

Trifluorométhylation et *F*-alkylation de l'acide sorbique

N. Requirand, A. Andrieu, H. Blancou* et A. Commeyras

Laboatoire de Chimie Organique, UA-CNRS 1097, Université de Montpellier II, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier-Cedex 5 (France)

(Reçu le 14 juillet 1993; accepté le 20 novembre 1993)

Abstract

5-Trifluoromethylhex-3-enoic and 5-*F*-alkylhex-3-enoic acids, respectively, are prepared in good yield by the reductive trifluoromethylation and *F*-alkylation of sorbic acid.

Résumé

Une trifluorométhylation et une *F*-alkylation réductrices de l'acide sorbique permettent d'obtenir respectivement, avec de bons rendements, les acides 5-trifluorométhylhex-3-énoïque et 5-*F*-alkylhex-3-énoïque.

Introduction

L'acide sorbique est un constituant, sous forme de lactone, des baies de sorbier. Ce produit est aujourd'hui préparé industriellement par condensation de crotonaldéhyde et de l'acide malonique ou de crotonaldéhyde et de cétène. Il est principalement utilisé comme agent anti-moisissure dans le domaine alimentaire [1].

Par ailleurs, la *F*-alkylation réductrice de composés oléfiniques par réaction d'halogénoperfluoroalcane [2–5], en présence de zinc apparaît une méthode aisée d'accès à des molécules organiques à chaînes fluorées.

Dans le travail présenté, nous avons étudié les réactions de trifluorométhylation et de *F*-alkylation de cet acide, au moyen respectivement, de bromotrifluorométhane et de perfluoroiodoalcane.

Résultats et discussion

Trifluorométhylation de l'acide sorbique

L'acide sorbique réagit avec CF_3Br , en présence de zinc, dans l'acide propionique pour conduire principalement à une espèce fluorée, résultant d'une addition réductrice de CF_3Br sélectivement à la double liaison 4–5 (Tableau 1).

L'autre produit fluoré formé n'a pas pu être identifié, il présente les caractéristiques d'un produit lourd.

Dans un solvant aprotique, CH_2Cl_2 , il n'est pas observé de réaction.

F-Alkylation de l'acide sorbique

La réaction de R_FI , $\text{R}_F = n\text{-C}_6\text{F}_{13}$, dans les solvants protiques (acide propionique) comme dans les solvants apolaires (dichlorométhane), conduit sélectivement à la formation d'acide 5-*F*-alkylhex-3-énoïque, avec de bons rendements, en particulier dans le dichlorométhane (89%) (Tableau 2).

L'autre espèce fluorée présente les mêmes caractéristiques que son homologue trifluorométhylé.

Aspects mécanistiques

La formation sélective d'espèce résultant d'une addition réduction 1–4 de R_FI ou de CF_3Br à l'acide sorbique peut être expliquée par la stabilisation d'espèce radicalaire ou anionique en position 4 (cf. Schéma 1).

La forme (C) carbanionique ou radicalaire est stabilisée par rapport aux formes (A) et (B) par une plus grande délocalisation électronique.

Ces observations ne permettent pas de trancher entre, soit un processus radicalaire initié par le métal zinc ou par un perfluoro-organozincique, soit un processus ionique à partir d'un organozincique formé intermédiairement à la surface du zinc.

*Auteur auquel la correspondance doit être adressée.

TABLEAU 1. Influence de la nature du solvant sur la réaction de trifluorométhylation de l'acide sorbique

Solvant	Taux de transf. (%)	CF ₃ CH(CH ₃)CH=CHCH ₂ CO ₂ H (%)	Autre espèce fluorée (%)
Acide propionique	41	90	10
CH ₂ Cl ₂	0		

TABLEAU 2. Influence de la nature du solvant sur la réaction de F-alkylation de l'acide sorbique

Solvant	Taux de transf. (%)	R _F CH(CH ₃)CH=CHCH ₂ CO ₂ H (%)	Autre espèce fluorée (%)	R _F H (%)
Acide propionique	86	65	21	14
CH ₂ Cl ₂	92	89	11	-

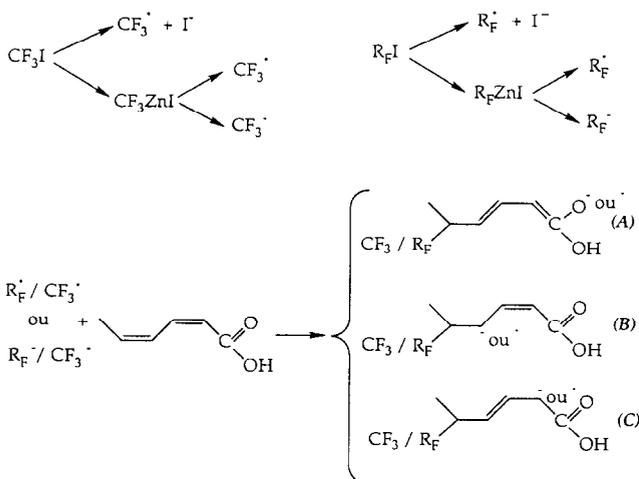


Schéma 1.

Partie expérimentale

Produits et appareillage utilisés

Le bromotrifluorométhane et le perfluoroiodoalcane ont été fournis par la société Elf-Atochem (Centre de Recherches Rhône-alpes, Pierre Bénite). L'acide sorbique est un produit Prolabo, il est recristallisé dans l'eau avant utilisation. Les solvants sont utilisés tels quels.

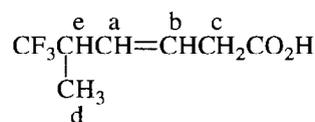
Les réactions de trifluorométhylation ont été effectuées dans un autoclave de type Prolabo, en acier inoxydable, muni d'un système d'agitation. La pression maximale d'utilisation est de 600 psi.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés avec un appareil Varian EM 360 travaillant à 56,4 MHz pour le ¹⁹F et 60 MHz pour le ¹H, ainsi qu'avec un appareil Bruker AC 250 travaillant à 235,36 MHz pour le ¹⁹F et 250,13 MHz pour le ¹H. Les déplacements chimiques dans le cas du ¹⁹F sont comptés négativement à partir de CCl₃F à champ croissant, dans le cas du ¹H, ils sont comptés posi-

tivement à partir du SiMe₄ à champ décroissant. Les signaux sont caractérisés par leur déplacement chimique en ppm, leurs constantes de couplage *J* en Hz ainsi que par leur multiplicité. Les points de fusion et d'ébullition ont été mesurés au moyen d'un appareil de Tottoli, ils ne sont pas corrigés. Les spectres infrarouge ont été enregistrés au moyen d'un appareil Perkin-Elmer 1420. Les nombres d'onde correspondant aux absorptions maxima sont exprimés en cm⁻¹. Les spectres de masse ont été obtenus au moyen d'un appareil JEOL JMS D100 au laboratoire de spectrométrie de masse de l'Université. Les dosages ont été effectués par le Service de Microanalyse du Centre National de la Recherche Scientifique à Montpellier.

Synthèse d'acide 5-trifluorométhylhex-3-énoïque

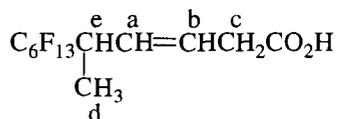
L'autoclave de 1 l est chargé avec 1 mol d'acide sorbique (112,1 g) solubilisé à chaud dans 500 ml d'acide propionique, 1,5 mol de zinc (98,1 g); il est placé sous une pression de CF₃Br de 50 bar et agité durant 24 h. Le milieu est filtré, repris par du chlorure de méthylène et lavé avec de l'eau distillée. La phase organique est séchée avec du chlorure de calcium, puis le solvant est distillé sous pression réduite. Il est obtenu un mélange de composés trifluorométhylés et d'acide sorbique n'ayant pas réagi. Le taux de transformation est de 41%. L'acide sorbique résiduel, contrairement à son dérivé trifluorométhylé, est insoluble dans le solvant F113 (CF₂Cl-CFCl₂) et il est éliminé par filtration. Le filtrat est recueilli, CF₃CH(CH₃)-CH=CHCH₂CO₂H est séparé par distillation sous pression réduite (0,4 mmHg) du liquide visqueux obtenu après évaporation du F113. Rdt., 15%; Eb, 96 °C/0,4 mmHg.



RMN ^{19}F (acétone- d_6) δ : -72,23 (CF_3 , d, 3F, $J_{\text{H-F}}=9,2$ Hz) ppm. RMN ^1H (acétone- d_6) δ : 9,77 (CO_2H , s, 1H); 5,90 (CH_bCH_2 , tt, 1H, $J_{\text{H}_b-\text{H}_c}=7,12$, $J_{\text{H}_b-\text{H}_a}=15,63$ Hz); 5,58 ($\text{CH}_a=\text{CH}_b$, dd, 1H, $J_{\text{H}_a-\text{H}_c}=8,59$, $J_{\text{H}_a-\text{H}_b}=15,47$ Hz); 3,12 ($\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, d, 2H, $J_{\text{H-H}}=5,65$ Hz); 3,07 (CF_3CH , m, 1H); 1,25 (CH_3CH , d, 3H, $J_{\text{H-H}}=7,00$ Hz) ppm. IR (NaCl) (ν cm^{-1}): 3500-2500 (O-H); 1710 (C=O). SM (FAB positif, matrice NBA) (m/z): 183 [$\text{M}+1$] $^{++}$; 162 [$\text{M}-\text{HF}$] $^{++}$; 137 [$\text{M}-\text{CO}_2\text{H}$] $^{++}$; 117 [$\text{M}-\text{CO}_2\text{H}-\text{HF}$] $^{++}$.

Synthèse d'acide 5-tridécafluorohexylhex-3-énoïque

A une dispersion équimolaire de zinc 6,5 g (0,1 mol) et d'acide sorbique 11,2 g (0,1 mol) dans du chlorure de méthylène 40 ml, il est additionné goutte à goutte 0,1 mol de $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$ (22,3 g). La réaction est exothermique. L'agitation est maintenue durant 5 h après la fin de l'addition. Le milieu est filtré, repris par du chlorure de méthylène et lavé avec de l'eau distillée. La phase organique est séchée avec du chlorure de calcium, puis le solvant est distillé sous pression réduite. Il est obtenu un mélange de composés F-alkylés et d'acide sorbique n'ayant pas réagi. Le taux de transformation est de 92%. L'acide sorbique résiduel, contrairement à son dérivé F-alkylé, est insoluble dans le solvant F113 ($\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CFC}_2$) et il est éliminé par filtration. Le filtrat est recueilli, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ est séparé, par distillation sous pression réduite (0,5 mmHg), du liquide visqueux obtenu après évaporation du F113. Rdt., 65%; Eb, 96 °C/0,25 mmHg.



RMN ^{19}F (acétone- d_6) δ : -80,59 (CF_3 , m, 3F); -117,09 (CF_2CH , système AB, 2F, $J_{\text{AB}}=266,66$ Hz); -119,64 ($\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}$, m, 2F); -121,49 ($\text{CF}_2(\text{CF}_2)_2\text{CH}$, m, 2F); -122,34 ($\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, m, 2F); -125,67

(CF_2CF_3 , m, 2F) ppm. RMN ^1H (acétone- d_6) δ : 9,77 (CO_2H , s, 1H); 5,77 (CH_bCH_2 , tt, 1H, $J_{\text{H}_b-\text{H}_c}=6,84$, $J_{\text{H}_b-\text{H}_a}=15,47$ Hz); 5,54 ($\text{CH}_a=\text{CH}_b$, dd, 1H, $J_{\text{H}_a-\text{H}_c}=8,59$, $J_{\text{H}_a-\text{H}_b}=15,47$ Hz); 3,14 ($\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, d, 2H, $J_{\text{H-H}}=6,91$ Hz); 3,01 (CF_2CH , m, 1H); 1,25 (CH_3CH , d, 3H, $J_{\text{H-H}}=6,91$ Hz) ppm.

L'attribution de ces signaux a été confirmée par double irradiation: (i) l'irradiation du signal à 3,14 ppm conduit à une simplification du signal à 5,77 ppm; (ii) l'irradiation du signal 3,01 ppm conduit à une simplification des signaux à 5,54 et 1,25 ppm.

IR (NaCl) (ν cm^{-1}): 3320-2680 (O-H); 1710 (C=O). SM (FAB positif, matrice NBA): (m/z): 433 [$\text{M}+1$] $^{++}$; 387 [$\text{M}-\text{H}_3\text{O}^+$] $^{++}$. Analyse: Calc.: C, 33,25; H, 2,10; F, 57,15%. Tr.: C, 33,28; H, 2,12; 55,34 < F < 63,05%.

Conclusion

Les acides 5-trifluorométhyl- et 5-F-alkylhex-3-énoïque ont pu être aisément préparés par trifluorométhylation et F-alkylation sélectives (en 4-5) de l'acide sorbique.

Remerciements

Nous remercions la société Elf-Atochem, en particulier Monsieur H.J. Caupin et Messieurs J.P. Schirman et A. Lantz pour l'intérêt porté à ce travail.

Bibliographie

- 1 C.M. Gooding, *US Pat.* 2 379 294 (1945); [*Chem. Abs.*, 39 (1945) 4168].
- 2 H. Blancou, *Thèse d'état*, USTL Montpellier, 1978.
- 3 H. Blancou, R. Teissedre et A. Commeyras, *J. Fluorine Chem.*, 35 (1987) 19.
- 4 Q.Y. Chen, Z.M. Qiu et Z.Y. Yang, *J. Fluorine Chem.*, 36 (1987) 149.
- 5 P. Laurent, H. Blancou et A. Commeyras, *Synthesis*, 1 (1993) 77.