

La chlorodésilylation des fluorovinylsilanes. Un cas de rétention de configuration

Frédérique Tellier *, Raymond Sauvêtre* et Jean-F. Normant

Laboratoire de Chimie des Organo-éléments, Université P. et M. Curie, Tour 44, 4 place Jussieu,
 F-75252 Paris Cédex 05 (France)

(Reçu le 1er juillet 1988)

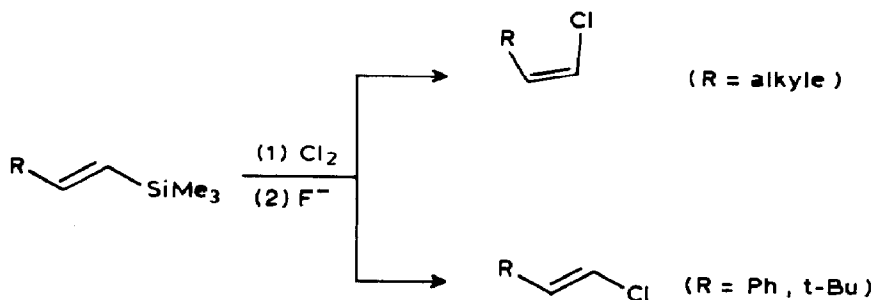
Abstract

An overall retention of configuration is observed during the chlorodesilylation of (*Z*)-1-silyl-1,2-difluoroalkenes, carried out in the presence of fluoride ion and in a polar solvent.

Résumé

La chlorodésilylation des difluoro-1,2 triméthylsilyl-1 alcènes (*Z*) a lieu avec une rétention de configuration majoritaire. Les rôles du fluor et de la polarité du solvant sont déterminants.

L'halodésilylation des vinylsilanes disubstitués $RCH=CHSiMe_3$ a été très étudiée [1–7]. Dans le cas de la chloration et quand $R = \text{alkyle}$, on observe principalement une inversion de configuration. La rétention n'est constatée que dans les cas précis où $R = \text{Ph}$ ou $t\text{-Bu}$ [4,5].



* Nouvelle adresse: INRA, Laboratoire des Médiateurs Chimiques, Domaine de Brouessy, Magny-les-Hameaux, F-78470 St. Rémy-les-Chevreuse (France).

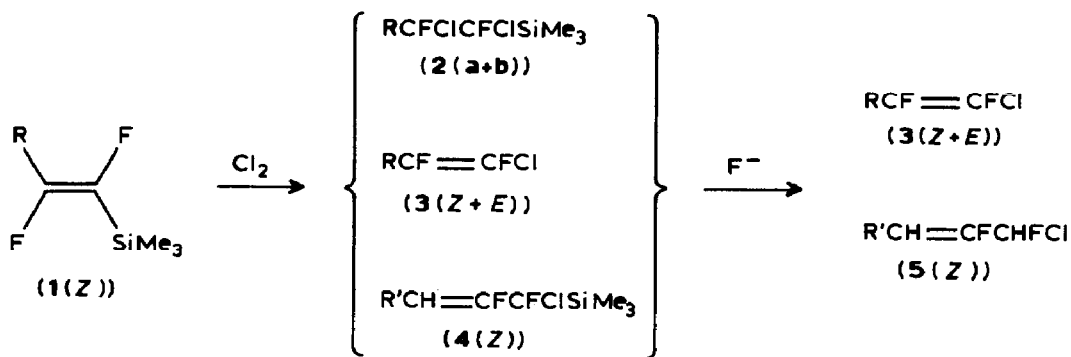
En ce qui concerne l'halodésilylation des difluoro-1,2 triméthylsilyl-1 alcènes **1(Z)** que nous avons étudiée, la réaction est moins aisée que celle des vinylsilanes hydrogénés qui se fait à très basse température (la présence des deux atomes de fluor entraîne une diminution importante de la réactivité de la double liaison vis-à-vis des électrophiles). Si la chloration s'effectue bien vers -20°C dans les solvants polaires, la bromation nécessite un léger chauffage ($+40^{\circ}\text{C}$) et l'iodation ne se produit pas, même au reflux du THF.

Nous rapportons ici les résultats de la chlorodésilylation des fluorovinylsilanes **1(Z)** ($\text{R} = \text{n-Hept}$ ou Ph) dont nous avons décrit par ailleurs la préparation [8]. La réaction, à laquelle on peut appliquer le schéma classique de l'halodésilylation en deux étapes, a été effectuée:

- (1) à $+20^{\circ}\text{C}$ dans divers solvants en présence d'un excès de chlore en ce qui concerne la première étape (addition);
- (2) à -50°C dans le THF avec un équivalent de $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{F}^-/\text{THF}$ pour la deuxième étape (élimination). Notons dès à présent que cette élimination peut se produire en partie au cours de la première étape et sans l'apport d'ion fluorure.

Tableau 1

Chlorodésilylation des fluorovinylsilanes



(R = n-Hept ou Ph, R' = n-Hex)

Essai	R	Solvant	T (°C)	Bilan de la 1er étape			Bilan global des deux étapes ^a	
				2(a/b)	3(Z/E)	4(Z)	3(Z/E)	5(Z)
1	n-Hept	CCl ₄	+20	35 (30/5)	10 (10/ε) ^c	55	45 (40/5)	55
2	n-Hept	CH ₂ Cl ₂	+20	20 (17/3)	60 (59/1)	20	80 (76/4)	20
3	n-Hept	CH ₂ ClCH ₂ Cl	-20	12 (10/2)	81 (80/1)	7	93 (90/3)	7
4	n-Hept	CH ₂ ClCH ₂ Cl	+20	15 (13/2)	75 (74/1)	10	90 (87/3)	10
5	n-Hept	CH ₂ ClCH ₂ Cl	+50	11 (9/2)	82 (81/1)	7	93 (90/3)	7
6	n-Hept	CH ₂ ClCH ₂ Cl + CH ₃ CN (4/1)	+20	3 (3/ε) ^c	92 (90/2)	5	95 (93/2)	5
7	n-Hept	CH ₃ CN	+20	1 (1/ε) ^c	98 (96/2)	1	98 (96/2)	2
8	Ph	CCl ₄	-20	82 (65/17)	18 (18/ε) ^c	0	100 (83/17)	0
9	Ph	CCl ₄	+20	85 (70/15)	15 (15/ε) ^c	0	100 (85/15)	0
10	Ph	CCl ₄	+50	85 (65/20)	13 (13/ε) ^c	0	98 (78/20)	0 ^b
11	Ph	CH ₂ Cl ₂	+20	60 (36/24)	38 (38/ε) ^c	0	98 (74/24)	0 ^b

^a Le rendement global (3 + 5) pour les 2 étapes est $\geq 80\%$, sauf pour les essais 6 (70%) et 7 (50%). ^b Il se forme en outre environ 2% de 6. ^c A la précision de la RMN ($\sim 5\%$).

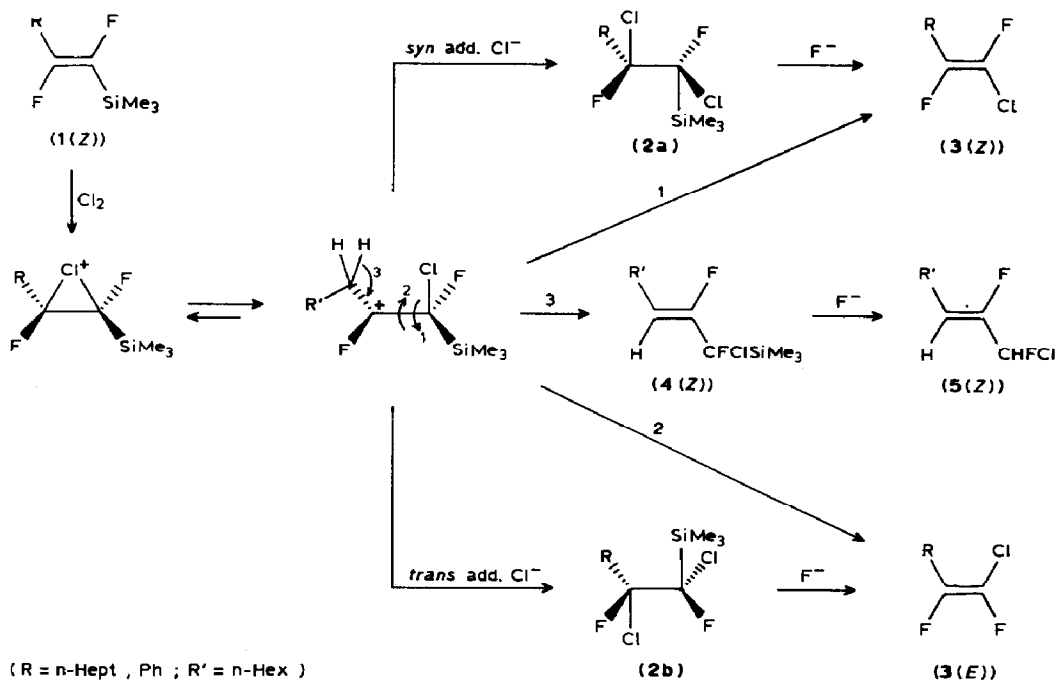


Schéma 1

La première étape est pratiquement quantitative (en particulier l'adduit obtenu peut éventuellement être distillé) et le rendement global pour les deux étapes est $\geq 80\%$ en produits distillés (sauf quand l'acétonitrile est utilisé comme solvant (essais 6 et 7): dans ce cas, il est probable que celui-ci intervienne pour une part dans le cours de la réaction pour donner des produits que nous n'avons pas identifiés. Cependant, le rendement en 3 est de 70% pour l'essai 6 et de 50% pour l'essai 7).

La réaction est rapide, moins cependant dans CCl_4 (3 h à $+20^\circ\text{C}$ pour R = n-Hept) que dans $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ (5 min à $+20^\circ\text{C}$). Les résultats que nous avons obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1 et interprétés par le Schéma 1.

L'ion ponté formé initialement s'isomérise en cation dont la stabilisation par le silicium se trouve encore renforcée par le fluor [10 *]. Cette possibilité d'isomérisation a été évoquée pour expliquer la réactivité des styrènes silylés [2,3].

On a alors trois possibilités au niveau de ce carbocation: Rotation autour de la liaison C-C (très favorisée dans le sens 1), puis départ du silicium avec formation majoritaire de 3(Z). Cette voie se manifeste dès la première étape et prend d'autant plus d'importance que le solvant est polaire. Ceci a déjà été observé dans la protodésilylation des difluorovinylsilanes [9];

Addition de Cl^- conduisant à 2(a + b). Cette addition doit probablement être *syn* étant donné que l'élimination de TMS-Cl au cours de la deuxième étape est admise comme étant *trans* et que le résultat final met en évidence une rétention de

* Les numéros de référence pourvus d'un astérisque réfèrent aux notes explicatives dans la liste bibliographique.

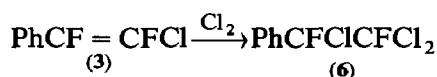
configuration. Ce résultat, qui n'est pas habituel, a cependant déjà été observé et démontré dans le cas de la bromation des styrènes silylés [3].

Formation de 4. La molécule adopte une conformation telle que le groupement n-Hex soit le plus éloigné possible du groupement CFCISiMe₃. Il y a départ d'un proton avec formation de 4(Z).

Aux résultats inscrits dans le Tableau 1, nous pouvons ajouter les remarques suivantes:

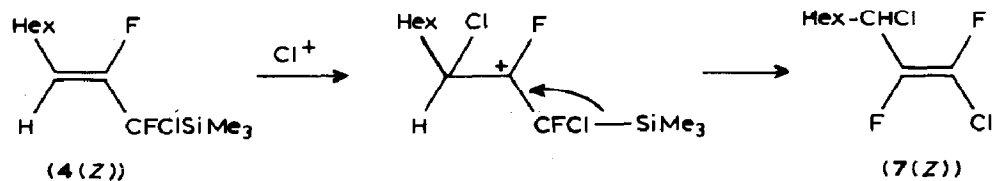
- (1) En ce qui concerne les produits 3 et 5 qu'on obtient finalement, on peut dire que 5 provient uniquement de 4 (réaction inhabituelle dans la chimie des allylsilanes) alors que 3 est issu, pour une part de la chlorodésilylation de 2 par F⁻ au cours de la deuxième étape et pour une autre part directement, par chloration de 1(Z) et élimination du silicium au cours de la première étape. Ce phénomène n'est pas usuel dans le cas de l'halogénéation des vinylosilanes hydrogénés, sauf dans le cas de l'iode où les deux atomes, de par leur taille, ne peuvent donner l'addition 1,2. Ici, nous pouvons interpréter le résultat observé en considérant que Cl⁻ n'est pas un très bon nucléophile, ce qui permet la rotation autour de la liaison C-C et le départ du silicium.
- (2) La nature du groupement R (alkyle ou aryle) a peu d'influence sur la proportion des différents produits formés, contrairement à ce qui est observé en série hydrogénée. Ainsi, si on compare les essais 1 et 9 effectués dans CCl₄ à +20°C, on constate:
 - que la proportion de 3 obtenue est de 10% (pour R = n-Hept) et de 15% (pour R = Ph);
 - que le total (2 + 4) correspondant à l'attaque de Cl⁻ est respectivement de 90 et 85%.

De même pour les essais 2 et 11 effectués à +20°C dans CH₂Cl₂, ces proportions sont: pour la formation de 3: 60% (R = n-Hept) et 40% (R = Ph); pour la somme (2 + 4): 40 et 60% respectivement. Cependant: Pour R = Ph, dans CH₂Cl₂ (et aussi dans CCl₄ à +50°C), la réaction peut se poursuivre par addition de chlore (s'il est en large excès) sur 3. On obtient alors 6.



Cette réaction parasite, nécessitant un minimum d'une heure pour être complète dans nos conditions, peut donc être évitée (la transformation 2 → 3 ayant lieu en moins de 10 min à +20°C). Cette réaction ne se produit pas pour R = n-Hept.

Pour R = n-Hept, dans CH₂ClCH₂Cl et à chaud uniquement, lorsque la concentration en chlore est forte (ce qui se produit lorsque l'addition de chlore est trop rapide), on observe la transformation 4 → 7 suivante: La proportion de 7(Z) ne dépasse jamais 4 à 5% dans nos conditions.

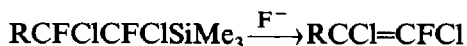


- (3) Si on compare les essais 1, 2, 4 et 7, on voit que **2** et **4** sont produits au cours de la première étape en quantités à peu près égales, ce qui signifie que l'attaque de Cl^- se fait à la même vitesse sur le proton situé en α du carbocation (proton rendu plus acide par la présence de l'atome de fluor) et sur le carbocation lui-même. C'est une différence importante avec la série hydrogénée où seul le carbocation est attaqué.

On remarquera que la somme (**2** + **4**) diminue lorsque la polarité du solvant augmente: la dissociation des charges entrave l'approche de Cl^- au profit de la rotation autour de la liaison C-C dans le sens 1 (Schéma 1) et de la formation majoritaire de **3**.

Notons encore que la répartition a/b (adduit **2**), bien que traduisant une attaque majoritairement *syn*, n'est pas aussi tranchée qu'en série hydrogénée, surtout dans le cas de R = Ph.

- (4) Au cours de la deuxième étape, il n'y a pas élimination des éléments TMS-F telle que décrite dans le schéma suivant:



Le signal correspondant à l'atome de fluor de ce produit n'est pas observé en RMN ^{19}F .

- (5) Pour un solvant donné (comparer les essais 3, 4, 5 pour R = n-Hept dans $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ et les essais 8, 9, 10 pour R = Ph dans CCl_4) on voit que les variations de température n'ont pratiquement pas d'influence sur la nature et le pourcentage des produits formés.
- (6) La polarité du solvant entraîne des variations importantes dans la répartition des différents produits (et dans l'évolution de la réaction: formation de **6** ou **7**).

Pour terminer, nous mentionnerons simplement la chloration de **1(Z)** dans CH_2Cl_2 en présence d' AlCl_3 , réaction analogue à celle réalisée par Chan en série hydrogénée dans le cas de l'iodation [7]. L'idée de bloquer l'ion chlorure sous forme de AlCl_4^- et d'empêcher ainsi la formation de **4** s'avère exacte: on n'obtient que **3**, mais le rendement ne dépasse pas 30%. Nous avons pu vérifier dans ce cas que **1(Z)** réagit déjà avec AlCl_3 seul pour donner des polymères.

En conclusion, nous avons observé dans la réaction de chloration des fluoro-vinylsilanes une très forte rétention de configuration, résultat opposé à celui qui est obtenu avec les vinylsilanes hydrogénés substitués par un groupe alkyle. Le groupement R fixé n'a qu'un rôle accessoire et c'est le fluor stabilisant le carbocation qui impose le chemin réactionnel. Notons que celui-ci est très sensible à la polarité du solvant utilisé.

Partie expérimentale

Les spectres IR ont été enregistrés sur spectrophotomètre Perkin-Elmer 457 (NaCl), les spectres RMN sur appareils Jeol MH100 et FX90Q (CDCl_3 , TMS, δ (ppm), J (Hz) pour ^1H ; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$, δ (ppm), J (Hz) pour ^{19}F). Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées sur un appareil Carlo Erba 4100 avec colonne en verre SE30 10% de deux mètres. Le chlorotrifluoroéthylène a été fourni par la firme ATOCHEM.

Mode opératoire de la chloration

La quantité désirée de chlore est préparée par réaction de l'acide chlorhydrique concentré sur le permanganate de potassium à température ambiante (pour 0.01 mole de chlore: 8 cm³ d'HCl et 1.3 g de KMnO₄). Le gaz ainsi produit traverse un piège à eau puis à acide sulfurique concentré et arrive, par l'intermédiaire d'un tube plongeant, dans un réacteur de 100 cm³ où l'on aura placé au préalable 0.01 mole de 1(Z) dissoute dans 40 cm³ de solvant. On utilise en général 0.02 mole de chlore pour 0.01 mole de 1(Z), sauf pour les essais 5, 6 et 7 (0.04 mole de chlore). La réaction étant exothermique, prévoir un bain réfrigérant. En fin de réaction, le brut réactionnel est directement soumis à l'évaporateur rotatif et le résidu distillé et analysé.

Mode opératoire de la désilylation

Le résidu obtenu ci-dessus est dissout dans 40 cm³ de THF et traité à -50 °C (durée: 15 min) par un équivalent de Bu₄N⁺F⁻/THF 1N. Après hydrolyse par H₂SO₄ dilué à froid, la phase organique est extraite à l'éther et lavée successivement avec des solutions saturées de NaHCO₃ et NaCl, puis séchée sur MgSO₄. Après évaporation des solvants, le résidu est distillé.

Principales caractéristiques des produits obtenus

Dichloro-1,2 difluoro-1,2 triméthylsilyl-1 nonane (2) Hept-CF¹ClCF²ClSiMe₃
 Trouvé: C, 47.34; H, 8.05. C₁₂H₂₄Cl₂F₂Si calc.: C, 47.20; H, 7.87%. Eb. 130-135 °C/10 mmHg. RMN ¹⁹F: -48.0 (dd, F¹), ³J(FF) 19 Hz; ³J(FH) 40 Hz; -73.3 (d, F²), ³J(FF) 19 Hz.

Chloro-1 difluoro-1,2 nonène-1(3) Hept-CF¹=CF²Cl
 Trouvé: C, 55.12; H, 7.43; Cl, 17.85. C₉H₁₅ClF₂ calc.: C, 54.96; H, 7.63; Cl, 18.07%. 3(Z) Eb. 68-70 °C/10 mmHg, n_D²⁰ = 1.4180. IR 1720 cm⁻¹. RMN ¹H: 2.45 (dq, 2H), ³J(HF) 22 Hz. RMN ¹⁹F: -64.6 (dt, F²), ³J(FF) 128 Hz, ⁴J(FH) 5 Hz; -81.5 (dt, F¹), ³J(FF) 128 Hz, ³J(FH) 22 Hz.
 3(E) RMN ¹⁹F: -47.3 (dt, F²), ³J(FF) 13 Hz, ⁴J(FH) 2 Hz; -70.7 (dt, F¹), ³J(FF) 13 Hz, ³J(FH) 22 Hz.

Chloro-1 difluoro-1,2 triméthylsilyl-1 nonène-2 (4(Z)) Hex-CH=CF¹CF²ClSiMe₃
 Trouvé: C, 53.51; H, 8.42. C₁₂H₂₃ClF₂Si calc.: C, 53.61; H, 8.56%. Eb. 112-117 °C/10 mmHg. RMN ¹H: 0.25 (s, 9H), 5.1 (dt, H), ³J(HF) 35 Hz, ³J(HH) 7 Hz. RMN ¹⁹F: -58.8 (dd, F¹), ³J(FF) 31 Hz, ³J(FH) 35 Hz; -78.6 (d, F²), ³J(FF) 31 Hz.

Chloro-1 difluoro-1,2 nonène-2 (5(Z)) Hex-CH¹=CF¹CH²F²Cl
 Ce produit obtenu en mélange avec 3 (R = n-Hept) n'a pas été isolé, RMN ¹H: 5.30 (dt, H¹), ³J(HF) 34 Hz, ³J(HH) 7 Hz; 6.45 (dd, H²), ²J(HF) 48 Hz, ³J(HF) 11 Hz. RMN ¹⁹F: -68.2 (ddd, F¹), ³J(FH) 34 Hz, ³J(FH) 11 Hz, ³J(FF) 27 Hz; -73.4 (dd, F²), ³J(FF) 27 Hz, ²J(FH) 48 Hz.

Dichloro-1,2 difluoro-1,2 phényl-2 triméthylsilyl-1 éthane (2) PhCF¹ClCF²ClSiMe₃

Trouvé: C, 46.58; H, 4.81. C₁₁H₁₄Cl₂F₂Si calc.: C, 46.63; H, 4.95%. Eb. 78 °C/0.3 mmHg, n_D²⁰ = 1.5050. IR: 3060, 1450, 1250, 1225, 1045, 845 cm⁻¹.

2a RMN ¹⁹F: -46.8 (d, F¹), ³J(FF) 22 Hz; -73.6 (d, F²), ³J(FF) 22 Hz.

2b RMN ¹⁹F: -49.5 (d, F¹), ³J(FF) 20 Hz; -75.3 (d, F²), ³J(FF) 20 Hz.

Chloro-1 difluoro-1,2 phényl-2 éthylène (3) PhCF¹=CF²Cl

Litt. [11]: Eb. (Z/E = 75/25) 60 °C/10 mmHg.

3(*Z*) Eb. 63° C/13 mmHg, $n_D^{20} = 1.5270$. IR: 1680, 1175, 855, 760, 685, 670 cm^{-1}
 RMN ^{19}F : -55.3 (d, F^2), $^3J(\text{FF})$ 127 Hz; -84.8 (d, F^1), $^3J(\text{FF})$ 127 Hz.

3(*E*) RMN ^{19}F : -39.4 (d, F^2), $^3J(\text{FF})$ 12 Hz; -68.0 (d, F^1), $^3J(\text{FF})$ 12 Hz.

Trichloro-1,1,2 difluoro-1,2 phényl-2 éthane (6) $\text{PhCF}^1\text{ClCF}^2\text{Cl}_2$

Trouvé: C, 39.02; H, 1.85; Cl, 43.10. $\text{C}_8\text{H}_5\text{Cl}_3\text{F}_2$ calc.: C, 39.10; H, 2.04; Cl, 43.38%. Eb. 90° C/10 mmHg, $n_D^{20} = 1.5110$. IR: 1450, 1225, 1065 cm^{-1} . RMN ^{19}F :
 -3.9 (d, F^2), $^3J(\text{FF})$ 16 Hz; -50.0 (d, F^1), $^3J(\text{FF})$ 16 Hz.

Dichloro-1,3-difluoro-1,2 nonène-1 (7(*Z*)) Hex- $\text{CHClCF}^1=\text{CF}^2\text{Cl}$

Produit obtenu en très faible quantité et non isolé. RMN ^{19}F : -56.1 (dd, F^2),
 $^3J(\text{FF})$ 127 Hz, $^4J(\text{FH})$ 3.5 Hz; -95.6 (dd, F^1), $^3J(\text{FF})$ 127 Hz, $^3J(\text{FH})$ 27 Hz.

Remerciements

Nous remercions le C.N.R.S. pour son aide financière et la firme ATOCHEM pour la fourniture de chlorotrifluoroéthylène.

Bibliographie

- 1 A.W.P. Jarvie, A. Holt, J. Thompson, *J. Chem. Soc. B*, (1969) 852.
- 2 K.E. Koenig, W.P. Weber, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 2533.
- 3 A.G. Brook, J.M. Duff, W.F. Reynolds, *J. Organomet. Chem.*, 121 (1976) 293.
- 4 R.B. Miller, G. McGarvey, *Synth. Commun.*, 7 (1977) 475.
- 5 R.B. Miller, G. McGarvey, *J. Org. Chem.*, 43 (1978) 4424.
- 6 T.H. Chan, P.W.K. Lau, W. Mychajlowski, *Tetrahedron Lett.*, (1977) 3317.
- 7 T.H. Chan, K. Koumaglo, *Tetrahedron Lett.*, (1986) 883.
- 8 S. Martin, R. Sauvêtre, J.F. Normant, *J. Organomet. Chem.*, 264 (1984) 155.
- 9 S. Martin, R. Sauvêtre, J.F. Normant, *Bull. Soc. Chim. France*, (1986) 900.
- 10 La même réaction conduite à l'obscurité donne des résultats identiques.
- 11 R. Sauvêtre, J.F. Normant, *Bull. Soc. Chim. France*, (1972) 3202.