

NOUVELLE METHODE DE FLUORATION DES GROUPEMENTS CARBONYLES UTILISANT L'HEXAFLUORURE DE MOLYBDENE

F. MATHEY et J. BENSAM

Institut National de Recherche Chimique Appliquee 91, Vert-le-Petit, France

(Received in France 21 April 1971; Received in the UK for publication 27 April 1971)

Abstract—In methylene chloride solution with BF_3 as catalyst, molybdenum hexafluoride is an efficient reagent for the transformation of carbonyl compounds into gem-difluoro compounds. The reaction is carried out at room temperature and atmospheric pressure in a glass apparatus. In this fact lies the synthetic usefulness of the method for laboratory's purposes.

ON SAIT l'intérêt qui s'attache au tétrafluorure de soufre comme fluorant sélectif des groupements carbonyles, carboxyles et hydroxyles.¹⁻³

Cependant, l'utilisation de ce réactif suppose un certain nombre de précautions, car il est environ deux fois plus toxique que le phosgène et nécessite l'emploi d'un matériel spécial, résistant à la corrosion et à la pression, à des températures comprises entre 100 et 200°.

Pour obvier au moins partiellement à ces inconvénients, on a employé le phényl-trifluorure de soufre.⁴ Il est toutefois encore nécessaire d'opérer à des températures de l'ordre de 100°.

On peut également signaler l'utilisation de SeF_4 ,⁵ COF_2 ,⁶ et BrF_3 ,⁷ dans quelques cas particuliers, mais ces réactifs ne présentent pas d'avantages comparés au tétrafluorure de soufre.

Nous avons donc cherché à mettre au point un procédé de fluoration des groupements carbonyles qui évite l'emploi de composés fortement toxiques et ne nécessite, ni températures, ni pressions élevées.

On connaît l'analogie de comportement chimique qui existe entre le soufre d'une part et le molybdène ou le tungstène d'autre part dans le degré d'oxydation + 6. En outre, on sait que la raison qui interdit l'emploi de SF_6 comme agent de fluoration à la place de SF_4 réside dans le fait que le soufre y est présent dans son degré de coordination maximum. On est donc tout naturellement amené à considérer l'emploi possible des hexafluorures de molybdène et de tungstène, pour lesquels le degré maximum de coordination de l'atome métallique n'est pas atteint.

Pour fixer l'étendue du champ des applications éventuelles de ces réactifs il est nécessaire de rappeler les données thermodynamiques suivantes.*

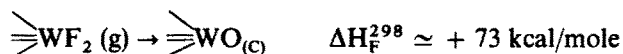
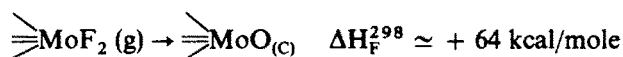
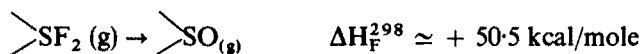
* Nous avons utilisé les valeurs des enthalpies de formation des oxydes de soufre, molybdène et tungstène relevées dans: "Handbook of chemistry and physics", 48 ème édition.

Nous avons, en outre, employé les données suivantes pour les fluorures:

$$\Delta H_{\text{F}}^{298}(\text{SF}_4)_{\text{g}} = - 171.7 \pm 2.5 \text{ kcal/mole}^8$$

$$\Delta H_{\text{F}}^{298}(\text{MoF}_6)_{\text{g}} = - 372.3 \pm 0.2 \text{ kcal/mole}^9$$

$$\Delta H_{\text{F}}^{298}(\text{WF}_6)_{\text{g}} = - 416 \text{ kcal/mole}^{10}$$



On voit donc que l'hexafluorure de molybdène sera a priori d'un emploi plus intéressant que l'hexafluorure de tungstène. Ce que nous avons d'ailleurs vérifié expérimentalement.

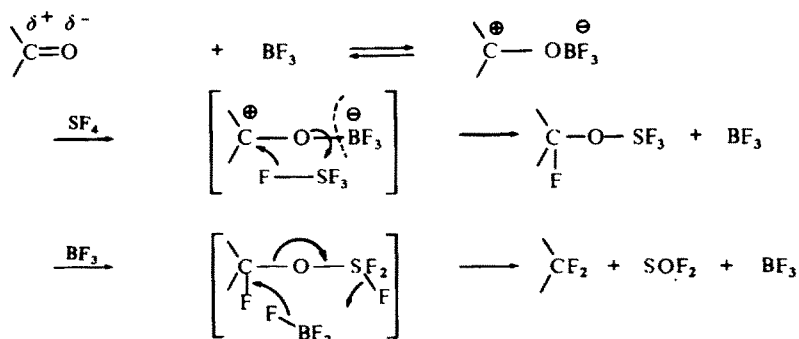
D'autre part, au moins dans des conditions expérimentales modérées, seules les réactions les plus faciles avec le tétrafluorure de soufre seront potentiellement transposables avec l'hexafluorure de molybdène, c'est-à-dire les réactions de fluoration des aldéhydes et des cétones. C'est ce que nous avons également vérifié expérimentalement.

Dans un premier stade, nous avons constaté qu'il était nécessaire de diluer l'hexafluorure de molybdène liquide (Eb 35°) pour éviter la carbonisation des produits organiques. Le solvant inerte le plus commode est le chlorure de méthylène. Convenablement dilué dans ce dernier, l'hexafluorure de molybdène ne permet toutefois toujours pas la transformation des dérivés carbonylés en composés gem-difluorés.

Or, on sait que les réactions de SF₄ avec les composés carbonylés sont considérablement favorisées par la présence d'un acide de LEWIS comme HF ou mieux BF₃. Le mécanisme de l'action du trifluorure de bore n'est d'ailleurs pas totalement élucidé. Il y a a priori deux possibilités.

(a) BF₃ donne un complexe avec le composé carbonylé, lequel réagirait avec SF₄.

Hasek *et al.* proposent le mécanisme suivant :



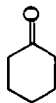
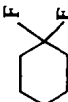

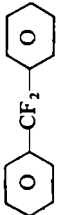
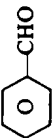



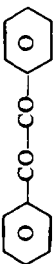









On notera que, dans cette hypothèse, le mécanisme de la catalyse ne dépend pas directement de la nature de l'agent fluorant.

(b) BF₃ donne un complexe au moins partiellement ionique avec SF₄ de formule SF₃⁺ BF₄⁻, complexe qui a été décrit.¹¹⁻¹³ Ce complexe attaquerait la double liaison

polarisée: $\text{>C}^{\delta+} = \text{O}^{\delta-}$ pour donner $\left[\begin{array}{c} \text{>C} - \text{O} - \text{SF}_3 \\ | \\ \text{F} \end{array} \right] + \text{BF}_3$ puis $\text{>CF}_2 + \text{SOF}_2$.

Même en retenant la seconde hypothèse, il était tentant d'utiliser le trifluorure de

TABLEAU I

Produit de départ	Produit obtenu	Rendement*	Propriétés physiques observées	Propriétés physiques de la littérature	Méthode de synthèse
		53%	Eb. 96,5-97,5°C $n_D^{25} = 1.3882$	Eb. 97-98°C $n_D^{25} = 1.3890$	A
		55%	Eb. 67-68°C $n_D^{25} = 1.5410$	$n_D^{25} = 1.5390$	B
		41%	Eb. 69-70°C $n_D^{25} = 1.4562$	Eb. 133,5°C $n_D^{25} = 1.4577$	B
		38%	Eb. 55°C $n_D^{25} = 1.3920$	Eb. 128-129°C	B
		35%	F. 123°C	F. 122-123°C	B
		30%	Eb. 69-70°C $n_D^{25} = 1.4381$	Eb. 90°C $n_D^{25} = 1.4378$	B
		20%	Eb. 119-120°C $n_D^{25} = 1.3730$	Eb. 120°C $n_D^{25} = 1.3710$	B
		17%	Eb. 66°C $n_D^{25} = 1.3798$	Eb. 70-72°C $n_D^{25} = 1.3798$	B
		35%	Eb. 56°C $n_D^{25} = 1.3690$	Ce produit n'est pas décrit. Analyses: C H F % théoriques 61-77 10-30 27-91 trouvés 61-82 10-39 27-90	

* Les rendements sont calculés sans tenir compte du composé carbonyle éventuellement récupéré.
Tous les composés fluorés obtenus ont donné des résultats analytiques corrects.

bore comme catalyseur. En effet, on sait que MoF_6 est un acide de Lewis beaucoup plus faible que BF_3 .¹⁴

On peut également noter que le complexe $\text{MoF}_6 \cdot \text{SF}_4$ n'est pas stable à une température supérieure à -40°C , contrairement à $\text{BF}_3 \cdot \text{SF}_4$ qui ne se dissocie qu'à partir de 100° .¹³

Il était donc logique de supposer que MoF_6 pourrait lui aussi donner un complexe ionisé avec BF_3 , dont la formule serait notée



et qui permettrait l'attaque de la fonction carbonyle.

Effectivement, nous avons constaté expérimentalement que dès que l'on ajoutait des traces de BF_3 à l'hexafluorure de molybdène, la réaction attendue se produisait et fournissait les produits gem-difluorés avec de bons rendements.

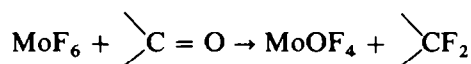
Nous avons d'ailleurs constaté que lorsqu'on faisait brûler du molybdène dans un courant de fluor, l'hexafluorure de molybdène obtenu était actif lorsque le tube de combustion était en verre Pyrex et inactif si ce même tube était en quartz, la différence provenant sans doute de la production, à température élevée, d'une certaine quantité de BF_3 à partir des borates contenus dans le verre Pyrex.

Le tableau ci-contre réunit les résultats observés.

Les détails expérimentaux suivants méritent d'être notés :

(a) Il suffit d'employer une mole d'hexafluorure de molybdène pour une mole de composé monocarbonylé.

Un excès d'hexafluorure de molybdène est plutôt néfaste pour le rendement. On peut donc schématiser la réaction comme suit :



(b) La réaction est rapide. Elle s'effectue à température ordinaire ou même au-dessous et on a constaté qu'une attente trop prolongée provoquait une diminution du rendement.

La durée maximum d'une réaction portant sur 0.2 mole de composé carbonylé est de l'ordre de 3 h.

(c) La réaction avec les acides ou les chlorures d'acides ne fournit pas dans les conditions employées de dérivé trifluorométhylé; on observe simplement un échange partiel de l'hydroxyle ou du chlore par un atome de fluor.

(d) La réaction ne fournit aucun produit secondaire; il est généralement possible de récupérer une partie du produit non transformé.

On constate donc que l'emploi de l'hexafluorure de molybdène présente un certain nombre d'avantages expérimentaux par comparaison à l'emploi de SF_4 , les principaux étant l'utilisation d'un réactif liquide, la rapidité et la sélectivité de la réaction, l'absence de tout chauffage et l'utilisation d'un matériel en verre.

PARTIE EXPERIMENTALE

Méthode A. Elle s'applique à tous les produits gem-difluorés insensibles à l'hydrolyse.

Difluoro-1.1-cyclohexane. Dans un ballon de 500 ml muni d'un agitateur, d'une entrée de gaz, d'un

réfrigérant et d'une ampoule de coulée, on introduit 200 ml de CH_2Cl_2 fraîchement distillé sur P_2O_5 et 14 ml de MoF_6 , soit environ 35.6 g (0.169 mole). La solution initialement bleue, puis verte, finit par virer au jaune brun. On refroidit le mélange à 0 C et on fait passer pendant 5 minutes un léger courant de BF_3 gazeux puis, entre -15° et -10° , on verse goutte à goutte 16.6 g (0.17 mole) de cyclohexanone distillée, diluée dans 90 ml de CH_2Cl_2 . La solution devient rouge foncé. On laisse revenir lentement à température ambiante et on agite pendant 3 h. Le mélange est alors traité à l'eau; la couche organique est lavée à l'eau, séchée sur Na_2SO_4 ; on chasse le chlorure de méthylène par distillation sous pression réduite, puis on fractionne soigneusement le résidu.

On obtient 10.7 g de difluoro-1.1-cyclohexane, ce qui correspond à un rendement de 53%.

$$\text{Eb } 96.5 - 97.5^\circ \quad n_D^{25} = 1.3882$$

Méthode B. Elle peut être avantageusement employée dans tous les cas où les produits gem-difluorés obtenus sont hydrolysables.

Difluorodiphénylméthane. On procède comme dans la méthode A avec 31 g (0.17 mole) de benzophénone recristallisée dans l'éther de pétrole. Le difluorodiphénylméthane étant très sensible à l'hydrolyse, tout traitement à l'eau est proscrit. La solution obtenue en fin de réaction est agitée pendant 15 minutes avec du fluorure de sodium anhydre puis avec de l'alumine. On évapore le chlorure de méthylène sous vide et on distille le résidu également sous vide. On obtient 19 g de difluorodiphénylméthane.

REFERENCES

- ¹ W. R. Hasek, W. C. Smith et V. A. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 543 (1960)
- ² W. C. Smith, *Ang. Chem., Int. Ed. Engl.* **1**, 467 (1962)
- ³ P. G. Martin et F. Kagan, *J. Org. Chem.* **27**, 3164 (1962)
- ⁴ W. A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3058 (1962)
- ⁵ P. W. Kent et K. R. Wood, Brevet Brit. 1.136.075, *Chem. Abstr.* **70**, P 88124 x (1969)
- ⁶ F. S. Fawcett, C. W. Tullock et D. D. Coffman, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4275 (1962)
- ⁷ T. E. Stevens, *J. Org. Chem.* **26**, 1627 (1961)
- ⁸ M. Stacey, J. C. Tatlow et A. G. Sharpe, *Advances in fluorine chemistry*, tome 4, page 221. Butterworths, London (1965)
- ⁹ J. L. Settle, H. M. Feder et W. N. Hubbard, *J. Phys. Chem.* **65**, 1337 (1961)
- ¹⁰ A. P. Brady, O. E. Myers et J. K. Clauss, *Ibid.*, **64**, 591 (1960)
- ¹¹ N. Bartlett et P. L. Robinson, *Chem. Ind.* 1351 (1956)
- ¹² A. L. Opegard, W. C. Smith, E. L. Muettterties et V. A. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 3835 (1960)
- ¹³ N. Bartlett et P. L. Robinson, *J. Chem. Soc.* 3417 (1961)
- ¹⁴ A. F. Clifford et H. C. Beachell, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **5**, 57 (1957)