

SYNTHESE DE DIFLUOROOLEFINES TRANS

Sophie MARTIN, Raymond SAUVETRE\*, Jean-F. NORMANT

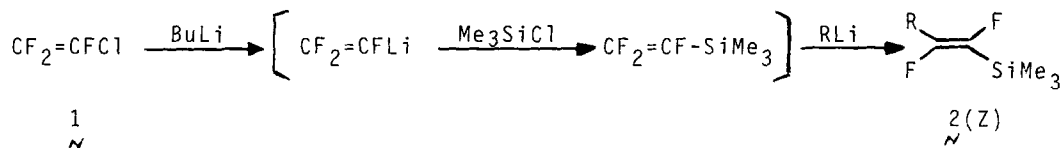
Laboratoire de Chimie des Organo-Éléments - tour 44  
 Université P. & M. Curie 4 place Jussieu 75230 PARIS Cédex 05 France

**Abstract** Trans difluoroolefins have been prepared from chlorotrifluoroethylene.

Peu de synthèses de difluoroalcènes sont rapportées dans la littérature. Quelques-unes conduisent au mélange  $R-CF=CF-R(R')(Z+E)^{1-4}$  avec des rendements variables. Une autre<sup>5</sup> décrit les difluorooléfines-1,2(Z). Par contre, les difluorooléfines trans ne sont signalées qu'en deux occasions<sup>6,7</sup> et dans des cas très particuliers.

Nous décrivons ici une synthèse générale de difluorooléfines trans à partir du chlorotrifluoroéthylène 1.

La première étape suivant le schéma :

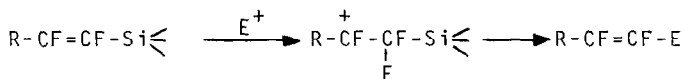


conduit aux difluorovinylsilanes 2 dont quelques-uns ont été décrits pour la première fois par D. Seyferth<sup>8</sup>. Nous avons repris la préparation de ces composés en utilisant la voie d'accès au trifluorovinylolithium que nous avons mise au point<sup>9,10</sup>. Cette nouvelle approche est caractérisée par l'utilisation de réactifs moins coûteux, la rapidité d'obtention des produits et le rendement global, qui est doublé. Nous avons ainsi préparé les dérivés 2(Z) suivants<sup>10</sup> :

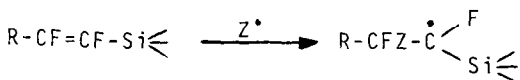
R=n-Bu (80%), n-Hept (85%), sec.-Bu (78%), t-Bu (74%), Ph (50%),  
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2$  (79%),  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-$  (72%)

Nous avons vérifié que le rendement plus faible dans le cas où R=Ph était dû à une réattaque du phényllithium sur l'atome de silicium du produit formé 2, engendrant Ph-SiMe<sub>3</sub> et Ph-CF=CFLi(E) qui se décompose<sup>11</sup>.

On peut attendre des vinylsilanes  $\tilde{2}$  des réactions de substitutions électrophiles variées, d'autant plus favorisées que le carbocation en  $\beta$  du silicium sera ici au pied d'un atome de fluor.

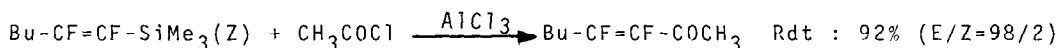


Ils peuvent en outre représenter une nouvelle espèce de radicaux par le caractère géminé du fluor, stabilisant un carbocation, et du silicium, stabilisant un carbanion.

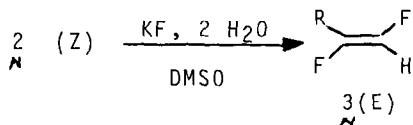


Dans cette note, nous présentons nos résultats préliminaires relatifs au premier aspect.

Ainsi, nous avons constaté que le chlorure d'acétyle donne un excellent rendement en cétone  $\alpha,\beta$ -difluorée  $\alpha,\beta$ -éthylénique.



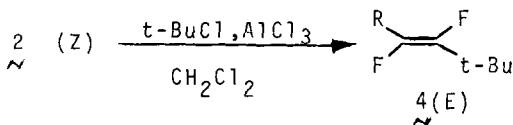
Par ailleurs, la protodésilylation par le fluorure de potassium dans le DMSO conduit ici aux difluoro 1-2 oléfines (E) pures<sup>12</sup>.



R=n-Bu (81%), Hept (85%), sec.-Bu (90%), t-Bu (86%), Ph<sup>11</sup> (76%),  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}$ -(80%)

La géométrie initiale est conservée. Le couple KF, DMSO a déjà été utilisé sur des substrats voisins non fluorés<sup>13</sup>, mais le mécanisme de cette réaction n'a pas été élucidé.

Les composés  $\tilde{2}$  réagissent également bien sur le chlorure de t-butyle en présence d' $\text{AlCl}_3$ . La réaction est rapide et on accède aux dérivés ramifiés  $\tilde{4}(\text{E})$ <sup>14</sup>.

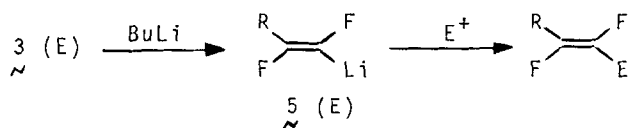


R=n-Bu (80%), Ph(60%).

Une telle alkylation d'un vinylsilane est due au caractère particulièrement nucléophile du substrat  $\tilde{2}$ .

Dans le cas où  $R=Ph$ , et en présence d'un excès de chlorure de *tert*-butyle, on obtient *p.t.*-Bu-Ph-CF=CF-*t*-Bu(E) (Rdt : 80%).

Il est aussi possible de substituer le silicium par d'autres électrophiles grâce à une transmétallation qui donne accès aux lithio-1 difluoro-1,2 alcènes (E) purs<sup>15</sup>.



$E = CH_3(CH_2I)$  80%       $E = I(I_2)$  60%

La stabilité de  $\sim 5$  (décomposition à  $-5^\circ$  dans nos conditions) est remarquable. Nous avons décrit un accès aux dérivés  $\sim 5$  dans le seul cas où  $R=Ph$ <sup>11</sup>, la méthode utilisée ( $PhMgCl + CF_2=CFCl$ ) n'étant pas généralisable à  $RMgCl$ .

En conclusion, nous proposons une synthèse générale de difluorooléfines trans. Nous avons également montré qu'un vinylsilane porteur d'atomes de fluor pouvait réagir avec un chlorure d'alkyle tertiaire en présence de catalyseur.

Le cas des cétones  $\alpha,\beta$ -difluorées  $\alpha,\beta$ -éthyléniques fera l'objet d'une publication.

Nous remercions le C.N.R.S. pour son aide financière et la firme PCUK pour la fourniture gracieuse de  $CF_2=CFCl$ .

#### Références et Notes -

1. T.V. TALAEVA, O.P. PETRII, G.V. TIMOFEYUK, A.V. ZIMIN, K.A. KOCHESHKOV  
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 154 (2), 398, (1964). CA 60, 10571, (1964)
2. H. MURAMATSU, K. INUKAI, Y. IWATA, S. MURAKAMI  
Bull. Chem. Soc. Jap., 40(5), 1284, (1967). CA 68, 12917, (1968)
3. B. MODARAI  
J. Org. Chem., 1980, (1976)
4. R. ALBADRI, P. MOREAU, A. COMMEYRAS,  
Nouv. J. de Chimie, 581, (1981)
5. J. LEROY  
J. Org. Chem., 206, (1981)
6. L.I. ZAKHARKIN, V.N. LEBEDEV,  
J. Fluorine Chemistry, 3, 237, (1973/74)

7. A.S. KENDE, P. FLUDZINSKI,  
J. Org. Chem., 1384, (1983)
8. D. SEYFERTH, T. WADA,  
Inorganic Chemistry, 78, (1962)
9. J. NORMANT, J.P. FOULON, D. MASURE, R. SAUVETRE, J. VILLIERAS,  
Synthesis, 122, (1975)
10. A une solution de 0,05 mole de  $\text{CF}_2=\text{CFC1}$  dans 60 cm<sup>3</sup> de THF + 40 cm<sup>3</sup> d'  
 $\text{Et}_2\text{O}$  refroidie à  $-110^\circ$ , on ajoute en 10 mn 0,05 mole de n-BuLi. Après  
10 mn à  $-100^\circ$ , on introduit 0,05 mole de  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  puis laisse remonter  
la température à  $-60^\circ$  (20 mn). On refroidit à nouveau la solution à  
 $-100^\circ$  pour introduire 0,05 mole du RLi désiré en contrôlant l'exo-  
thermicité de la réaction. La température remonte à  $0^\circ$  en 30 mn, puis  
le milieu est hydrolysé ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  dilué).
11. S. MARTIN, R. SAUVETRE, J. NORMANT,  
Tet. Letters, 4329 (1982)
12. On ajoute rapidement 0,05 mole de  $\overset{\sim}{2}(\text{Z})$  à une solution de 0,1 mole KF,  
2  $\text{H}_2\text{O}$  dans 50 cm<sup>3</sup> de DMSO ; on agite 1 h à  $+40^\circ$ . Si le carbure  $\overset{\sim}{3}$  a un  
point d'ébullition  $> 150^\circ$ , le milieu réactionnel est hydrolysé. Si le  
produit  $\overset{\sim}{3}$  est trop léger, il est distillé directement (piège à azote  
liquide) puis rectifié. Dans le cas très particulier où la formation  
de  $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$  entrave la distillation du produit désiré, on peut  
remplacer  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  par  $\text{Et}_3\text{SiCl}$ .
13. T.H. CHAN, W. MYCHAJLOWSKIJ,  
Tet. Letters, 3479, (1974)
14. A une solution de 0.02 mole de  $\overset{\sim}{2}(\text{Z})$  et de 0,024 mole de t-BuCl (pour  
R=Ph) ou de 0,04 mole de t-BuCl (pour R=n-Bu) refroidie à  $-50^\circ$  (pour  
R=Ph) ou à  $-5^\circ$  (pour R=n-Bu), on ajoute 1 g d' $\text{AlCl}_3$  et agite 1 h. Le  
milieu réactionnel est finalement versé sur de la glace pilée.
15. A une solution de 0,05 mole de  $\overset{\sim}{3}(\text{E})$  dans 50 cm<sup>3</sup> de THF refroidie à  
 $-30^\circ$ , on ajoute 0,052 mole de BuLi et agite 30 mn. On introduit alors  
le réactif (0,07 mole  $\text{CH}_3\text{I}$  à  $-30^\circ$  (30 mn) ou 0.05 mole  $\text{I}_2$  à  $-60^\circ$   
(10 mn), puis le milieu est hydrolysé.

(Received in France 8 July 1983)