

PREPARATION et REACTIVITE de FLUOROVINY LZINCS

Jean-Philippe GILLET, Raymond SAUVETRE^{*}, Jean-François NORMANT
 Laboratoire de Chimie des Organo-éléments, tour 44
 Université P. & M. Curie, 4 place Jussieu 75230 PARIS Cédex 05 France

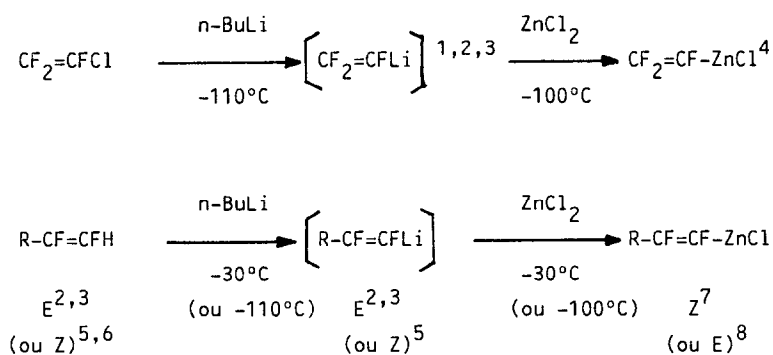
Abstract :

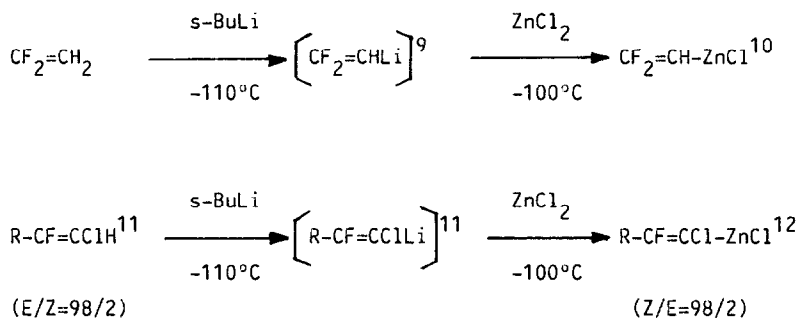
Several fluorovinylzincs have been prepared. Palladium catalyzed cross coupling reactions give stereoselectively fluorinated compounds.

Nous proposons dans cette note la préparation de nouveaux réactifs, les fluorovinylzincs, ainsi qu'un aperçu de leur réactivité vis-à-vis des électrophiles.

Nous avons adopté comme mode d'accès général, la réaction d'échange classique entre un organolithien et un sel de zinc (ici le chlorure de zinc, préalablement fondu, broyé sous atmosphère inerte, et mis en solution dans le THF).

Les organolithiens vinyliques fluorés sont préparés par les méthodes que nous avons mises au point, le schéma ci-dessous résumant l'ensemble de ces synthèses.





La stabilité de ces organozinciques est remarquable et très supérieure à celle des organolithiens correspondants. Elle permet ainsi d'opérer à température ambiante sans que l'on puisse déceler de décomposition après plus de 24 h (un essai effectué avec s-Bu-CF = CF-ZnCl(Z) montre que celui-ci reste inchangé après un chauffage de plusieurs heures dans le THF à reflux, alors que le lithien correspondant se décompose dès -5°C).

La réaction de couplage des organozinciques avec les halogéno-vinyls et les chlorures d'acide a été étudiée^{13,14}. L'intérêt de ce type de réaction réside dans sa grande stéréosélectivité ainsi que dans ses bons rendements. Nous avons appliqué cette méthode aux fluorovinylzincs préparés en utilisant Pd(PPh₃)₄¹⁵ comme catalyseur¹⁶. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau.

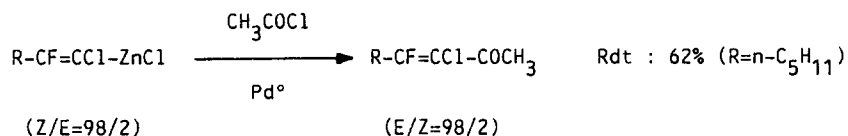
Les temps de réactions sont fonction du réactif AB utilisé : 15 à 60mn à +20°C pour les chlorures d'acide, 12 à 24h pour les iodo alcènes, environ 40h pour le chloroformiate d'éthyle.

Nous avons pu préparer ainsi :

- des hétérocycles substitués par un groupement trifluorovinyle ;
- des énones (et diénones) dont une (ou deux) double liaison est sélectivement fluorée ;
- des esters α-éthyléniques difluorés.

Dans le cas du difluoro-2,2 vinylzinc, les produits issus du couplage avec les hétérocycles halogénés se caractérisent par une grande instabilité.

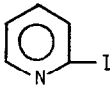

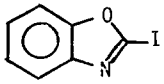
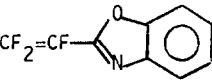
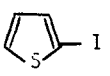

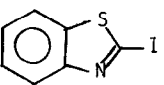
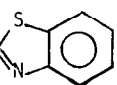
A partir des chloro-1 fluoro-2 alcènes (isomère E majoritaire), on obtient les cétones α-éthyléniques chlorofluorées.



Nous remercions le C.N.R.S. pour son aide financière (UA 473) et la firme ATOCHEM pour la fourniture gracieuse de CF₂=CFCl et CF₂=CH₂.

Tableau : Réactivité des fluorovinylzincs



R ^a	A-B	R-CF=CF-A	Rdt %	Eb °C/mm
F		CF ₂ =CF- 	64	53-54/10
F		CF ₂ =CF- 	75 ^b	-
n-Hept(E)	CH ₃ COCl	n-Hept-CF=CF-COCH ₃ (Z)	50	39/0,05
n-Bu(E)	(CH ₃) ₂ C=CH-COCl	n-Bu-CF=CF-COCH=C(CH ₃) ₂ (Z)	57	45/0,05
s-Bu(Z)	(CH ₃) ₂ C=CH-COCl	s-Bu-CF=CF-COCH=C(CH ₃) ₂ (E)	75	55-57/0,1
s-Bu(Z)	PhCOCl	s-Bu-CF=CF-CO-Ph (E)	63	80-81/0,05
Ph(Z)	CH ₃ COCl	Ph-CF=CF-COCH ₃ (E)	85	F : 57
s-Bu(Z)	s-Bu-CF=CF-COCl ⁵ (E)	(s-Bu-CF=CF) ₂ CO (E,E)	50	65/0,02
s-Bu(Z)	C ₆ H ₁₃ -CO-CH=CHI (E)	sBu-CF=CF-CH=CH-COC ₆ H ₁₃ (E,E)	75	- ^c
s-Bu(Z)	EtOCO-Cl	s-Bu-CF=CF-COOEt (E)	73	80-81/8
Ph(Z)	EtOCO-Cl	Ph-CF=CF-COOEt (E)	57	87/0,05
s-Bu(Z)		s-Bu-CF=CF-  (E)	75 ^b 50	48-49/0,1
s-Bu(Z)		s-Bu-CF=CF-  (E)	80 ^b 40	F : 71-72

a - la structure indiquée est celle de l'organozincique

b - rendement CPV

c - isolé par chromatographie (Hexane - Et₂O : 90/10)

Références et Notes -

1. J. Normant, J.P. Foulon, D. Masure, R. Sauvêtre, J. Villieras, *Synthesis*, 122 (1975)
2. S. Martin, R. Sauvêtre, J. Normant, *Tetrahedron Lett.*, 5615 (1983)
3. S. Martin, R. Sauvêtre, J. Normant, *J. Organomet. Chem.*, 155 (1984)
4. A une solution de 0,05 mole de $\text{CF}_2=\text{CFLi}$ dans 60cm^3 de THF + 40cm^3 d' Et_2O refroidie à -100°C , on ajoute 0,055 mole de ZnCl_2 dissous dans 40cm^3 de THF et agite 10 mn
5. J.P. Gillet, R. Sauvêtre, J. Normant, en cours de publication
6. J. Leroy, *J. Org. Chem.*, 206 (1981)
7. A une solution de 0,05 mole de difluoro-1,2 alcène (E) dans 50cm^3 de THF refroidie à -30°C , on ajoute 0,05 mole de n-BuLi et agite 30 mn, puis 0,055 mole de ZnCl_2 (agitation 10 mn)
8. A une solution de 0,05 mole de difluoro-1,2 alcène (Z) dans 60cm^3 de THF + 40cm^3 d' Et_2O refroidie à -110°C , on ajoute 0,05 mole de n-BuLi et agite 30 mn, puis 0,055 mole de ZnCl_2 (10 mn)
9. R. Sauvêtre, J. Normant, *Tetrahedron Lett.*, 957 (1981)
10. A une solution de 0,05 mole de $\text{CF}_2=\text{CHLi}$ dans 80cm^3 de THF + 20cm^3 d' Et_2O refroidie à -100°C , on ajoute 0,055 mole de ZnCl_2 (agitation 20 mn)
11. S. Martin, R. Sauvêtre, J. Normant, en cours de publication
12. A une solution de 0,05 mole de chloro-1 fluoro-2 alcène (E/Z=98/2) dans 60cm^3 de THF + 40cm^3 d' Et_2O refroidie à -110°C , on ajoute 0,05 mole de s-BuLi et agite 30 mn, puis 0,055 mole de ZnCl_2 . Agite 20 mn.
13. E.I. Negishi, *Aspects Mech. Organometallic Chem.*, J.H. Brewster ed. Plenum N.Y., 285 (1978)
14. E.I. Negishi, *Current Trends in Organic Synthesis*, IUPAC, Pergamon Press ed. H. Nozaki, 269 (1983)
15. Varshavskii Yu-S, Kiseleva N.V., *Brevet CA 80, 122897* (1974)
16. Mode opératoire général : A 0,02 mole de fluorovinylzinc, on ajoute 3% de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ dissous dans 20cm^3 de THF, puis 0,02 mole du réactif désiré à -5°C . On laisse ensuite la température remonter à $+20^\circ\text{C}$.

(Received in France 15 June 1985)