

REACTIVITE DES FLUOROVINYLSILANES
 PREPARATION DE CETONES α -FLUOREES

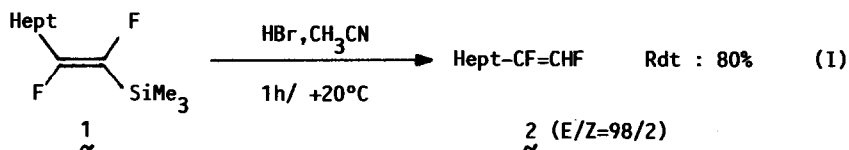
Sophie MARTIN, Raymond SAUVÊTRE*, Jean F. NORMANT

Laboratoire de Chimie des Organo-éléments, tour 44
 Université P. & M. Curie, 4 place Jussieu 75252 PARIS Cédex 05 France

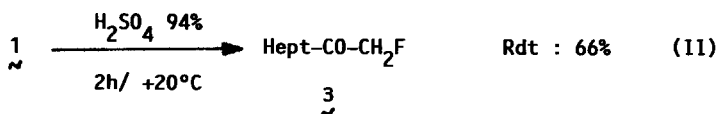
Abstract : Several α -fluoro ketones have been prepared from difluorovinylsilanes in acidic medium.

La préparation des fluorovinylsilanes a été décrite^{1,2} et quelques-unes de leurs propriétés étudiées^{2,3}. Nous rapportons dans cette note les résultats concernant leur comportement en milieu acide.

La protodésilylation de **1** (équation I) par le bromure d'hydrogène en milieu anhydre conduit au difluoro-1,2 nonène³ **2**. Ce résultat est similaire à ceux qui sont obtenus en série non fluorée⁴.



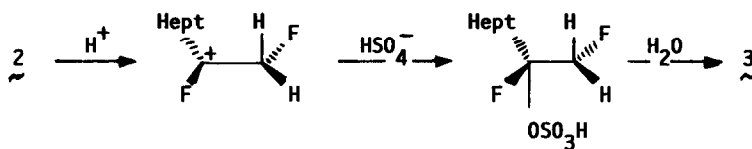
Par contre, **2** n'est plus le terme de la réaction si celle-ci est conduite dans l'acide sulfurique concentré⁵. On obtient alors la fluoro-1 nonanone-2 **3** (équation II).



Cette réaction s'effectue en 2 étapes :

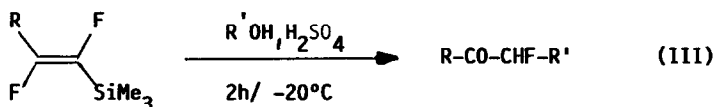
1°/ formation de **2** en tant qu'intermédiaire (celui-ci a pu être isolé et caractérisé après hydrolyse du milieu réactionnel au bout de 30mn) ;

2°/ hydratation de **2**, la cétone n'étant obtenue qu'au moment de l'hydrolyse :

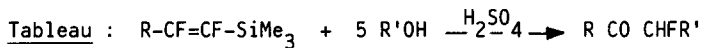




Ceci constitue une synthèse très simple de ce type de dérivés⁶.

Dans le cas où un carbocation est présent dans le milieu⁷, on peut accéder aux cétones -fluorées substituées par un groupement alkyle ramifié (équation III).



Les résultats sont consignés dans le tableau.



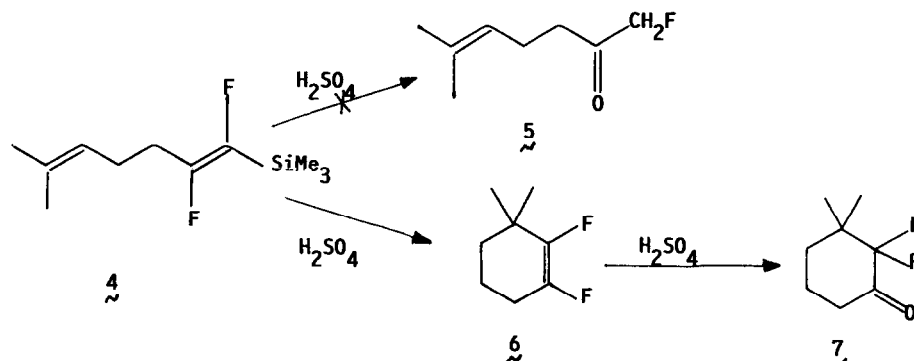
Essai	R	R'	Cétone	Rdt %	Eb °C/mmHg
1	n-C ₅ H ₁₁	tBu	nC ₅ H ₁₁ COCHFtBu	76	80/10
2	n-Bu		nBuCOCHF- 	95	67/ 0,06
3	n-Bu	s-Bu	nBu-COCHF-sBu	23	70/10
4	Ph	tBu	PhCOCHFtBu	50	74/ 0,8

Le carbocation désiré est obtenu à partir de l'alcool correspondant. Les alcools tertiaires donnent de très bons résultats⁸. Par contre, la faible stabilité du carbocation issu du butanol secondaire ne permet d'obtenir que peu de cétone.

Le rendement de la réaction dépend aussi du nombre d'équivalents d'alcool utilisé : ainsi (essai 2) celui-ci est de 52% avec 2 équivalents, de 63% avec 3 et de 95% avec 5.

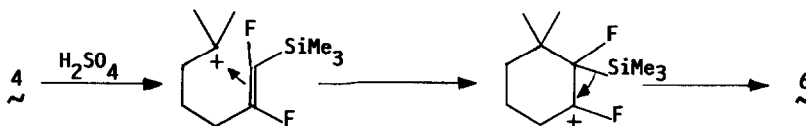
Quand R=Phényle (essai 4), le rendement moyen obtenu est dû à la formation parallèle du produit de substitution, en para du cycle aromatique de la cétone formée, par un groupement *ter*-butyle (*p*.*t*Bu-C₆H₄-CO-CHF-*t*Bu).

Dans le cas particulier du difluoro-1,2 méthyl-6 triméthylsilyl heptadiène-1,5 **4**, on n'obtient pas la fluoro-1 méthyl-6 heptène-5 one-2 **5** (qu'on pouvait attendre selon ce qui précède), mais un produit cyclisé majoritaire à 95%, l' α -fluorocyclohexanone **7**, via le difluorocyclohexène **6**. Le produit secondaire (5%) pourrait être la diméthyl 2,2-fluoro 6 cyclohexanone, mais nous n'avons pu l'identifier. La formation très préférentielle de **7** pourrait provenir d'un équilibre entre les deux carbocations possibles, l'attaque de celui qui est de type néopentylique étant défavorisée.



Ainsi, après 1h à -20°C, **4** est complètement transformé en **6** qui peut être distillé⁹ (Rdt : 65%). Il n'y a alors aucune trace de **7**. Si on réchauffe le milieu jusqu'à 0°C, on constate la transformation progressive et totale de **6** en **7** en 1h¹⁰ (Rdt : 60% à partir de **6**).

Pour expliquer la formation de **6**, nous proposons le mécanisme suivant :



La transformation (**6** → **7**) s'effectue ensuite comme (**2** → **3**).

Les réactions que nous venons de décrire constituent une voie d'accès très simple aux cétones α -fluorées.

Nous remercions le C.N.R.S. pour son aide financière (UA 473) et la Société ATOCHEM pour la fourniture gracieuse de $CF_2=CFCl$.

Références et Notes

1. D. Seyferth, T. Wada, Inorg. Chem., 78 (1962)
2. S. Martin, R. Sauvêtre, J.F. Normant, Tetrahedron Lett., 24, 5615 (1983)
3. S. Martin, R. Sauvêtre, J.F. Normant, J. Organomet. Chem., 155 (1984)
4. W.P. Weber, Silicon Reagents for organic synthesis, Springer Verlag (1983)
5. Dans un tricol de 100ml contenant 30cm³ d'H₂SO₄ 94%, on introduit 0,02mole de fluorovinylsilane à +20°C. Après 2h d'agitation, le milieu réactionnel est versé sur de la glace pilée et extrait à l'éther.
6. S. Rozen, M. Brand, Synthesis, 665 (1985)
7. Dans un tricol de 250ml contenant 30cm³ d'H₂SO₄ 94% refroidi à -20°C, on introduit 0,1mole de méthylcyclohexanol (à -5°C pour les butanols secondaire et tertiaire). Pour R=alkyle, on ajoute ensuite à -20°C, 0,02mole de fluorovinylsilane (à -30°C pour R=phényle). Après 2h d'agitation, traitement comme ci-dessus
8. Un essai comparatif utilisant le Méthyl-1 cyclohexène comme matière première, au lieu du Méthyl-1-cyclohexanol, n'a donné qu'un faible rendement (23%) en cétone α -fluorée (cf essai 2).
9. Difluoro-1,2 diméthyl-3,3 cyclohexène

Préparation : réf. 5, mais 1h à -20°C

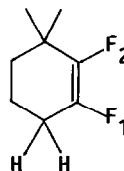
Eb₁₀ : 39°C/10. n_D²⁰ = 1,4225. IR : 1740cm⁻¹

RMN ¹H : 1,15 (s,6H) ; 1,6(m,4H) ; 2,25(m,2H)

(³J_{HF1}=6Hz, ⁴J_{HF2}=3Hz)

RMN ¹⁹F (CDCl₃, PhCF₃) : -76,8(m, F₁) ; -91,3(m, F₂)

(³J_{F1F2}=10Hz)



10. Fluoro-2 diméthyl-3,3 cyclohexanone.

Préparation : réf. 5, mais 1h à 0°C

Eb₁₀ : 80°C/10. n_D²⁰ = 1,4482. IR : 1730cm⁻¹

RMN ¹H : 0,90(s,3H) ; 1,15(s,3H) ; 1,75(m,4H) ; 2,40(m,2H) ; 4,65(d,H) ; (²J_{HF}=49Hz)

RMN ¹⁹F : -140,4(d,F) (²J_{HF}=49Hz)

(Received in France 27 December 1985)