

REACTION DE MoF₆ AVEC LES CHLOROTHIOFORMIATES D'ARYLE
NOUVELLE SYNTHÈSE DES ARYL TRIFLUOROMETHYLETHERS ArOCF₃

François Mathey et Jean Bensoam

Institut National de Recherche Chimique Appliquée 91710. Vert-le-Petit

(Received in France 4 May 1973; received in UK for publication 8 May 1973)

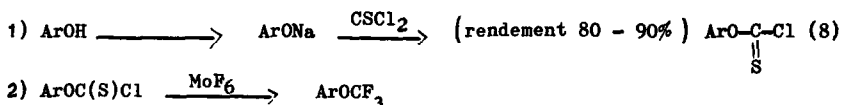
Dans la littérature sont décrites trois méthodes de synthèse des aryl trifluorométhyl-
éthers ArOCF₃ :

- a) Réaction du fluorure d'hydrogène anhydre sur les aryl trichlorométhyléthers ArOCCl₃ en présence de catalyseur (SbF₃) (1).
- b) Réaction du tétrafluorure de soufre sur les fluoroformiates ArOCOF (2).
- c) Réaction du trifluorure d'antimoine sur les aryl trichlorométhyléthers (3).

Dans les deux premiers cas les réactions sont conduites à haute température et sous pression dans des autoclaves en aciers spéciaux. Cet inconvénient ne se présente pas avec la dernière méthode mais dans tous les cas, la préparation des produits de départ reste délicate. Ajoutons que SF₄ est un produit très toxique.

Dans le cadre de nos études sur les possibilités synthétiques de l'hexafluorure de Molybdène (4-6), nous décrivons une nouvelle méthode permettant de préparer les aryl trifluorométhyléthers à partir des phénols.

Elle comprend deux étapes se réalisant toutes deux à pression atmosphérique dans des appareils en verre :



Seule la deuxième étape est originale et nous donnons ci-après le mode opératoire pour un exemple type.

On verse 0,168 mole de MoF₆ (14 ml) sur 0,35 mole de ψ OC(S)Cl (60 g) à -25°C dans un réacteur en verre. Une fois la coulée terminée, on laisse revenir à température ordinaire, puis

on chauffe progressivement jusqu'à 130°C. A cette température une nouvelle réaction se déclenche et le phényl trifluorométhyléther commence à distiller. On termine la réaction en chauffant jusqu'à 190°C. Le distillat brut est traité par Na_2SO_4 puis redistillé. On obtient ainsi 12 g de $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCF}_3$ pur.

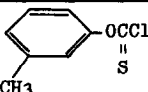
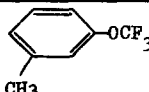
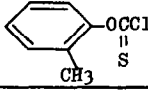
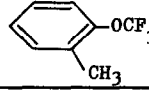
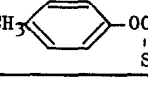
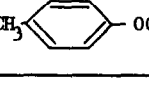
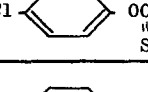
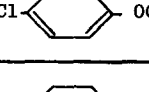
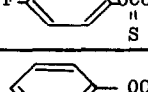
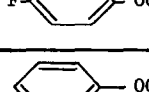
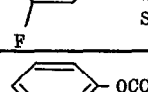
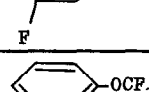
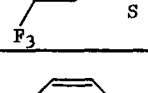
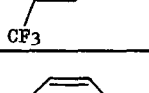
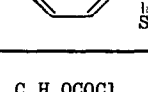
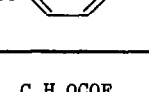
Nous avons fait de la sorte réagir toute une gamme de chlorothioformiates. Les résultats sont consignés dans le tableau I. Dans les mêmes conditions, les chloroformiates eux-mêmes (ArOCOCl) ne sont convertis qu'en fluoroformiates ArCOF . La réaction des groupements thiocarbonyles avec MoF_6 est en fait plus facile que la réaction des groupements carbonyles. Dans la réaction que nous décrivons il y a production de MoS_2 et l'éther trifluorométhylé qui distille est souvent accompagné de CS_2 .

La réaction est donc très complexe et nous ne connaissons pas sa stoechiométrie.

L'emploi d'un excès de chlorothioformiate n'a pour but que de permettre un contrôle plus facile de l'élévation de température lors de la coulée initiale de MoF_6 . Dans cette première phase, il se forme sans doute un complexe suffisamment stable pour qu'on puisse le chauffer sans perte de MoF_6 jusqu'à la température où la réaction de conversion proprement dite prend place.

Des essais de généralisation de cette réaction en vue de synthétiser des alkyltrifluorométhyléthers simples n'ont donné jusqu'à présent que des résultats peu convaincants. (Voir à ce propos 7).

TABLEAU I

Produit de départ	Produit obtenu (*)	MoF ₆ ROCSCl en mole.	Ren- dement (**)	Eb (°C)	n _D ²⁰	Litt.	Réf.
C_6H_5OCCl S	$C_6H_5OCF_3$ 1	$\frac{1}{2}$	40%	103	1,4105	Eb 102° n _D ²⁰ = 1,4050	(3)
	 2	$\frac{1}{2}$	61%	120 - 122	1,4240	Eb 131° n _D ²⁵ = 1,4144	(2)
	 3	$\frac{1}{3}$	70%	104	1,4268		
	 4	$\frac{1}{3}$	87%	Eb ₁₀₀ = 79	1,4160	Eb 134 - 135° n _D ²⁵ = 1,4128	(2)
	 5	$\frac{1}{3}$	90%	Eb ₈₀ = 79	1,4360	Eb 143 - 144° n _D ²⁰ = 1,4380	(1)
	 6	$\frac{1}{3}$	95%	Eb ₁₀₀ = 56	1,3942	Eb 104 - 105° n _D ²⁰ = 1,3930	(2,3)
	 7	$\frac{1}{3}$	66%	Eb ₁₅₀ = 58	1,3977	Eb 105° n _D ²⁵ = 1,3914	(2)
	 8	$\frac{1}{3}$	70%	Eb ₁₀₀ = 63	1,3740		
	 9	$\frac{1}{3}$	89%	Eb ₅₀ = 80	1,4615	Eb ₅₀ 80° n _D ²⁵ = 1,4586	(2)
C_6H_5OCOC1	C_6H_5OCOF 10	$\frac{1}{3}$	30%			caractérisé par IR et RMN	

(*) Tous les composés obtenus ont fourni des résultats analytiques corrects.

(**) Le rendement molaire est calculé par rapport à MoF₆.

T A B L E A U II : DONNEES DE RMN

Produit	RMN DU FLUOR	RMN DU PROTON
	δ_{19}^F ppm (***)	
1	(OCF ₃) - 20,1	
2	(OCF ₃) - 18	$\delta_{CH_3} = 2,22$ ppm, $\delta_{C_6H_4} = 6,94$ ppm
3	(OCF ₃) - 19	$\delta_{CH_3} = 2,31$ ppm, $\delta_{C_6H_4} = 7,20$ ppm
4	(OCF ₃) - 19,7	$\delta_{CH_3} = 2,13$ ppm, $\delta_{C_6H_4} = 6,98$ ppm
5	(OCF ₃) - 19,8	
6	(OCF ₃) - 19 (F) + 40	
7	(OCF ₃) - 19,5 (F) + 34,2	
8	(OCF ₃) - 19,5 (CF ₃) - 14,5	
9	(OCF ₃) - 20,4	
10	(F) - 65,7	

(***) Les déplacements chimiques sont comptés positivement vers les champs forts référence externe CF₃COOH.

Références

- 1) Farb. Hoechst A.G., Brevet Brit. 765.527 (1957), Chem. Abstr. 51, 14803 f (1957)
- 2) W.A. Sheppard, J. Org. Chem. 29, 1, (1964)
- 3) L.M. Yagupol'skii, Dokl Akad. Nauk SSSR 105, 100 (1955)
- 4) F. Mathey et J. Bensoam, Tetrahedron 27 3965 (1971)
- 5) F. Mathey et J. Bensoam, C.R. Acad.Sci. 274 (C) 1095 (1972)
- 6) F. Mathey et J. Bensoam à paraître
- 7) P.E. Aldrich et W.A. Sheppard J. Org. Chem. 29, 11 (1964)
- 8) Houben-Weyl, Methoden der Organische Chemie, t. 9, p. 807, Ed. Georg Thieme Verlag - Stuttgart (1955).