

Received: March 26, 1991; accepted: May 15, 1991

PRELIMINARY NOTE

Synthèse de Trifluorométhyl-1 dihydro-1,2 Naphthalène

Annie ANDRIEU, Hubert BLANCOU* et Auguste COMMEYRAS

Laboratoire de Chimie Organique, U.R.A. CNRS 1097,
Place E. Bataillon 34060 Montpellier Cedex (France)

SUMMARY

The reaction of CF_3Br with naphthalene in presence of zinc powder in propionic acid leads to 1-trifluoromethyl,1-2-dihydronaphthalene.

RESUME

La réaction de CF_3Br avec le naphthalène en présence de poudre de zinc dans l'acide propionique conduit au trifluorométhyl-1 dihydro-1,2 naphthalène.

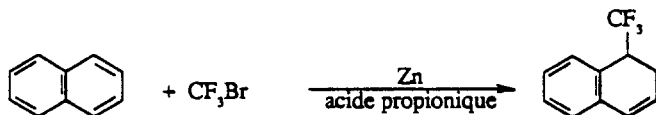
Diverses molécules aromatiques trifluorométhylées constituent des précurseurs privilégiés de composés à intérêt pharmaceutique ou phyto-sanitaire [1].

Par ailleurs, des réactions de trifluorométhylation à partir de CF_3Br sont décrites en présence de zinc dans le solvant DMF [2], par voie électrochimique dans ce même solvant [3] ou par réaction avec le dithionite de sodium [4].

Au laboratoire, nous avons été amenés à mettre au point une méthode assez générale de trifluorométhylation de molécules insaturées au moyen de CF_3Br , en présence de zinc, en milieu protique [5].

Nous rapportons ici les résultats obtenus dans le cas de la réaction avec le naphthalène pour lequel peu de dérivés trifluorométhylés sont connus [6].

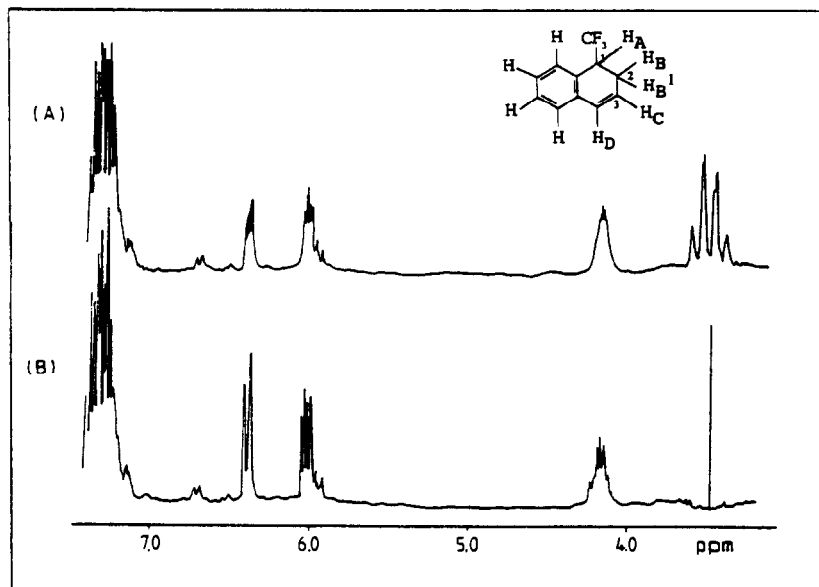
Notre procédé consiste en une addition de bromotrifluorométhane au naphthalène en présence de zinc dans un milieu protique selon le schéma suivant :



L'expérience est menée à bien dans un autoclave modèle PROLABO de 0,5 l [naphthalène 1 mole (128g), zinc 2 moles (130,8 g), acide propionique 250 cm³] ; la pression de bromotrifluorométhane est de 50 bars.

La réaction est exothermique et elle intervient avec un taux de transformation de 20%.

En fin de réaction, le milieu réactionnel est traité par une solution aqueuse d'HCl 10% puis filtré (récupération du naphthalène n'ayant pas réagi) ; une phase organique est récupérée par décantation dans le filtrat. Elle correspond au produit trifluorométhylé pratiquement pur (pureté > 98%).



L'identification de ce composé repose sur l'étude des spectres RMN ^1H , ^{19}F et l'analyse en spectrométrie de masse.

- Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés sur un appareil VARIAN EM360, travaillant à 56,4 MHz (^{19}F), sur un appareil BRUCKER AC250 travaillant à 250 MHz et AM300 travaillant à 300 MHz (^1H).

Les déplacements chimiques dans le cas de la RMN ^{19}F sont comptés négativement à partir de CCl_3F à champ croissant.

Les déplacements chimiques dans le cas de la RMN ^1H sont comptés positivement à partir de SiMe_4 à champ décroissant.

- Les spectres de masse ont été obtenus au moyen d'un appareil JEOL JMS D100 au laboratoire de spectrométrie de masse de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc.

RMN ^1H (CDCl_3) [spectre A] : $\delta = 3,45$ ppm (m, 2H_{B}) ; $4,10$ ppm (m, 1H_A) ; $5,95$ ppm (m, 1H_D) ; $6,35$ ppm (m, 1H_C) ; $7,25$ ppm (m, 4 protons aromatiques).

Une irradiation du signal à $\delta = 3,45$ ppm [spectre B] conduit à une simplification du signal à $\delta = 6,35$ ppm (doublet au lieu d'un multiplet) et du signal à $\delta = 4,10$ ppm (octuplet au lieu d'un massif complexe).

Ces observations permettent de situer le groupement trifluorométhyle en position 1.

RMN ^{19}F (CDCl_3) CF_3 : $\delta = -71,6$ ppm (doublet, $J = 9,4$ Hz)

Spectrométrie de masse : m/z 198 (M^+), 159 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCF}_3$) $^+$, 129 ($\text{M}-\text{CF}_3$) $^+$, 102 ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$) $^+$.

La réaction de désaromatization observée ici était déjà connue dans notre laboratoire au niveau des réactions similaires effectuées avec des perfluoroiodoalcanes R_fI ($\text{R}_f = \text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, $n=2,4,6$) à la place de CF_3Br [7].

Nous remercions la Société Atochem pour l'aide qu'elle a apporté à la réalisation de ce travail.

- 1 Y. Kobayashi et T. Taguchi
'Biochemical Aspects of Fluorine Chemistry',
R. Filler et Y. Kobayashi, Kodansha, Tokyo, 1982.

R.E. Banks
'Organofluorine Chemicals and Their Industrial Applications'
Ellis Horwood, Chichester, 1979.

- 2 a/ C. Wakselman et M. Tordeux,
Bull. Soc. Chim. Fr., 6 (1986) 1868.
b/ C. Wakselman et M. Tordeux,
Brevet Français 2564829.
demande 8408010 du 23.05.84.
c/ Wakselman et M. Tordeux,
J. Chem. soc. Chem. Commun., (1987) 1701.
- 3 a/ J.C. Folest, J.Y. Nedelec et J. Perichon,
J. Synth. Commun., 18 (1988) 1491.
b/ C. Andrieu, L. Gelis, et M. Jaccaud,
F. Leroux, J.M. Saveant.
Brevet Français 2633948.
demande 8809336 du 08.07.88.
- 4 a/ M. Tordeux, B. Langlois et C. Wakselman,
Brevet Français 2593808
demande 8601800 du 06.02.86.
b/ M. Tordeux, B. Langlois et C. Wakselman,
J. Org. Chem., 54 (1989) 2452.
- 5 A. Andrieu, H. Blancou et A. Commeyras
Brevet Français 2613357
demande 8704810 du 06.04.87.
- 6 a/ T. Okano, K. Ito, K. Kodaira, K. Hosokawa, M. Nishida, T. Ueda
M. Muramatsu,
J. Fluorine Chem., 38 (1988) 139-152.
b/ T. Akiyama, K. Kaio, Y. Sakaguchi, J. Nakamura, H. Hayashi
et A. Sugimori,
Bull. Chem. Soc. Jpn., 61 (1988) 3531-3537.
c/ W. Lin, Ronny et Venkataraman Ramachandran
US Pat. 4 824 988 - 25.04.89
demande du 26.10.87.
- 7 H. Blancou A. Andrieu et A. COMMEYRAS,
A paraître.