

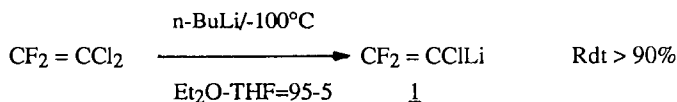
Received: July 9, 1990; accepted: November 19, 1990

PREPARATION DE DERIVES PERHALOACRYLIQUES**Raymond SAUVÊTRE* et Jean-F. NORMANT**Laboratoire de Chimie des Organoéléments, Université P. et M. Curie
Tour 44, 4 Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05 (France)**SUMMARY**

Chlorofluoroacrylic derivatives $\text{CF}_2 = \text{CCl} - \text{CF} = \text{CCl} - \text{COOX}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{t-Bu}$) were prepared from 1-chloro 2,2-difluorovinyl lithium.

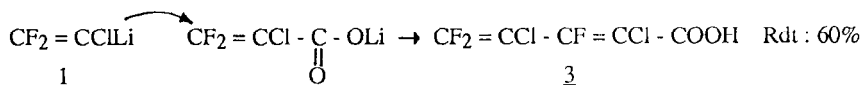
INTRODUCTION

Les composés acryliques fluorés et leurs dérivés, notamment les esters, sont des monomères de plus en plus utilisés pour la préparation de produits de haute technologie, et l'étude de la mise au point de leurs synthèses est activement poursuivie [1-3]. Nous avons abordé à plusieurs reprises ce sujet des dérivés fluoroacryliques en utilisant comme réactifs initiaux des gaz industriels accessibles : $\text{CF}_2 = \text{CFCl}$, $\text{CF}_2 = \text{CH}_2$, etc ... [4,5]. Nous rapportons ici les résultats que nous avons obtenus avec $\text{CF}_2 = \text{CCl}_2$. Après avoir décrit la préparation du 1-chloro 2,2-difluorovinyl lithium **1** [6], nous avons précisé que la proportion de THF utilisée au cours de la réaction avait une importance primordiale sur le rendement [7] :

**RESULTATS ET DISCUSSION**

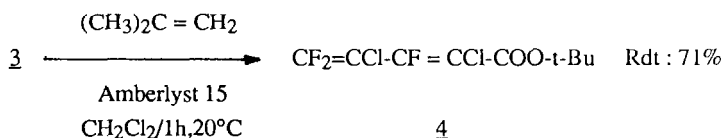
Nous ajouterons la remarque suivante : la réaction d'échange chlore-lithium est très défavorisée lorsqu'on utilise une solution de n-butyllithium dans l'hexane, alors que la réaction a lieu normalement quand l'organométallique est en solution dans l'éther (effet de structure, présence de sels).

La carbonatation de 1 a été tentée par analogie avec ce que nous avons réalisé pour le trifluorovinylolithium [4]. Curieusement, l'acide attendu $\text{CF}_2 = \text{CCl} - \text{COOH}$ 2 n'est obtenu qu'en très faible proportion à côté d'un autre produit plus lourd nettement majoritaire, l'acide 2,4-dichloro 3,5,5-trifluoro penta-2,4-diénoïque 3. Selon toute vraisemblance, ce produit provient d'une addition 1-4 de 1 sur le sel de l'acide 2 :



A la température à laquelle nous opérons, l'addition 1-4 est donc plus rapide que la carbonatation. Cette hypothèse est vérifiée par le fait que le rendement en acide 3 augmente lorsqu'on diminue de façon importante le débit de gaz carbonique au cours de la réaction.

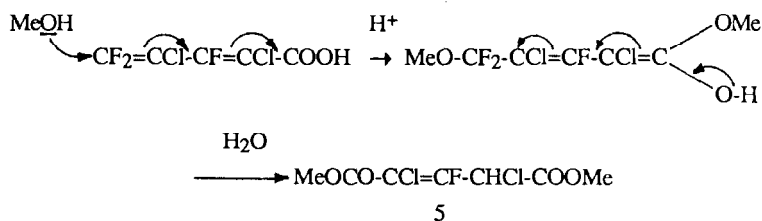
Il est possible de préparer l'ester 4 en traitant l'acide 3 par un courant de 2-méthyl propène en présence de catalyseur acide :



L'examen des spectres de RMN ^{19}F et ^{13}C permet de dire que 3 et 4 ne contiennent qu'un seul isomère, mais la structure Z ou E de celui-ci n'a pu être déterminée.

Si on traite 3 par le méthanol en présence d'acide sulfurique, on n'obtient pas l'ester prévu ($\text{CF}_2 = \text{CCl} - \text{CF} = \text{CCl} - \text{COOMe}$) mais un nouveau produit 5 correspondant à une addition 1-6 de méthanol sur 3.

Ce résultat n'est pas tellement surprenant : nous avons déjà observé [4] (ainsi que d'autres auteurs) un tel comportement avec l'acide trifluoroacrylique. Le schéma ci-dessous peut rendre compte du résultat obtenu :



Le diester 5 est obtenu sous forme d'un mélange Z + E (Z/E = 55/45) avec un rendement de 75%.

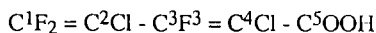
CONCLUSION

Nous décrivons dans cette note la synthèse et les caractéristiques de trois nouveaux synthons fluoroacryliques, monomères de polymérisation potentiels.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres IR ont été enregistrés sur spectrophotomètre Perkin-Elmer 457 (NaCl), les spectres RMN sur appareils JEOL FX 90 Q et BRUKER AC 200 (CDCl₃, TMS, δ(ppm), J(Hz) pour ¹H et ¹³C ; CDCl₃, C₆H₅-CF₃, δ(ppm), J(Hz) pour ¹⁹F). Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées sur un appareil Carlo Erba 4100 avec colonne en verre de deux mètres (SE30, 10%). Le 1,1-dichloro 2,2-difluoroéthylène a été fourni par la SNPE.

Acide 2,4-dichloro 3,5,5-trifluoro penta-2,4-diénoïque 3



A une solution de 0,11 mol de CF₂ = CCl₂ dans 190 cm³ d'Et₂O plus 10 cm³ de THF refroidie à -100°C, on ajoute 0,10 mol de n-butyllithium dans l'éther et agite 30 mn. On envoie alors un courant lent de CO₂ (préalablement séché par passage sur une colonne de CaCl₂) au-dessus de la solution (durée de la carbonatation : 30 mn). Le milieu réactionnel est alors porté à -50°C (30 mn) puis hydrolysé (H₂SO₄ dilué à 25%). Après extraction à l'éther, lavage par une solution saturée de NaCl et séchage sur MgSO₄, le brut résiduel est distillé. Rendement : 60%.

Eb. 74-77°C/0,1 mm Hg

IR : 2800-3200, 1710, 1620, 1420, 1325, 1250, 1020 cm⁻¹

RMN ¹⁹F : -8,7 (d) ⁴J(FF) = 9
 -13,0 (d) ⁴J(FF) = 9
 -23,5 (t, F³) ⁴J(FF) = 9

RMN ¹³C : 84,9 (ddd, C²) ²J(CF) = 40,32 et 30
 114,4 (dm, C⁴) ²J(CF) = 31
 155,5 (dt, C³) ¹J(CF) = 280 ³J(CF) = 6
 156,3 (td, C¹) ¹J(CF) = 300 ³J(CF) = 6
 166,3 (d, C⁵) ³J(CF) = 5,5

Acide 2-chloro 3,3-difluoro prop-2-énoïque 2 C¹F₂ = C²Cl - C³OOH

Cet acide n'est obtenu qu'en faible proportion, en tête de distillation et en mélange avec l'acide 3 10% < Rdt < 15%.

Eb. ~ 40°C/0,1 mm Hg

IR : 2800-3200, 1710 cm⁻¹

RMN ¹⁹F : -0,3 (d) ²J(FF) = 22

-1,7 (d) ²J(FF) = 22

RMN ¹³C : 88,9 (dd, C²) ²J(CF) = 27 et 24

161,4 (dd, C¹) ¹J(CF) = 313 et 299

166,1 (dd, C³) ³J(CF) = 8 et 7,5

2,4-dichloro 3,5,5-trifluoro penta-2,4-diénoate de t-butyle 4

C¹F₂ = C²Cl - C³F = C⁴Cl - C⁵OOC⁶ (C⁷H₃)₃

On fait barboter pendant une heure un faible courant de 2-méthylpropène dans un réacteur contenant 0,02 mol d'acide 3 dissous dans 50 cm³ de CH₂Cl₂ et 1,0 g d'Amberlyst 15 (Aldrich). La température monte jusqu'à + 30°C. On agite encore une heure puis le milieu est filtré. Après évaporation du solvant, on distille un produit identifié à l'ester 4. Rendement : 71%.

Eb. 50-51°C/0,2 mm Hg

IR : 1720, 1320, 1240, 1020 cm⁻¹

RMN ¹⁹F : -11,0 (m)

-15,3 (m)

-32,0 (m)

RMN ¹³C : 28,3 (s, C⁷)

84,9 (s, C⁶)

85,2 (ddd, C²) ²J(CF) = 40, 34 et 30

117,0 (dm, C⁴) ²J(CF) = 35

151,9 (dt, C³) ¹J(CF) = 271 ³J(CF) = 6

156,1 (ddd, C¹) ¹J(CF) = 299 et 297 ³J(CF) = 7

159,3 (d, C⁵) ³J(CF) = 5,4

2,4-dichloro 3-fluoro pent-2-ène di-1,5-oate de méthyle 5

C¹H₃OC²O - C³HCl - C⁴F = C⁵Cl - C⁶OOC¹H₃

On porte à reflux pendant quatre heures un mélange de 0,02 mol d'acide 3 dans 50 cm³ de méthanol et 10 cm³ d'H₂SO₄ concentré. Extraction à l'éther. Rendement en produit distillé : 75%.

Eb. 94-96°C/0,2 mm Hg $Z/E = 55/45$

IR : 1730, 1640, 1440, 1250, 1050, 760 cm^{-1}

RMN ^1H : 3,95 (m, 3H)

5,8 (d) $E \text{ } ^3J(\text{HF}) = 25$ }
 6,6 (d) $Z \text{ } ^3J(\text{HF}) = 28$ } ^1H

RMN ^{19}F : -25,4 (d, Z) $^3J(\text{HF}) = 28$

-37,7 (d, E) $^3J(\text{HF}) = 25$

RMN ^{13}C : C^1 { 54,0 54,3 54,6 54,8

{ 164,4 (d) $^3J(\text{CF}) \sim 0$

C^2 { 164,9 (d) $^3J(\text{CF}) \sim 0$

{ 52,5 (d) $^2J(\text{CF}) = 25,5$

C^3 { 53,3 (d) $^2J(\text{CF}) = 27,5$

{ 158,9 (d) $^1J(\text{CF}) = 284,0$

C^4 { 161,2 (d) $^1J(\text{CF}) = 274,6$

{ 112,3 (d) $^2J(\text{CF}) = 22,8$

C^5 { 113,0 (d) $^2J(\text{CF}) = 28,9$

{ 160,9 (d) $^3J(\text{CF}) = 5,4$

C^6 { 162,4 (d) $^3J(\text{CF}) = 9,4$

REMERCIEMENTS

Nous remercions le CNRS (DO 473) et la SNPE pour leur aide financière et la fourniture de 1,1-dichloro 2,2-difluoroéthylène.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R.E. Banks, 'Organofluorine chemicals and their industrial applications,' Ellis Horwood, London 1979.
- 2 J. Leroy, H. Molines, C. Wakselman, J. Org. Chem., 52 (1987) 290.
- 3 T. Nguyen, C. Wakselman, J. Org. Chem., 54 (1989) 5640.
- 4 R. Sauvêtre, D. Masure, C. Chuit, J.-F. Normant, C.R. Acad. Sci. Paris, 288 (1979) 335.
- 5 J.-P. Gillet, R. Sauvêtre, J.-F. Normant, Synthesis (1982) 297.
- 6 D. Masure, R. Sauvêtre, J.-F. Normant, J. Villieras, Synthesis (1976) 761.
- 7 D. Masure, C. Chuit, R. Sauvêtre, J.-F. Normant, Synthesis (1978) 458.