évaporé sous vide et la phase aqueuse extraite avec $4 \times 5\text{cm}^3$ d'éther éthylique. La phase étherée est séchée sur Na_2SO_4 puis évaporée sous vide afin d'obtenir les diols $\underline{2}$ (Tableau 2).

Méthode CPréparation du PCTA

A 20 mmoles de KMnO_4 dissoutes dans 100cm^3 d'eau sont ajoutées sous agitation et à 20°C , 20 mmoles de bromure de cétyltriméthylammonium $\text{n-C}_{16}\text{H}_{33}\text{NMe}_3\text{Br}^-$ dissoutes dans 100cm^3 d'eau. Le mélange est agité pendant 30 minutes. Le précipité formé est isolé par filtration sous

vide, lavé abondamment à l'eau et séché sur P_2O_5 et sous vide dans un dessiccateur pendant 3 heures à température ambiante. On obtient un solide de couleur violette (rendement = 88%) qui, s'il est conservé au réfrigérateur et à l'abri de toute source de lumière reste stable très longtemps.

Réaction d'oxydation par le PCTA

Dans un réacteur comportant une agitation mécanique et surmonté d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, sont introduits 5 mmoles d'alcène 1 dissoutes dans 15 cm^3 de CH_2Cl_2 . Le ballon est refroidi à l'aide d'un bain de glace et 5 mmoles de PCTA dissoutes dans 30 cm^3 de CH_2Cl_2 sont ajoutées à l'aide de l'ampoule à brome. L'addition terminée, l'agitation est maintenue à 0°C pendant 2 heures puis à température ambiante pendant 10 heures. Le mélange réactionnel est ensuite hydrolysé avec 10 cm^3 d'eau. 80 cm^3 d'éther éthylique sont alors ajoutés. Le précipité noir qui s'est formé est filtré ; le filtrat est décanté puis la phase organique est séparée, séchée sur Na_2SO_4 et évaporée afin d'obtenir les diols 2 (Tableau 2).

Synthèse des F-alkyl-2 éthane diols-1,2 2 à partir des F-alkyl oxirannes

Méthode D

10 mmoles de F-alkyl oxiranne 4 sont ajoutées à un mélange de 0,1 moles d'acide acétique et 8 mmoles de triéthylamine. Après agitation à 80°C pendant 8 heures environ, le mélange réactionnel hétérogène forme une seule phase homogène. La consommation du composé 4 est contrôlée en chromatographie en phase vapeur. Lorsque tout le composé 4 a été entièrement consommé, le mélange est refroidi à température ambiante et une solution de 20 mmoles de KOH dissoutes dans 10 cm^3 de méthanol est ajoutée. Le mélange est alors agité pendant 4 heures au reflux. le méthanol est évaporé et le mélange est acidifié à 0°C à l'aide d'une solution de H_2SO_4 à 10%. Le mélange est ensuite extrait à l'éther éthylique. La phase étherée est lavée abondamment à l'eau, séchée sur sulfate de sodium puis filtrée. Après évaporation de l'éther éthylique, on obtient les diols 2 (Tableau 2).

Identification des F-alkyl-2 éthane diols-1,2 : $R-F-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}$

2a : Anal. Elem. ($C_6F_9H_5O_2$; calc. % C 25,71, F 61,07, H 1,78 ; Tr. % C 25,90, F 61,13, H 1,85) ; IR ($\nu \text{ cm}^{-1}$) : $\nu_{C-F} = 1350-1100$, $\nu_{O-H} = 3320$ bande large ; RMN¹H (δ ppm, Méthanol D₄, Référence interne = 2% TMS) : $C_4F_9-\text{CH}(\text{OH}) = 4,26$ (m,1H), $C_4F_9-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH}) = 3,80$ (d,2H), $C_4F_9-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} = 4,85$ (s,2H) ; principaux fragments observés en spectrométrie de masse : $m/z = (M+H)^+$ (8%), $(M-OH)^+$ (14%) ; $(C_3F_7CF=CHOH)^+$ (100%), $(OH-CH_2CH=OH)^+$ (3%), CF_3^+ (8%), $C_2F_5^+$ (1%), $C_3F_5^+$ (5%), $C_3F_7^+$ (2%).

2b : Anal. Elém. ($C_8F_{13}H_5O_2$; calc. % C 25,26, F 65,00 ; H 1,31 ; Tr. % C 25,50, F 65,49, H 1,37) ; IR ($\nu \text{ cm}^{-1}$) : $\nu_{C-F} = 1350-1100$, $\nu_{O-H} = 3220$, $\nu_{O-H \dots O} = 3440$; RMN¹H (δ ppm, Méthanol D₄, Référence interne = 2% TMS) : $C_6F_{13}-\text{CH}(\text{OH}) = 4,30$ (m,1H), $C_6F_{13}-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH}) = 3,80$ (d,2H), $C_6F_{13}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH} = 4,80$ (s,2H) ; principaux fragments observés en spectrométrie de masse : $m/z = (M+H)^+$ (36%), $(M-OH)^+$ (74%), $(C_5F_{11}-CF=CHOH)^+$ (21%), $(OH-CH_2-CH=OH)^+$ (100%), CF_3^+ (59%), $C_2F_5^+$ (13%), $C_3F_5^+$ (24%), $C_3F_7^+$ (5%).

2c : Anal. Elém. ($C_{10}F_{17}H_5O_2$) ; calc. % C 25,00, F 65,29, H 1,04 ; Tr. % C 25,40, F 67,52, H 0,70) ; I.R. ($\nu \text{ cm}^{-1}$) : $\nu_{C-F} = 1350-1100$, $\nu_{O-H} = 3450$, $\nu_{O-H \dots O} = 3230$; RMN¹H (δ ppm, Méthanol D₄, Référence interne = 2% TMS) : $C_8F_{17}-\text{CH}(\text{OH}) = 4,30$ (m,1H), $C_8F_{17}-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} = 3,80$ (d,2H) ; $C_8F_{17}-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} = 4,80$ (s,2H) ; principaux fragments observés en spectrométrie de masse : $m/z = (M+H)^+$ (57%), $(M-OH)^+$ (90%), $(C_7F_{15}-CF=CHOH)^+$ (52%), $(OHCH_2-CH=OH)^+$ (100%), CF_3^+ (95%), $C_2F_5^+$ (30%), $C_3F_5^+$ (43%), $C_3F_7^+$ (8%).

REFERENCES

- 1 S.Z. Husain, R.G. Plevey et J.C. Tatlow, Bull. Soc. Chim. Fr., (1986) 891.
- 2 J.D. Park, F.E. Rogers et J.R. Lacher, J. Am. Chem. Soc., 26 (1961) 2089.
- 3 Y. Amimoto, S. Daimon, M. Okamoto, Jap. Pat. 7 884 909 (1978) Daikin Kogyo Co. Ltd.; Chem. Abstr., 89 (1978) 214891 c.
- 4 E.T. McBee et T.M. Burton, J. Am. Chem. Soc., 74 (1952) 3022.
- 5 D.A. Rausch, A.M. Lovelace et L.E. Coleman Jr., J. Org. Chem., 21 (1956) 1328.
- 6 Demande de Brevet Français 2 235 105 (1974) Ciba Geigy A.G.
- 7 J. March, 'Advanced Organic Chemistry', 3rd edn., Wiley, New York, 1985, pp. 732-742 et 1051-1075.
- 8 W.P. Weber et G.W. Gokel, 'Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis', Springer-Verlag, New York, 1977, ch. 11.

- 9 C.M. Starks et C. Liotta, 'Phase Transfer Catalysis, Principles and Techniques', Academic Press, New York, 1978, ch. 8.
- 10 E.V. Dehmlov et S.S. Dehmlov, 'Phase Transfer Catalysis', Verlag Chemie, Weinheim, 1980, pp. 249-255.
- 11 A.J. Fatiadi, *Synthesis*, (1987) 85.
- 12 D.G. Lee, E.J. Lee et G. Brown dans C.M. Starks (ed.), 'Phase Transfer Catalysis, New Chemistry, Catalysts and Applications', 1987, ch. 8.
- 13 W.P. Weber et J.P. Shepherd, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 4907.
- 14 J.E. Taylor, D. Williams, K. Edwards, D. Otonnaa et D. Samanich, *Can. J. Chem.*, 62 (1984) 11.
- 15 C.M. Starks, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 195.
- 16 A.W. Herriot et D. Picker, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 4521.
- 17 D.J. Sam et H.E. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 4024.
- 18 T.A. Foglia, P.A. Barr et A.J. Malloy, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 54 (1977) 858A.
- 19 A.P. Krapcho, J.L. Larson et J.M. Eldridge, *J. Org. Chem.*, 42 (1977) 3749.
- 20 K. Von Werner, *Eur. Pat.* 0 234 013 (1986) Hoechst A.G.
- 21 D.G. Lee et K.C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 5076.
- 22 V. Bushan, R. Rathore et S. Chandrasekaran, *Synthesis*, (1984) 431.
- 23 F. Freeman et J.C. Kappos, *J. Org. Chem.*, 54 (1989) 2730.
- 24 T. Ogino et K. Mochizuki, *Chem. Lett.*, (1979) 443.
- 25 T. Ogino, *Tetrahedron Lett.*, (1980) 177.
- 26 A. Karaman, R.J. Barton, B.E. Robertson et D.G. Lee, *J. Org. Chem.*, 49 (1984) 4509.
- 27 M.M. Chaabouni, S. Szonyi, A. Baklouti et A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, 46 (1990) 307.