

Received: April 23, 1991; accepted: June 25, 1991

PRELIMINARY NOTE

Obtention de 3-F-Alkyl-4-Ethoxycarbonyl Furanes*

A.NEZIS, J.FAYN et A.CAMBON.

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

SUMMARY

3-F-alkyl-4-ethoxycarbonylfuranes have been prepared from 2-F-alkyl-3-ethoxycarbonyl-7-oxa-(2,2,1)-bicyclo hepta-2,5-diènes by retro Diels-Alder reactions with tetracyclone (2,3,4,5-tetraphenylcyclopentadienone).

The products were characterised by elemental analysis, NMR ^1H and ^{19}F , and Mass Spectrometry.

RESUME

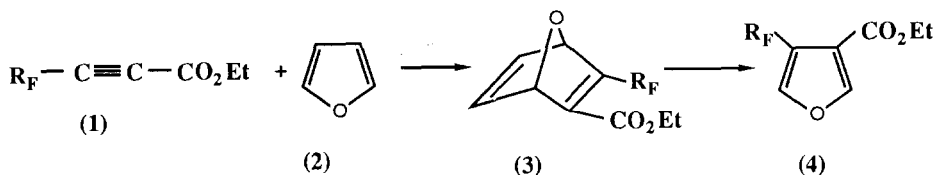
Les 3-F-alkyl-4-éthoxycarbonylfuranes ont été préparés à partir des 2-F-alkyl-3-éthoxycarbonyl-7-oxabicyclo(2,2,1) hepta-2,5-diènes par retro Diels-Alder avec le tetracyclone (2,3,4,5-tetraphénylcyclopentadiénone).

Ces nouveaux composés sont caractérisés par analyse élémentaire, R.M.N. ^1H et ^{19}F , et Spectrométrie de Masse.

Dans le cadre de la synthèse d'hétérocycles perfluoroalkylés fonctionnalisés, nous avons préparé, par réaction de Diels-Alder du furane sur les 3-F-alkylpropynoates d'éthyle, des 2-F-alkyl-3-éthoxycarbonyl-7-one(2,2,1) bicyclo hepta-2,5-diènes [1].

* See page 285 of this issue.

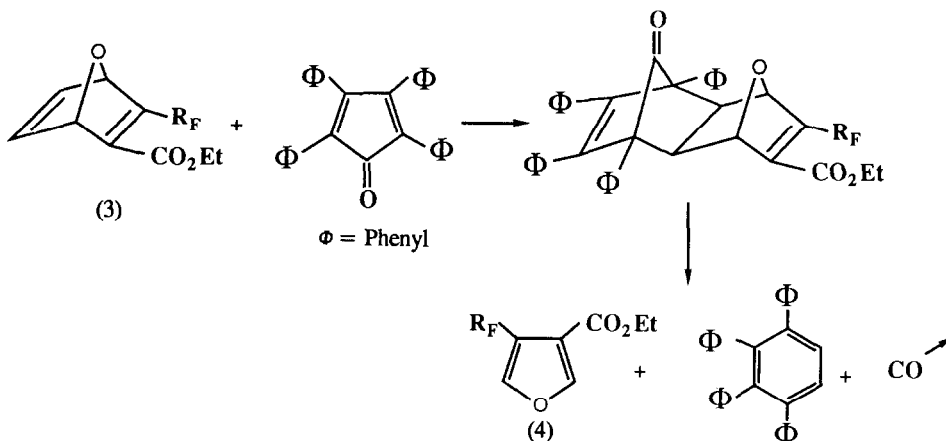
Ce résultat nous a amenés à envisager une rétro-Diels-Alder sur ce type de produit pour accéder aux 3-F-alkyl-4-éthoxycarbonylfuranes :



Notre idée initiale était confortée par le fait que nous avons constaté [1] que cette réaction s'effectuait facilement dans un intervalle de température bien défini (120 à 160°C) dans le cas où le diène de départ était le 2,5-diméthylfurane, et aussi dans une moindre mesure avec le 2-acétylfurane. Malheureusement, lorsque nous avons voulu transposer cette réaction au composé (3), nous avons bien observé une réaction de rétro-Diels-Alder, mais se produisant en sens opposé et conduisant aux deux produits initiaux.

Nous basant alors sur les travaux de McKENZIE [2] qui en traitant le norbornadiène avec le tétracyclone obtient directement le cyclopentadiène et le 1,2,3,4-tétraphénylbenzène, nous avons envisagé de faire réagir (3) et le tétracyclone.

Effectivement en portant le mélange en solution dans le xylène à 150°C pendant 4 jours, nous obtenons les 3-F-alkyl-4-éthoxycarbonylfurane avec des rendements allant de 48 à 68% après distillation :



Le composé doublement bicyclique intermédiaire n'a pas été isolé.

Résultats

Une quantité équimoléculaire de 2-F-alkyl-3-éthoxycarbonyl-7-oxa-(2,2,1)-bicyclohepta-2,5-diène (3) et du tétracyclone en solution dans le xylène est chauffée à 150°C pendant 4 jours.

Après évaporation du solvant, le résidu est distillé et le produit (4) est recueilli.

(4) $R_F = CF_3$: (Rdt = 38%; Eb°C = 54°C/60mmHg)

- I.R. (cm^{-1}) 1695,1637,1100-1360;

- RMN 1H ($CDCl_3/T.M.S.$) : δ 1,35 (3H,t,J=7Hz); 4,28(2H,q,J=7Hz); 7,7(1H,m); 8,0(1H,m);

- RMN ^{19}F ($CDCl_3/CFCl_3$) : δ -59,7(3F,s);

- S.M. m/z : 208(M^{+}), 163 (M-OEt), 141

- A.E. calculé (trouvé) : C% 46,17(46,41); H% 3,39(3,44); F% 27,38(27,14).

(4) $R_F = C_5F_{11}$: (Rdt = 55%; Eb°C = 56°C/30mmHg)

- I.R. (cm^{-1}) 1698,1638,1100-1350;

- RMN 1H ($CDCl_3/T.M.S.$) : δ 1,36 (3H,t,J=7Hz); 4,29(2H,q,J=7Hz); 7,72(1H,m); 8,05(1H,m);

- RMN ^{19}F ($CDCl_3/CFCl_3$) : δ -87,5(3F,t), -110,0(2F,m), -120,9(2F,m), -121,7(2F,m),
-126,8(2F,m);

- S.M. m/z : 408(M^{+}), 363 (M-OEt), 161,141.

- A.E. calculé (trouvé) : C% 35,31(35,61); H% 1,73(1,79); F% 51,2(51,86).

(4) $R_F = C_7F_{15}$: (Rdt = 68%; Eb°C = 60°C/20mmHg)

- I.R. (cm^{-1}) 1695,1639,1100-1360;

- RMN 1H ($CDCl_3/T.M.S.$) : δ 1,35 (3H,t,J=7Hz); 4,28(2H,q,J=7Hz); 7,72(1H,m); 8,08(1H,m);

- RMN ^{19}F ($CDCl_3/CFCl_3$) : δ -81,5(3F,t), -109,9(2F,m), -121,1(2F,m), -122,2(4F,m),
-122,4(2F,m), -126,8(2F,m);

- S.M. m/z : 508(M^{+}), 463 (M-OEt), 161,141.

- A.E. calculé (trouvé) : C% 33,09(33,6); H% 1,39(1,79); F% 56,08(55,77).

1 A.NEZIS,J.FAYN,A.CAMBON, J.Fluorine Chem., 53 (1991) 285.

2 K.McKENZIE,J.Chem.Soc., (1960) 473.