

Photoréduction d'esters d'acides perfluorés dans  
 l'hexaméthylphosphortriamide (HMPT). Elimination  
 sélective du fluor en  $\alpha$  du groupe carboxyle

C. PORTELLA\*, J.P. PETE

Laboratoire de Photochimie, Unité Associée au C.N.R.S. n° 459,  
 U.E.R. Sciences, 51062 Reims Cedex, France

*Summary : The first example of fluorine elimination  $\alpha$  to a carboxyl group is reported. The defluorination occurs when solution of perfluorocarboxylic esters in hexamethylphosphortriamide are irradiated with UV light (254 nm). Mechanistic and synthetic aspects of this new reaction are described.*

Il y a quelques années, nous avons développé une méthode originale de réduction des esters carboxyliques d'alkyle, par irradiation UV dans un mélange HMPT-H<sub>2</sub>O 95/5 (1). Cette méthode a pu être exploitée aussi bien en synthèse de desoxysucres (2) qu'à l'occasion de desoxygenation dans des synthèses multiétapes (3). Ces travaux ont révélé un réducteur particulièrement puissant, le HMPT excité, celui-ci agissant par transfert monoélectronique à l'ester (1b,c) (schéma 1).

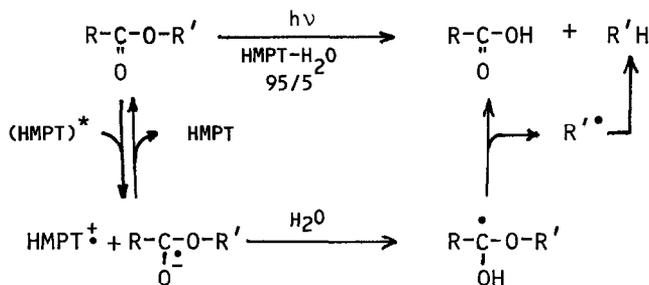


Schéma 1

L'efficacité modeste de cette photoréduction ( $\phi \sim 3.10^{-2}$ ) est probablement due, en grande partie, au transfert inverse d'électron entre ions radicaux. L'augmentation de l'affinité électronique de l'ester par une substitution convenable de la partie acide devrait à la fois faciliter le transfert d'électron initial et contrarier le transfert inverse. Dans cette hypothèse, nous avons envisagé la photoréduction de trifluoroacétates et plus généralement de perfluoroalcanes carboxylates d'alkyles. Si le transfert électronique semble effectivement très efficace, l'évolution du radical anion qui en résulte est en fait tout à fait différente. Nous présentons ici les premiers résultats de cette étude.

L'irradiation (254 nm) du trifluoroacétoxy-3 $\beta$  5 $\alpha$ -cholestane dans le HMPT conduit à un mélange, en proportions variables selon les conditions, de difluoroacétoxy-, monofluoroacétoxy- et acétoxy-3 $\beta$  5 $\alpha$ -cholestane, ainsi qu'à du cholestane (schéma 2) (4).

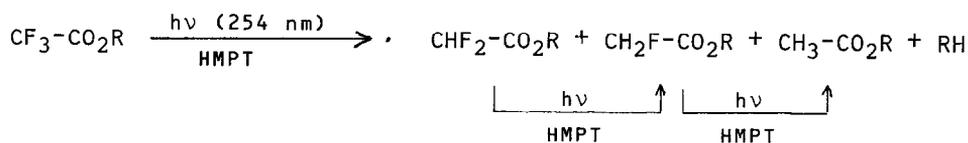


Schéma 2

Contrairement au composé analogue non fluoré, le cholestane est ici très minoritaire. Les produits résultant de la perte de fluor sont formés successivement, comme le montre l'analyse du mélange réactionnel en fonction du temps (5). Alors qu'un agent protique était indispensable dans le cas des acétates (1b,c), l'addition d'eau au HMPT n'a pas d'influence sensible sur le comportement des trifluoroacétates.

Compte tenu des coefficients d'extinction molaire à 254 nm ( $\epsilon_{\text{HMPT}} = 0,34$  ;  $\epsilon_{\text{ester}} = 25$ ), la majeure partie de la lumière excitatrice est absorbée par le HMPT ( $I_{\text{HMPT}}/I_{\text{ester}} \sim 4$ ). Un mécanisme dont la première étape consiste en un transfert d'électron du HMPT excité à l'ester permet de rationaliser les résultats observés (schéma 3). Le radical anion, issu de

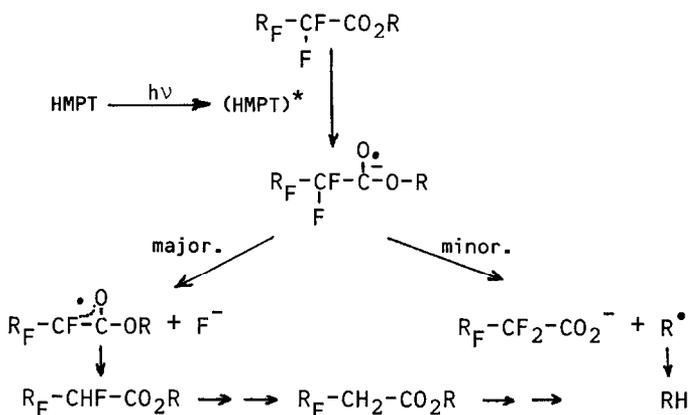


Schéma 3

ce transfert présente, dans le cas des esters d'acides perfluorés, une voie très compétitive de fragmentation : l'élimination d'un ion fluorure. La formation de l'ester monodéfluoré résulte de l'abstraction d'un atome d'hydrogène au solvant (HMPT) par le radical délocalisé obtenu. L'élimination de fluorure et l'obtention de ce radical délocalisé constitue ici une force motrice suffisante pour orienter l'évolution du radical anion, non seulement vis à vis de la fragmentation en alcane et acide, mais aussi vis à vis du transfert inverse d'électron (6), ce qui explique que l'eau n'ait aucune influence. Le rôle essentiel du HMPT dans cette réaction est mis en évidence en considérant l'irradiation du trifluoroacétate de cholestanyle dans un solvant inerte comme le cyclohexane. L'excitation directe de l'ester conduit, dans une réaction très peu efficace, au cholestane comme produit majoritaire (7). Celui-ci résulte très probablement d'une homolyse de l'ester selon un processus de type Norrish I, suivie de décarboxylation.

D'un point de vue préparatif, cette nouvelle réaction peut présenter un intérêt à condition de pouvoir maîtriser sa sélectivité. Les produits obtenus résultant de réactions successives d'une part (défluoration), et compétitives d'autre part (formation d'alcane),

nous avons envisagé l'influence respectivement du taux de conversion et de la température sur la répartition des produits. De même, nous avons généralisé la réaction à des esters d'acides perfluorés homologues. Les résultats sont rassemblés dans le tableau.

Tableau

$R_F-CF_2-CO_2R^{a/}$ $R_F=$	Température d'irradiation ( $\pm 1^\circ C$ )	Conversion (%)	RH (%) <sup>b/</sup>	$R_F-CHF-CO_2R$ (%) <sup>b/</sup>	$R_F-CH_2-CO_2R$ (%) <sup>b/</sup>
F	7	55	< 1	53	4 <sup>c/</sup>
F	50	85	20	29	7 <sup>c/</sup>
CF <sub>3</sub>	7	55	< 1	75	12
CF <sub>3</sub>	50	100	9	13	59
C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	15	56	< 1	72	7
C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	50	65	7	50	14

a/  $2.10^{-2}M$  dans HMPT (distillé sur CaH<sub>2</sub>). Irradiation par une lampe à mercure basse pression Hanau TNN 15 (254 nm)

b/ rendements en moles/100 moles de produits transformés. Il s'agit de rendements en produits isolés (note 8)

c/ rendement global (CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>R + CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>R).

Il apparaît que l'ester monodéfluoré est obtenu avec une bonne sélectivité et un rendement intéressant pour un taux de conversion de l'ordre de 60% et à faible température. A conversion totale et/ou à température élevée, le composé résultant de la perte de deux atomes de fluor en  $\alpha$  du carboxyle est favorisé. A température élevée, la quantité plus importante de cholestane est probablement due à la fois à une réduction directe du produit de départ selon le mécanisme déjà décrit et pour un taux de conversion élevé, à la réduction ultérieure des produits défluorés successifs.

Compte tenu de sa facilité de mise en oeuvre (8), surtout pour des substrats peu volatils, cette réaction est donc un moyen intéressant d'obtention de composés partiellement fluorés à partir de précurseurs perfluorés aisément accessibles. Parmi les réactions de défluorations réductives (9-13), l'irradiation des esters d'acides perfluorés dans le HMPT constitue la première méthode d'élimination sélective du fluor en  $\alpha$  d'un carboxyle. De plus, pour la première fois, le degré de défluoration peut être maîtrisé.

#### Remerciements :

Nous exprimons nos remerciements à Marie Fonte, Jacqueline Champion et Mohamed Isnaden pour leur collaboration technique.

Références et Notes

- 1) a) H. Deshayes, J.P. Pete, C. Portella, D. Scholler, J.C.S. Chem. Commun., 439 (1975)  
b) H. Deshayes, J.P. Pete, C. Portella, Tetrahedron Letters, 2029 (1976)  
c) C. Portella, H. Deshayes, J.P. Pete, D. Scholler, Tetrahedron, sous presse.
  - 2) a) J.P. Pete, C. Portella, C. Monneret, J.C. Florent, Q. Khuong-Huu, Synthesis, 774 (1977)  
b) P.M. Collins, V. Ranjit, Z. Munasinghe, J.C.S. Chem. Commun., 1927 (1977).
  - 3) a) B. Ernst, C. Ganter, Helv. Chim. Acta, 61, 1107 (1978)  
b) W.C. Still, M. Yan Tsai, J. Am. Chem. Soc., 102, 3654 (1980).
  - 4) Du cholestanol accompagne en général ces produits, en particulier dans le cas du trifluoroacétate. Il semble qu'il provienne d'une hydrolyse des esters fluorés au cours des opérations d'isolement.
  - 5) Les courbes de formation des divers produits en fonction du temps ont été réalisées par analyse chromatographique gaz-liquide de l'irradiation du trifluoroacétate d'éthyle.
  - 6) D'après une première estimation, le rendement quantique de formation de difluoroacétate d'éthyle à partir du trifluoroacétate est dix fois supérieur au rendement quantique de formation d'alcane à partir d'acétate d'alkyle.
  - 7) Pour un taux de conversion de 29% en deux heures d'irradiation par 12 Lampes Philips TUV 15, on isole 41% de cholestane par rapport au produit décomposé.
  - 8) Après irradiation, le HMPT est distillé sous pression réduite. Le résidu, repris par l'éther, est lavé à HCl2N. L'éther est évaporé et les produits séparés par chromatographie sur couche mince (Essence G - CHCl<sub>2</sub> 80/20 ou Essence G - AcOEt 95/5). Les produits sont caractérisés par leurs spectres IR, RMN et SM.
  - 9) H. Lund, Acta Chem. Scand., 13, 192 (1959).
  - 10) P.J. Elving, J.T. Léone, J. Am. Chem. Soc., 79, 1546 (1957).
  - 11) P. Tissot, P. Margaretha, Helv. Chim. Acta, 60, 1472 (1977).
  - 12) J.H. Stocker, R.M. Jenevein, Chem. Commun., 934 (1968).
  - 13) K. Reinholdt, P. Margaretha, Helv. Chim. Acta, 66, 2534 (1983).
- (Received in France 22 May 1984)