

ÉTUDE DE LA MONO ET DE LA DIFLUORATION
PAR OXYDATION ÉLECTROCHIMIQUE D'ALCÈNES ET D'ALKYLBENZÈNES

par A. BENSADAT, G. BODENNEC, E. LAURENT et R. TARDIVEL

Laboratoire de Chimie Organique - ERA C.N.R.S. n° 611

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - 43, Bd du 11 Novembre 1918 69621 VILLEURBANNE (France)

(Received in France 19 June 1977; received in UK for publication 12 September 1977)

Nous avons entrepris une étude de l'addition d'ions fluorures sur des espèces cationiques engendrées par oxydation électrochimique d'alcènes

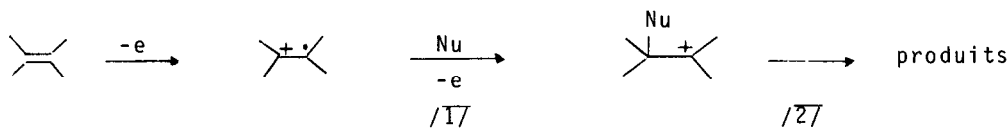


Schéma 1

et d'alkylbenzènes

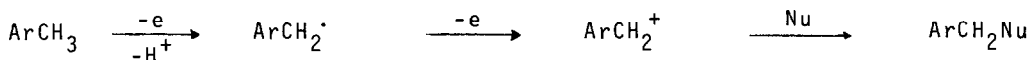


Schéma 2

Les réactions de fonctionnalisation de ce type sont bien connues (1, 2) mais peu d'auteurs se sont préoccupés de l'utilisation de l'ion fluorure comme nucléophile.

En 1960, SCHMIDT et coll. (3) emploient le fluorure d'argent en solution dans l'acétonitrile et signalent la formation de dérivés difluorés tandis que, plus récemment, ROZHKOV, KNUNYANTS et coll. (4) ont isolé à partir du stilbène uniquement un fluoroamide et, à partir du diphényl-1,1 éthylène, uniquement un dérivé difluoré. Ces auteurs interprètent la formation du fluoroamide par une solvolysse d'un des fluors du dérivé difluoré correspondant.

Pour notre part, nous avons cherché à faire une étude systématique des produits formés en fonction de la structure de l'alcène ou de l'alkylbenzène envisagé.

L'agent fluorant est le sel Et_4NF , 3HF (5). L'électrolyse est effectuée en solution dans l'acétonitrile dans une cellule à compartiments non séparés. Les électrodes sont en platine. La valeur du potentiel appliqué est, dans tous les cas, inférieure au potentiel de décharge des ions fluorures (6).

Dans un premier temps, nous avons étudié des styrènes diversement

substitués. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau I.

Tableau I

Produits formés par oxydation anodique des styrènes substitués en solution 0,1 M dans CH_3CN .
Electrolyte support $Et_4NF, 3HF$ (9) - Potentiel 1,7 Volt ($Ag/Ag^+ 10^{-2} M$).

	$[Et_4NF, 3HF]$	Nbre de F/mole	produits
$C_6H_5CH=CHC_6H_5$ trans	0,3 M	2,2	$C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$ 20 % $C_6H_5CHFCHFC_6H_5$ 5 % méso/thréo $C_6H_5CHFCHC_6H_5$ 34 % thréo/érythro NHC $COCH_3$ 70/30
			$C_6H_5CH=CHC_6H_5$ cis
$C_6H_5-CH=CH_2$ CH_3	0,3 M	2,3	$C_6H_5-C-CH_2F$ traces CH_3 F $C_6H_5-C-CH_2F$ 40 % CH_3 NHC $COCH_3$
$C_6H_5-C=CH_2$ C_6H_5	0,3 M (0,46 M)(10)	2,1 (4,6)	$C_6H_5-CH-CH_3$ 14 % (0 %) C_6H_5 $C_6H_5-C-CH_2F$ 23 % (48 %) C_6H_5 F $C_6H_5-C-CH_2NHCOC_3$ 4 % (18 %) C_6H_5 F $C_6H_5-C-CH_2F$ 0 % (3 %) C_6H_5 NHC $COCH_3$

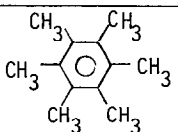
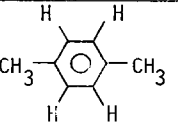
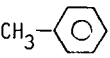
Nous avons vérifié, dans le cas du stilbène trans et du diphenyl-1,1 éthylène, la stabilité du dérivé difluoré dans le milieu réactionnel. Dans l'électrolyse du phényl-2 propène, nous isolons seulement des traces de dérivé difluoré. Celui-ci étant beaucoup plus réactif que les précédents (7), sa transformation en fluoroamide dans le milieu réactionnel ne peut donc pas être totalement écartée. Il faut cependant remarquer que les solvolyses de dérivés halogénés dans l'acétonitrile fournissent, d'une façon générale, une forte proportion de produits d'élimination (8). Dans nos électrolyses, la formation

simultanée de fluoroamide et de dérivé difluoré proviendrait donc d'une compétition entre les deux nucléophiles présents ($F_4H_3^-$ et CH_3CN) dans une des étapes de la réaction (17 ou 27, schéma 1). Les résultats du tableau I ne font pas ressortir clairement les facteurs déterminant les proportions relatives en dérivé difluoré et en fluoroamide.

Nous avons entrepris parallèlement une étude de l'influence de la stabilité du cation intermédiaire dans cette compétition entre les deux nucléophiles. Nous avons utilisé la réaction du schéma 2. Les résultats sont résumés dans le tableau II.

Tableau II

Produits formés dans l'électrolyse de quelques carbures aromatiques (11).

ArCH ₃	[F ₄ H ₃ ⁻]	[c]	Nbre de F/Mole	E _A V.	Conversion %	Pourcentages relatifs ArCH ₂ NHCOCH ₃ /ArCH ₂ F
	0,1M	0,1	4	1,4	41	12/88
	0,1M	0,1	4	1,8	38	76/24
 litt. (4)	1	0,45	1,25	2	22	100/0

La stabilité du cation semble avoir une importance considérable dans la compétition entre les deux nucléophiles $F_4H_3^-$ et CH_3CN . Parmi les trois alkylbenzènes envisagés, seul l'hexaméthylbenzène permet la fluoration de façon satisfaisante. Une étude plus complète de ce facteur est en cours.

Références et Notes

- 1 - "Technique of Electroorganic Synthesis"
N.L. WEINBERG ed., John Wiley Intersciences Publishers, New York, 1974,
Part. I, chap. 4.
- 2 - A. BEWICK, G.J. EDWARDS et J.M. MELLOR
Electrochimica Acta, 21, 1101, (1976).

- 3 - H. SCHMIDT et H. MEINERT
Angew. Chem., 72, 109 (1960).
- 4 - I.N. ROZHKOV, I.Ya ALIEV et I.L. KNUNYANTS
Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim., 6, 1418 (1976).
- 5 - I.N. ROZHKOV et I. Ya ALIEV
Tetrahedron, 31, 977 (1975).
- 6 - I.N. ROZHKOV
Russian Chemical Reviews, 45, 615 (1976).
- 7 - M. ZUPAN et A. POLLAK
J. Org. Chem., 41, 4002 (1976).
- 8 - J.I. HAYAMI, N. ONO et A. KAJI
Tetrahedron Letters, 1970, 2727.
- 9 - Les pourcentages des différents produits formés sont calculés après séparation par chromatographie sur colonne. Les dosages des pourcentages relatifs thréo/érythro ont été réalisés sur le spectre de RMN du fluor : pour les dérivés difluorés à partir des données de la littérature (M. ZUPAN et A. POLLAK, Tetrahedron Letters, 1974, 1015), pour les fluoroamides par comparaison avec un échantillon de configuration connue, préparé à partir d'une fluoroamine (G. ALVERNHE, E. KOZLOWSKA et A. LAURENT, résultats non publiés).
- 10 - Les chiffres entre parenthèses correspondent à des conditions expérimentales qui permettent de diminuer les réactions secondaires.
- 11 - Etant donné l'instabilité des dérivés fluorés formés, le pourcentage relatif des deux produits formés et le pourcentage de conversion sont déterminés sur les spectres de RMN du mélange des trois produits (hydrocarbure de départ, dérivé fluoré, amide).
Nous avons vérifié que la réaction de solvolysé $\text{ArCH}_2\text{F} \longrightarrow \text{ArCH}_2\text{NHCOCH}_3$ n'avait pas lieu.