

Activation électrochimique du magnésium. Application à la synthèse de *gem*-difluoroalcènes par une réaction de Wittig électrochimique

Philippe Jubault, Christian Feasson*, Noël Collignon

Laboratoire des composés organophosphorés, IRCOF-INSA de Rouen,
place E-Blondel, BP 08, 76131 Mont-Saint-Aignan Cedex, France

(reçu le 7 avril 1995, accepté le 4 juillet 1995)

Summary – Magnesium activation by electrochemistry. Application to the synthesis of *gem*-difluoroalkenes by an electrochemical Wittig reaction. The electrochemical reduction of bromodifluoromethyl tris-(dimethylamino)phosphonium tetrafluoroborate between a carbon felt cathode and a sacrificial magnesium anode in DMF led to difluoromethylene tris-(dimethylamino)phosphorane, which was reacted with aromatic or aliphatic aldehydes to give *gem*-difluoroalkenes in good yield. During these electrolysis, an electrochemical activation of the magnesium anode occurred. This phenomenon significantly reduced the electrolysis time, owing to direct chemical reduction of the phosphonium salt at the surface of activated magnesium rod.

electrosynthesis / Wittig reaction / *gem*-difluoroalkene / magnesium electrochemical activation process / electro-generated phosphonium ylide

Introduction

De nombreuses molécules comportant le motif difluorométhylène dans leur structure sont utilisées pour leurs propriétés thérapeutiques [1]. Les *gem*-difluoroalcènes représentent une classes d'intermédiaires fluorés particulièrement réactifs [2], précurseurs potentiels du groupe difluorométhylène. Au cours des trois dernières décades, de nombreuses synthèses de ces composés ont été publiées; elles font généralement appel à la réaction de Wittig entre un ylure difluoré et un aldéhyde ou une cétone.

En 1965, Fuqua *et al* utilisent les premiers le difluorométhylènetriphénylphosphorane, préparé *in situ* à partir de la triphénylphosphine et du chlorodifluoroacétate de sodium, pour l'oléfination d'aldéhydes [3]. Plus récemment, Burton *et al* ont amélioré l'efficacité de la méthode en remplaçant la triphénylphosphine par la tris(diméthylamino)phosphine [4] et en générant l'ylure fluoré soit au moyen d'un excès de phosphine soit en utilisant un métal du groupe XII [5]. Une stratégie reposant sur la réaction du chlorodifluorométhane avec des alkylidènetriphénylphosphoranes non stabilisés, a également été proposée [6]. Enfin d'autres méthodes utilisant notamment l'oxyde de (difluorométhyl)diphénylphosphine [7] ou un 2,2-difluoroalcénylborane intermédiaire [8], ont aussi permis d'accéder aux alcènes difluorés.

Bien que l'électrosynthèse se soit développée de manière spectaculaire au cours de ces dernières années

[9], l'étude de la réduction électrochimique des sels de phosphonium [10] et son application à la réaction de Wittig ont été peu développées depuis les premiers travaux de Shono [11] et Iversen [12]. Récemment, nous avons montré [13] que l'électrosynthèse pouvait constituer une voie élégante d'accès aux dichloroalcènes par une réaction de Wittig électrochimique réalisée directement dans la cellule d'électrolyse. Poursuivant notre étude sur la génération électrochimique d'ylures α,α -dihalogénés, nous proposons d'étendre cette méthode à l'électrosynthèse de *gem*-difluoroalcènes.

Le sel de phosphonium utilisé dans ce travail est le tétrafluoroborate de tris(diméthylamino) bromodifluorométhylphosphonium **1**, composé non hygroscopique, dont la synthèse est aisée [4] (fig 1).

Résultats et discussion

Le sel de phosphonium **1** présente en polarographie sur gouttes de mercure une seule vague de réduction quel que soit le milieu utilisé.

L'ensemble des résultats polarographiques et coulométriques montre que l'étape initiale de la réduction du sel de phosphonium **1** est biélectronique et conduit à l'ylure **2** (fig 2).

En milieu protique (méthanol - Bu₄NBF₄ 0,1 mol. L⁻¹), les coulométries, sur nappe agitée de mercure, réalisées à potentiel contrôlé sur le palier de la vague de réduction mettent en jeu pratiquement deux faraday

* Correspondance et tirés à part

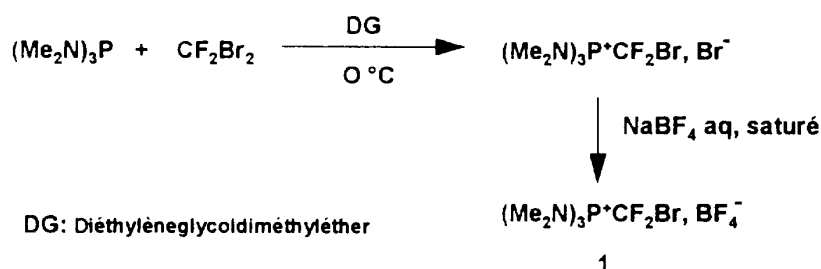


Fig 1

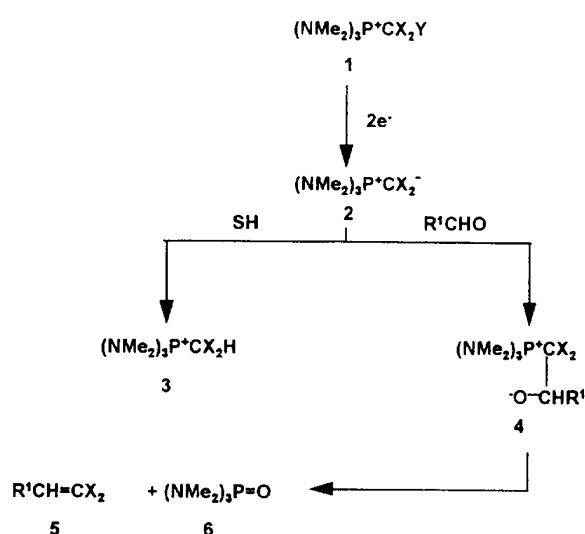


Fig 2 a. synthèse de dichloroalcènes [13] X = Y = Cl;
b. synthèse de difluoroalcènes X = F; Y = Br

par mole de **1**; l'ylure **2** formé subit une protonation totale conduisant au sel de phosphonium **3**. Par contre, en milieu aprotique (*N,N*-diméthylformamide), la quantité d'électricité mise en jeu au cours des coulom  tries est inférieure à deux faraday par mole de **1**. En effet, l'ylure **2** formé est partiellement proton   en sel de phosphonium **3** par l'eau résiduelle présente dans le milieu. Une partie du sel de phosphonium **1** est transformée en oxyde de tris(diméthylamino)phosphine **6** identifié par RMN du ^{31}P . Cet oxyde **6** n'est pas réductible dans le milieu. Ce phénomène de protonation partielle a d  j été décrit dans le cas de l'électroréduction de phosphonates α -polyhalogénés par Devaud *et al* [14].

En travaillant dans un solvant aprotique anhydre, l'ylure **2** formé peut être condensé sur un dérivé carbonylé et conduire selon une réaction de Wittig à l'alcène difluoré **5** par l'intermédiaire de la b  ta  ne **4** (fig 2).

Dans le cas de l'électrosynthèse de *gem*-dichloroalcènes [13] (fig 2a), la méthode retenue était une électrolyse réalisée dans une cellule à compartiments séparés, à intensité imposée, entre une cathode de feutre de graphite et une anode inerte de platine.

Electrosynthèse en compartiments séparés

La transposition des conditions expérimentales de l'électrosynthèse des *gem*-dichloroalcènes (fig 2a)    celle

du β,β -difluorostyrène **5** (X = F, R¹ = C₆H₅), dans le *N,N*-diméthylformamide (DMF), nous a conduits aux résultats rassemblés dans le tableau I.

Tableau I. Résultats de l'électrosynthèse du β,β -difluorostyrène **5** au cours d'une électrolyse dans une cellule à compartiments séparés entre une cathode de feutre de graphite et une anode de platine, à intensité imposée. *I* = 150 mA. Milieu : DMF- Bu₄NBF₄ (0,1 mol.L⁻¹). [1] = 0,3 mol.L⁻¹. [1]/[benzaldéhyde] = 0,8.

5 (%) [*]	3 (%) [*]	n(F.mol ⁻¹)
15	85	2,1

^{*} pourcentage des espèces difluorées dans le milieu réactionnel en fin d'électrolyse déterminé par RMN ^{19}F (  talon interne : 2-fluoropyridine)

On constate que la quantité de β,β -difluorostyrène **5** formée est faible et que la réaction principale est la protonation de l'ylure **2** conduisant au sel de phosphonium **3**.

Depuis une dizaine d'années, l'électrolyse à intensité imposée utilisant une anode métallique sacrificielle a été développée simultanément par Silvestri [15] et Périchon *et al* [16, 17]. Cette technique permet de générer des cations métalliques qui peuvent, d'une part limiter la dégradation du sel de phosphonium **1**, peu stable en milieu basique, en complexant les ions hydroxyde formés lors de la protonation de l'ylure **2** par l'eau résiduelle, et d'autre part stabiliser cet ylure ainsi que la b  ta  ne **4** résultant de sa réaction avec l'aldéhyde. Cependant, lorsque nous l'avions appliquée à l'électrosynthèse de dichloroalcènes [13], cette technique s'était révélée moins efficace que la méthode traditionnelle.

Devant les résultats décevants obtenus en série difluoroalcènes avec une anode inerte de platine (tableau I), nous avons repris la technique à anode soluble afin d'essayer de limiter la protonation de l'ylure **2**.

Electrosynthèse utilisant la technique à anode soluble

Les anodes sacrificielles utilisées sont des barreaux d'aluminium ou de magnésium, les conditions et les résultats des électrolyses sont rassemblés dans le tableau II.

Les résultats obtenus montrent que les anodes sacrificielles d'aluminium et de magnésium ont des comportements très différents.

Dans le cas d'une anode sacrificielle d'aluminium, on constate que la durée d'électrolyse est proche de la

Tableau II. Electrosynthèse de $\text{PhCH}=\text{CF}_2$ au cours des électrolyses à intensité imposée dans une cellule à compartiment unique munie d'une anode sacrificielle. Milieu : DMF / Bu_4NBF_4 (0,02 mol.L⁻¹). $I = 150$ mA. Cellule thermostatée à 14°C. $[1] = 0,37$ mol.L⁻¹. $[1]/[\text{PhCHO}] = 0,81$. Durée théorique d'électrolyse : 4 h 40.

Anode	3 (%) ^a	4 (%) ^a	5 (%) ^a	Durée ^b
Al	15	69	7	4 h 50
Mg	20	15	40	1 h 50

a : pourcentage molaire des espèces difluorées **3**, **4** et **5** présentes dans le milieu réactionnel en fin d'électrolyse, déterminé par RMN ¹⁹F (étalon interne : 2-fluoropyridine)

b : durée de l'électrolyse arrêtée lorsque le sel de phosphonium **1** a entièrement disparu (déterminé par RMN ¹⁹F).

valeur théorique attendue, correspondant à une réduction électrochimique mettant en jeu deux faraday par mole de sel de phosphonium **1**. On constate également la faible proportion d'alcène difluoré **5** formé bien que l'on obtienne beaucoup moins de sel de phosphonium **3** que dans le cas d'une électrolyse réalisée dans une cellule à compartiments séparés (tableau I). Par contre, la bétaine **4**, fortement stabilisée par les ions aluminium dans ces conditions expérimentales, constitue le produit principal de l'électrosynthèse.

Dans le milieu réactionnel, la bétaine **4** (dont l'un des conformères est représenté fig 3) présente en RMN ³¹P{¹H}(DMF)[$\delta = 45,0$ ppm] un doublet de doublets ($^2J_{\text{PF}_1} = 96,6$ Hz et $^2J_{\text{PF}_2} = 101,7$ Hz), résultant du couplage de l'atome de phosphore avec les deux atomes de fluor non équivalents. En RMN ¹⁹F (DMF), on observe deux signaux : l'un (F_1) à $-94,8$ ppm sous la forme d'un doublet de doublets ($^2J_{F_1F_2} = 300$ Hz et $^2J_{\text{PF}_1} = 97$ Hz) et l'autre (F_2) à $-108,7$ ppm sous la forme d'un doublet de doublets de doublets ($^2J_{F_1F_2} = 300$ Hz, $^2J_{\text{PF}_2} = 103$ Hz et $^3J_{\text{HF}_2} = 26$ Hz). Ces résultats confirment la non-équivalence des deux atomes de fluor qui se traduit en particulier par des couplages différents avec l'atome de phosphore ainsi qu'avec le proton porté par le carbone β . À ce propos, Lambert *et al* [18], dans le cas de cyclobutanes difluorés, observent que l'amplitude des constantes de couplages $^3J_{\text{FH}}$ varie selon une relation similaire à celle de Karplus pour les constantes de couplage $^3J_{\text{HH}}$.

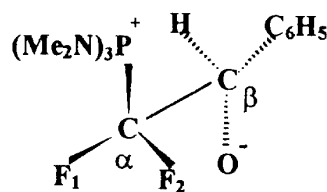


Fig 3

Toutes les tentatives réalisées en vue d'isoler la bétaine **4** ou son complexe avec l'aluminium ont échoué. En particulier, lorsque l'on essaie d'éliminer les sels

d'aluminium par précipitation, on peut mettre en évidence par RMN ³¹P et ¹⁹F la formation d'un composé qui ne présente pas de couplage phosphore-fluor, ce qui suggère l'absence d'une liaison P-C et la formation d'une liaison P-O (voir chapitre suivant).

En résumé, dans le cas d'une anode d'aluminium, la bétaine **4** résultant de l'addition de l'ylure **2** sur le benzaldéhyde est très stable et se décompose difficilement en alcène difluoré **5**. Cette forte stabilisation de **4** semble résulter de sa complexation avec des cations Al³⁺ générés par l'oxydation de l'anode.

Lorsque l'on remplace l'anode d'aluminium par une anode de magnésium, on constate (tableau II) que la proportion d'alcène difluoré **5** est nettement supérieure (40%) à celle obtenue lors des électrosynthèses précédentes, que la proportion de bétaine **4** (15%), dont les caractéristiques sont très voisines de celles décrites ci-dessus, est en nette régression par rapport au cas de l'aluminium et enfin que la formation de l'ylure protoné reste limitée (20%).

Le résultat le plus remarquable obtenu au cours de cette électrolyse est sa faible durée. En effet, au bout de 1 h 50, le sel de phosphonium **1** a entièrement disparu. Devant ces résultats encourageants, nous avons essayé d'optimiser les conditions de l'électrosynthèse du β,β -difluorostyrène **5** au moyen d'une anode soluble de magnésium.

Electrosynthèse avec une anode sacrificielle de magnésium

Les électrolyses sont réalisées dans une cellule à compartiment unique, entre une cathode de feutre de graphite et une anode de magnésium. Le milieu utilisé est une solution 0,02 molaire de Bu_4NBF_4 dans le DMF (35 mL). La concentration en sel de phosphonium **1** est de 0,37 mol.L⁻¹. L'aldéhyde choisi comme modèle est le benzaldéhyde.

Les deux réactions électrochimiques initiales peuvent être représentées selon le schéma décrit figure 4.

Ces réactions apparaissent soit en imposant l'intensité entre les deux électrodes ($I = 150$ mA), soit en court-circuitant directement les deux électrodes; dans ce cas, on observe un phénomène de pile, l'intensité initiale étant de 60 mA et décroissant lentement. Dans les deux cas, l'analyse du milieu réactionnel par RMN du ¹⁹F et du ³¹P montre que la disparition complète du sel de phosphonium **1** est obtenue en un temps plus court que la durée théorique attendue (durée théorique = 4 h 40 pour la charge utilisée en **1** de 13 mmol; 3 h 30 pour le court-circuit; 1 h 50 dans le cas où $I = 150$ mA). La quantité d'électricité mise en jeu (0,89 F.mol⁻¹ pour le court-circuit; 0,79 F.mol⁻¹ pour $I = 150$ mA) est donc nettement inférieure à deux faraday par mole, alors que la réduction de **1** a été totale. En effet, les produits issus de cette réduction ont été identifiés : Il s'agit de l'alcène difluoré **5**, du sel de phosphonium **3** et de deux produits **7** et **8** issus tous les deux de la transformation de la bétaine **4**, par complexation (voie c) ou protonation de l'intermédiaire **4'** (fig 5).

La structure des composés **7** et **8** est déduite de l'étude des spectres de RMN du ³¹P et du ¹⁹F. Dans les

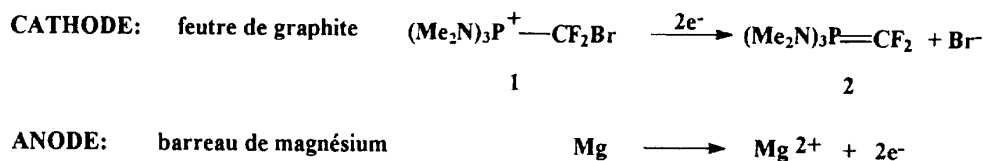


Fig 4

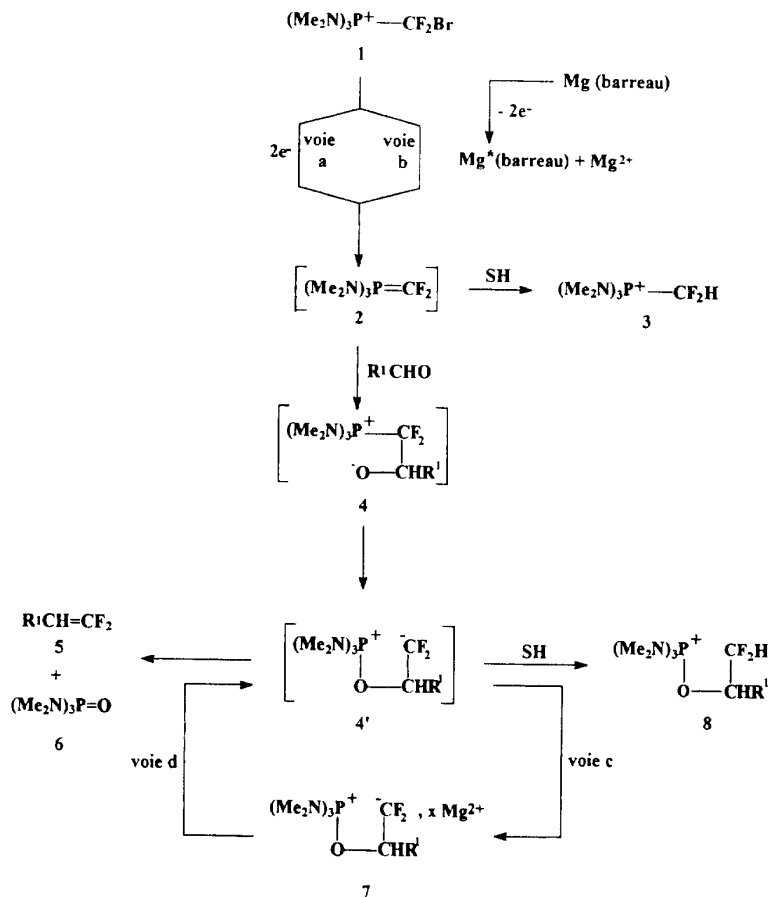


Fig 5 Mg* représente des sites de magnésium activés

deux cas, il y a eu coupure de la liaison P-C et formation de la liaison P-O.

En effet, dans le cas du composé **8**, le spectre de RMN $^{31}\text{P}\{\text{^1H}\}$ (DMF) se présente sous la forme d'un singulet ($\delta = 34,5$ ppm) alors que le spectre de RMN ^{19}F (DMF) montre deux signaux séparés dont l'un F_1 ($\delta = -128,1$ ppm) est un doublet de doublets ($^2J_{\text{F}_1\text{F}_2} = 283$ Hz et $^2J_{\text{F}_1\text{H}} = 54$ Hz) et l'autre F_2 ($\delta = -130,9$ ppm) est un doublet de doublets de doublets ($^2J_{\text{F}_2\text{F}_1} = 283$ Hz, $^2J_{\text{F}_2\text{H}} = 54$ Hz et $^3J_{\text{F}_2\text{H}} = 13$ Hz).

En ce qui concerne le composé **7**, le spectre de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{DMF})$ se présente sous la forme d'un singulet ($\delta = 33,7$ ppm) alors que le spectre de RMN $^{19}\text{F}(\text{DMF})$ montre deux signaux séparés dont l'un F_1 ($\delta = -57,3$ ppm) est un doublet de doublets ($^2J_{\text{F}_1\text{F}_2} = 170$ Hz et $^3J_{\text{F}_1\text{H}} = 11,5$ Hz) et l'autre F_2 ($\delta = -58,7$ ppm) est un doublet ($^2J_{\text{F}_2\text{F}_1} = 170$ Hz).

Une structure, résultant de la formation de la liaison P-O et de la coupure de la liaison P-C d'une bétaine, a déjà été proposée par Van Tilborg *et al* [19] dans le cas de l'électrosynthèse de dichloroalcènes par une réaction de Wittig-Horner électrochimique. De plus, Bestmann [20] a proposé des intermédiaires de ce type pour expliquer le mécanisme de la réaction de Wittig, dans le cas où le carbone en α du phosphore porte des substituants fortement attracteurs.

Le composé **7** n'étant pas isolable, il ne nous a pas été possible de déterminer sa stoechiométrie.

Lorsqu'on poursuit l'électrolyse après disparition complète de **1**, soit à intensité imposée ($I = 150$ mA) soit par court-circuit (l'intensité de court-circuit étant alors de quelques mA), on observe une transformation progressive du composé **7** en alcène difluoré **5** et en produit **8** (Fig 5, voie d). Cette transformation est provoquée par la réduction du milieu.

Remarquons que Périchon *et al* [21] ont mis en évidence, lors d'électrolyses avec une anode de magnésium et le DMF comme solvant, une surconsommation de magnésium (perte de masse de l'anode supérieure à celle correspondant à une oxydation biélectronique) dépendant principalement de la température et de la densité de courant. Ces auteurs ont montré que cette surconsommation de magnésium entraîne une réduction chimique du DMF, et ont proposé un mécanisme possible [21]. Notons cependant que les intermédiaires proposés dans ce mécanisme n'ont pu être analysés.

Nous avons donc mis en évidence deux voies de réduction du sel de phosphonium **1** :

- d'une part à la cathode par un processus de réduction électrochimique biélectronique (voie a)
- d'autre part sur l'anode de magnésium activée électrochimiquement (voie b).

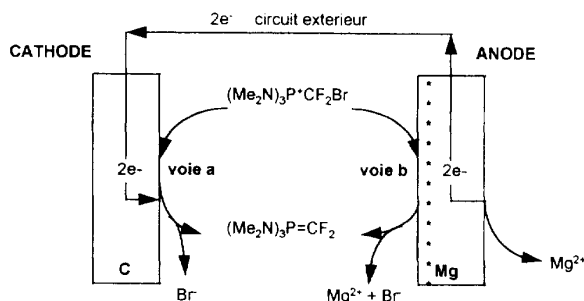


Fig 6

L'oxydation anodique du barreau de magnésium produit des ions Mg^{2+} dans la solution et libère à la surface de celui-ci des sites actifs de magnésium notés Mg^* . Au cours de cette activation, le barreau de magnésium prend un éclat métallique intense. Selon la voie a, la réduction cathodique du sel de phosphonium **1** conduit directement à l'ylure **2**. Simultanément, le magnésium activé, généré à la surface du barreau de l'anode, réduit par voie chimique (voie b) le sel de phosphonium **1** produisant aussi de l'ylure **2** et réactivant au fur et à mesure le barreau de magnésium. Cette réduction a lieu malgré le potentiel pris par l'anode.

Ce phénomène explique la rapidité de l'électrosynthèse et le fait que le nombre de faradays mis en jeu par mole de sel de phosphonium **1** est très inférieur à deux. De plus, c'est dans ces conditions que la quantité de difluorostyrène **5** formé est la plus importante.

Ce mécanisme est confirmé en réalisant une activation électrochimique limitée du magnésium obtenue par une électrolyse du milieu réactionnel à intensité imposée ($I = 150$ mA) pendant une brève durée correspondant au passage de 200 coulomb. L'évolution du milieu réactionnel, le circuit étant alors ouvert ($I = 0$) et les deux électrodes restant immergées, est la même que celle décrite précédemment (fig 5), le sel de phosphonium **1** ayant entièrement disparu au bout de 5 h ; dans ces conditions ($I = 0$), le produit **7** ne subit aucune transformation ultérieure, il n'est donc pas réduit chimiquement par le magnésium activé. L'évolution du milieu réactionnel n'a pas lieu si l'électrode de magnésium est

retirée de la solution après le passage initial des 200 coulomb. De plus, si on bloque l'activation par exposition du barreau de magnésium à l'air, la réimmersion de celui dans le milieu réactionnel ne produit aucune évolution.

D'autre part, des essais de réaction par du magnésium non activé électrochimiquement (barreau ou copeaux de magnésium ayant subi un décapage chimique) n'ont donné que des évolutions extrêmement lentes et très limitées du sel de phosphonium **1**.

Application du procédé à l'oléfination de divers aldéhydes

Les conditions retenues pour l'électrosynthèse sont les suivantes :

Milieu : DMF - Bu_4NBF_4 ($0,02 \text{ mol.L}^{-1}$) volume réactionnel : 35 mL

Mode : intensiostatique, intensité de 150 mA

Stoechiométrie : 1 équiv. de sel **1** pour 1,2 équiv. d'aldéhyde. $[1] = 0,37 \text{ mol.L}^{-1}$

Cellule à compartiment unique

Cathode : feutre de graphite (surface géométrique $S = 25 \text{ cm}^2$)

Anode : barreau cylindrique de magnésium (diamètre : 1 cm), hauteur d'immersion : 3,5 cm

L'électrolyse est arrêtée après la disparition complète du sel de phosphonium **1** et de l'intermédiaire **7**. Dans ces conditions, on obtient un taux d'avancement de l'électrosynthèse r en **5** compris entre 60% et 65% (déterminé par RMN ^{19}F). Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau III.

Tableau III. Electrosynthèse des *gem*-difluoroalcènes $R^1HC = CF_2$, **5**.

Produit	R^1	rdt ^a (%)
5a	C_6H_5	52
5b	4-Cl- C_6H_4	47
5c	4- CH_3O - C_6H_4	50
5d	2- CH_3O - C_6H_4	52
5e	n - C_5H_{11}	51
5f	$(C_2H_5)_2CH$	48

(a) rendement en produit purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant : hexane/éther : 95/5).

Les rendements obtenus en *gem*-difluoroalcènes à partir d'aldéhydes aromatiques et aliphatiques par la voie électrochimique sont comparables à ceux obtenus en synthèse par une réaction de Wittig classique.

Conclusion

L'électrosynthèse de *gem*-difluoroalcènes, initiée par réduction du sel de phosphonium **1** entre une cathode de feutre de graphite et une anode de magnésium, nous a permis de mettre en évidence un phénomène particulier d'activation électrochimique du métal de l'anode, entraînant la formation de l'ylure **2** selon deux modes complémentaires de réduction du sel de phosphonium **1**. Ce phénomène d'activation électrochimique du magnésium permet l'électrosynthèse rapide de *gem*-difluoroalcènes avec de bons rendements à partir d'aldéhydes aromatiques et aliphatiques.

Des travaux sont actuellement en cours dans notre laboratoire sur l'utilisation du phénomène d'activation

électrochimie du magnésium dans d'autres électrosynthèses.

Partie expérimentale

Généralités

Les aldéhydes sont des échantillons commerciaux distillés avant utilisation.

Le sel de phosphonium **1** est synthétisé par réaction entre le dibromodifluorométhane et la tris(diméthylamino)-phosphine selon la méthode de Burton [4], il est conservé au dessiccateur sous vide. Le tétrafluoroborate de tétrabutylammonium est dissous dans le chloroforme et reprécipité à l'éther de pétrole avant séchage sous vide à 70°C. Le DMF (SDS) est séché et conservé sur tamis moléculaire 4 A et sa teneur en eau est déterminée avant utilisation par la méthode de Karl-Fisher électrochimique (Tacussel Aqua-processeur).

Les électrolyses préparatives sont réalisées sous argon à température ambiante. Le volume de la solution de travail est de 35 mL.

Les cathodes de feutre de graphite sont constituées de plaques (50 × 50 mm), d'épaisseur 5 mm et de surface spécifique 0,3 m².g⁻¹ (provenance Le Carbone Lorraine). Les anodes solubles sont des barreaux d'aluminium (Prolabo, diamètre 0,8 cm) ou de magnésium (Prolabo, diamètre 1 cm).

Les électrolyses à intensité imposée sont réalisées avec un générateur de courant Sodilec Auto 300 / 150. Dans le cas des électrolyses en compartiments séparés, le milieu réactionnel est le même dans les compartiments cathodique et anodique, la concentration en électrolyte-support (Bu₄NBF₄) est alors de 0,1 mol.L⁻¹; pour les électrolyses en compartiment unique, la concentration en électrolyte-support est de 0,02 mol.L⁻¹.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AC 200 opérant à 200 MHz pour le proton, à 81,01 MHz pour le phosphore et à 188,3 MHz pour le fluor; les déplacements chimiques δ du proton sont donnés en ppm par rapport à la référence interne (TMS), ceux du phosphore sont donnés par rapport à la référence externe (H₃PO₄ 85%) et ceux du fluor par rapport à la référence externe (CFCl₃). Les constantes de couplage J sont exprimées en Hertz. Les abréviations suivantes sont utilisées : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), dd (doublet de doublets), etc., m (multiplet).

Mode opératoire général des électrosynthèses des gem-difluoroalcènes **5**

Dans une cellule d'électrolyse à compartiment unique préalablement purgée à l'argon pendant 10 min, munie d'une cathode de feutre de graphite et d'une anode de magnésium (préalablement lavée à l'acide chlorhydrique dilué, rincée à l'eau et séchée), on introduit le sel de phosphonium **1** (4,95 g, 13 mmol, 1 équiv.) et l'aldéhyde (16 mmol, 1,2 équiv.) en solution dans du DMF (35 mL) contenant du Bu₄NBF₄ (0,02 mol.L⁻¹). On impose une intensité de 150 mA; l'électrolyse est arrêtée après la disparition complète de **1** et de l'intermédiaire **7** (déterminée par RMN ¹⁹F ou ³¹P). Le contenu de la cellule d'électrolyse est versé sur du THF (60 mL), hydrolysé par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 2 mol.L⁻¹ (70 mL), puis extrait à l'éther (3 × 50 mL). Les phases organiques sont lavées par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 2 mol.L⁻¹ (2 × 35 mL) puis séchées sur sulfate de magnésium.

Le produit brut est chromatographié sur une colonne de silice, éluant : hexane/éther : 95/5.

Produits

- *Tétrafluoroborate de tris(diméthylamino)bromodifluorométhylphosphonium **1***
rdt : 88%.

RMN ³¹P {¹H}(CDCl₃) : 37,7 (t, ²J_{PF} = 87).

RMN ¹H (CDCl₃) : 2,85 (d, ³J_{PH} = 10,3).

RMN ¹⁹F (CDCl₃) : -49,8 (d, 2F, ²J_{PF} = 87), -150,3 (s, 4F, BF₄).

- *(2,2-Difluorovinyl)benzène **5a***

RMN ¹H (CDCl₃) : 5,1 (dd, 1H, ³J_{HF(cis)} = 4, ³J_{HF(trans)} = 26), 7,3 (m, 5H).

RMN ¹⁹F (CDCl₃) : -83,7 (dd, 1F, ²J_{FF} = 32,2, couplage HF(cis) observable mais non résolu), -85,5 (dd, 1F, ²J_{FF} = 32,4, ³J_{HF(trans)} = 26).

- *4-chloro-1-(2,2-difluorovinyl)benzène **5b***

RMN ¹H (CDCl₃) : 5,1 (dd, 1H, ³J_{HF(cis)} = 3,5, ³J_{HF(trans)} = 25,5), 7,35 (d, 2H, ³J_{HH} = 8,7), 7,5 (d, 2H, ³J_{HH} = 8,8).

RMN ¹⁹F (CDCl₃) : -83 (dd, 1F, ²J_{FF} = 30,2, couplage HF(cis) observable mais non résolu), -84,5 (dd, 1F, ²J_{FF} = 30,2, ³J_{HF(trans)} = 25,5).

- *1-(2,2-Difluorovinyl)-4-méthoxybenzène **5c***

RMN ¹H (CDCl₃) : 3,85 (s, 3H), 5,05 (dd, 1H, ³J_{HF(cis)} = 3,6, ³J_{HF(trans)} = 26), 6,9 (d, 2H, J = 8,8), 7,5 (d, 2H, J = 8,8).

RMN ¹⁹F (CDCl₃) : -86 (dd, 1F, ²J_{FF} = 38, couplage HF(cis) observable mais non résolu), -87,8 (dd, 1F, ²J_{FF} = 38, ³J_{HF(trans)} = 26).

- *1-(2,2-Difluorovinyl)-3-méthoxybenzène **5d***

RMN ¹H (CDCl₃) : 3,9 (s, 3H), 5,8 (dd, 1H, ³J_{HF(cis)} = 4,85, ³J_{HF(trans)} = 26,5), 7,05 (m, 2H), 7,35 (m, 1H), 7,6 (m, 1H).

RMN ¹⁹F (CDCl₃) : -84,7 (dd, 1F, ²J_{FF} = 32,2, couplage HF(cis) observable mais non résolu), -85,2 (dd, 1F, ²J_{FF} = 32,2, ³J_{HF(trans)} = 26,5).

- *1,1-difluorohept-1-ène **5e***

RMN ¹H (CDCl₃) : 0,9 (t, J = 4, 3H), 1,2 (m, 6H), 2,1 (m, 2H), 4,15 (m, 1H).

RMN ¹⁹F (CDCl₃) : -91,6 (d, 1F, ²J_{FF} = 52,7, couplage HF(cis) observable mais non résolu), -94,4 (dd, ²J_{FF} = 52,7, ³J_{HF(trans)} = 25,8).

- *1,1-difluoro-3-éthylpent-1-ène **5f***

RMN ¹H (CDCl₃) : 1,0 (t, J = 5, 6H), 1,2-2,1 (m, 5H), 4,3 (m, 1H).

RMN ¹⁹F (CDCl₃) : -92,0 (d, 1F, ²J_{FF} = 52,7, couplage HF(cis) observable mais non résolu), -93,8 (dd, ²J_{FF} = 51,4, ³J_{HF(trans)} = 25,3).

Références

- 1 a) Welch JT, *Tetrahedron* (1987) 43, 3123
b) Filler R, Kobayashi Y, *Biomedical Aspects of Fluorine Chemistry* (1982) Ed, Kodansha : Tokyo
- 2 a) Casara PJ, Kenny MT, Jund KC, *Tetrahedron Lett* (1991) 32, 3823
b) Sham HL, Wideburg NE, Spanton SG, Kohlbrenner WE, Betebenner DA, Kempf DJ, Norbeck DW,

- Plattner JJ, Erickson JW, *J Chem Soc Chem Commun* (1991) 110
- c) Matsuda F, Matsumoto T, Ohsaki M, Terashima S, *Tetrahedron Lett* (1989), 30, 4259
- 3 a) Fuqua SA, Duncan WG, Silverstein RM, *J Org Chem* (1965) 30, 1027
- b) Fuqua SA, Duncan WG, Silverstein RM, *Tetrahedron Lett* (1964) 1461
- 4 a) Naae DG, Burton DJ, *J Fluorine Chem* (1971) 1, 123
- b) Naae DG, Burton DJ, *Synth Commun* (1973) 3, 197
- c) Naae DG, Kesling HS, Burton DJ, *Tetrahedron Lett* (1975) 3789
- d) Burton DJ, *J Fluorine Chem* (1983) 23, 339
- 5 a) Burton DJ, Kesling HS, Naae DG, *J Fluorine Chem* (1981) 18, 293
- b) Hayashi S, Nakai T, Ishikawa N, Burton DJ, Naae DG, Kesling HS, *Chem Lett* (1979) 983
- c) Burton DJ, Greenlimb PE, *J Fluorine Chem* (1973) 3, 447
- 6 Wheaton GA, Burton DJ, *J Org Chem* (1983) 48, 917
- 7 Edwards ML, Stemerick DM, Jarvi E, Matthews DP, McCarthy JR, *Tetrahedron Lett* (1990) 31, 5571
- 8 a) Ichikawa J, Sonoda T, Kobayashi H, *Tetrahedron Lett* (1989) 30, 6379
- b) Ichikawa J, Moriya T, Sonoda T, Kobayashi H, *Chem Lett* (1991) 961
- c) Ichikawa J, Minami T, Sonoda T, Kobayashi H, *Tetrahedron Lett* (1992) 33, 3779
- 9 Niyazymbetov ME, *Tetrahedron* (1993) 49, 9627
- 10 Santhanam KSV, *The Chemistry of Organophosphorus Compounds*, Hartley FR Ed, Wiley, New York 1994, Vol 3, p 303
- 11 Shono T, Mitani M, *J Am Chem Soc* (1968) 90, 2728
- 12 Iversen PE, Lund H, *Tetrahedron Lett* (1969) 3523
- 13 Jubault P, Feasson C, Collignon N, *Bull Soc Chim Fr* (1994) 131, 1001
- 14 a) Tue Bi B, Devaud M, *Tetrahedron Lett* (1987) 28, 3799
- b) Devaud M, Azzouzi F, Tue Bi B, *J Chem Res* (1991) (S) 120, (M) 1052
- 15 Silvestri G, Gambino S, Filardo G, Gullota A, *Angew Chem Int Ed Engl* (1984) 23, 979
- 16 Sock O, Troupel M, Périchon J, *Tetrahedron Lett* (1985) 26, 1509
- 17 Sock O, Troupel M, Périchon J, SNPE (1984) Brevet Fr n° 8409787 [*Chem Abstr* (1986) 104, 158203u]
- 18 Lambert JB, Roberts JD, *J Am Chem Soc* (1965) 87, 3891
- 19 Van Tilborg WJM, Smit CJ, *Recl Trav Chim Pays-Bas* (1980) 99, 202
- 20 Bestmann HJ, Roth K, Wilhelm E, Böhme R, Burzlaff H, *Angew Chem Int Ed Engl* (1979) 18, 876
- 21 Saboureaux C, Troupel M, Périchon J, *J Appl Electrochem* (1990) 20, 97