

Preliminary communication

Action du perfluoroisopropylargent sur les halogénures d'alcoyle et l'anhydride carbonique

G. DUBOT

Ecole Nationale Supérieure de Techniques Avancées, 32 Boulevard Victor, Paris 15e (France)

D. MANSUY, S. LECOLIER

Centre de Recherche du Bouchet SNPE, 91 Vert le Petit France (France)

et J.F. NORMANT

Laboratoire de chimie des organoéléments, Université Paris VI, tour 44, 11 quai St. Bernard Paris Ve (France)

(Reçu le 7 juillet 1972)

SUMMARY

Perfluoro isopropylsilver reacts with allylbromide. The action of carbon dioxide, then benzylbromide, leads to the corresponding benzyl perfluoroisobutyric ester.

Le perfluoroisopropylargent a été préparé par action du fluorure d'argent sur le perfluoropropène: Miller et Burnard ont montré sa stabilité très supérieure à celle des alkyl argent. Il est hydrolysé ou bromolysé facilement et à 100° il se couple avec élimination d'argent en perfluoro diméthyl-1,3 butane¹.

Dans le cadre d'une étude sur l'alcoylation des dérivés organométalliques du groupe IB nous avons étudié la réactivité d'halogénures R-X à l'égard de ce composé en solution, selon réf. 1, dans l'acétonitrile. De telles alcoylations de dérivés argentiques perfluorovinyls^{2,3} et aryls⁴ sont connues. Ici par contre, un halogénure saturé tel que le bromohexane est totalement inerte, le chlorure de benzyle ne conduit à aucune condensation par contre le bromure d'allyle (1.5 mole par mole de FAg de départ) conduit à une précipitation immédiate de bromure d'argent et à la formation du composé II.



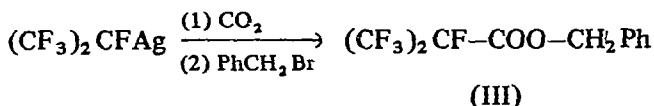
(II)

(RMN ¹H^{*}: 3H vinyliques δ 4.9 à 6.4 ppm; 2H allyliques doublet (J(HF) = 20 Hz) de

*Les spectres RMN ont été enregistrés en solution dans CCl₄, sur appareil Perkin-Elmer R12, référence interne ¹H: TMS; ¹⁹F: acide trifluoroacétique.

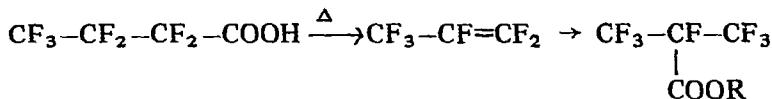
doublets ($J(\text{HH}) = 6 \text{ Hz}$) δ 2.82 ppm. RMN ^{19}F : 6F doublet δ 2.3 ppm ($J(\text{FF}) = 7 \text{ Hz}$); 1F multiplet δ 106 ppm; masse m/e 210, fragments $M = 41, 69, 141, 77, 121, 127$). Après 48h d'agitation à 20° le rendement en II est de 50% (par rapport à FAg).

Par ailleurs, après barbotage de CO_2 pendant 3 heures dans la solution de perfluorovinyl argent dans l'acétonitrile, puis addition de bromure de benzyle (1.2 mole par mole FAg initial) on note l'apparition lente (CPV) de perfluoroisobutyrate de benzyle. Le mélange n'évolue plus au bout de 4 jours, le rendement en ester III est alors de 60%.



IR (pur): $\nu(\text{C=O})$ 1780 cm^{-1} ; RMN ^1H : pic 5H δ 7.35 ppm, singulet 2H δ 5.33 ppm; RMN ^{19}F : doublet ($J = 7.6 \text{ Hz}$) δ -0.3 ppm (6F); heptuplet (1F) δ 109 ppm; masse m/e 304 fragments 90, 91, 69, 65, 51, 39, 77.) Sa saponification (potasse méthanolique) conduit à l'alcool benzylique (spectre superposable à celui d'un échantillon authentique) et à l'acide perfluoroisobutyrique (spectre IR et RMN analogues à ceux décrits^{5,6} masse M (-OH) = 197 fragments 45, 44, 131, 150, 100, 31, 69, 163.

Cette réaction de carbonatation est assez inattendue, elle peut présenter un intérêt synthétique. Ici, elle correspond à la transformation:



Sur le plan théorique elle pose de nombreux problèmes de coordination. Miller et Burnard¹ décrivent le perfluoroisopropyl argent comme: "covalent et peu apte au transfert d'un groupe perfluoré sur un carbone sp^2 ". La possibilité d'une assistance nucléophile catalytique, analogue à celle décrite par Knunyants et coll.⁷ dans le cas de perfluoromercuriques, pourrait être due, dans notre cas à des halogénures alcalins, présents à l'état de trace dans le fluorure d'argent*. Cet aspect est en cours d'étude.

Signalons enfin que le perfluoropropylargent est extrêmement sensible à l'oxygène.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 W.T. Miller, Jr. et R.J. Burnard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 7367.
- 2 W.T. Miller, R.H. Snider et R.J. Hummel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 6532.
- 3 R.E. Banks, R.N. Haszeldine, D.R. Taylor et G. Webb, *Tetrahedron Letters*, (1970) 5215.
- 4 W.T. Miller et K.K. Sun, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 6985.
- 5 J.H. Simons, *Fluorine Chem.*, 2 (1954) 491.
- 6 D.P. Graham et W.B. McCormack, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 958.
- 7 B.L. Dyatkin, S.R. Sterlin, B.I. Martynov et I.L. Knunyants, *Tetrahedron Letters*, (1971) 345.

* Une analyse du fluorure d'argent utilisé a révélé la présence de Na (143 ppm), K (77 ppm) et Cs (883 ppm).