

CONDENSATION DES FLUOROALCENES AVEC LES YNAMINES.

J.C. Blazejewski, D. Cantacuzène, C. Wakselman⁺

C.E.R.C.O.A. - C.N.R.S. 2 rue Henri Dunant 94320 THIAIS

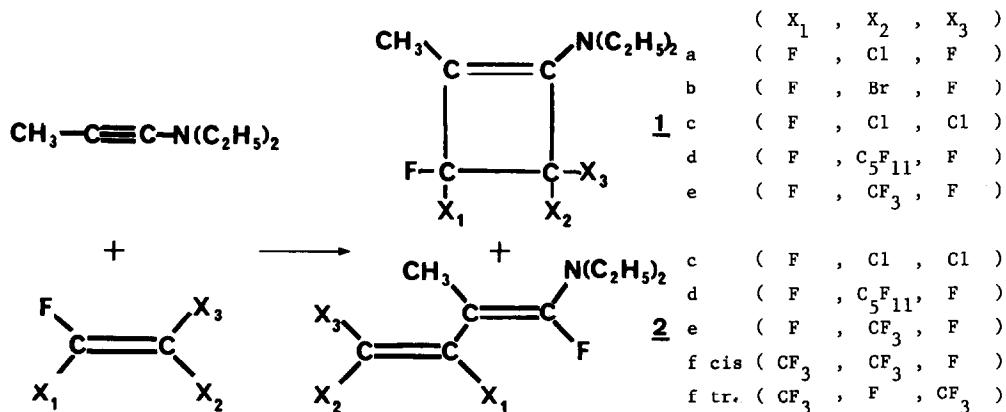
(Received in France 30 April 1974; received in UK for publication 6 May 1974)

Des réactions de cycloaddition de fluoroalcènes électrophiles avec des acétyléniques non activés sont décrites dans la littérature (1). Il a été montré que ces réactions mettent en jeu un intermédiaire diradicalaire, et nécessitent des températures élevées.

La condensation des fluoroalcènes et des énamines est plus facile, et procède probablement par un mécanisme ionique (2,3). Mais cette réaction échoue avec le perfluorobutène-2 et les halogénotrifluoroéthylènes dans des conditions modérées (4).

Nous montrons ici que la condensation des fluoroalcènes avec une ynamine est plus générale et conduit habituellement à des produits de cycloaddition 1 et à des composés linéaires 2 (schéma I).

SCHEMA I



Les condensations sont effectuées à température ordinaire dans un mélange de trichlorotri-fluoroéthane (Fréon 113) et de dioxane. Le temps de réaction est de l'ordre de un à deux jours. Les caractéristiques physicochimiques des nouveaux composés sont indiquées dans les tableaux I et II.

A partir du chlorotrifluoroéthylène et du bromotrifluoroéthylène, seuls sont obtenus les composés cyclobuténiques 1_a et 1_b. Au contraire le perfluorobutène-2 conduit uniquement aux α -fluoroénamines isomères 2_f cis et trans. Le perfluoropropène, le perfluoroheptène-1 et le dichlorodifluoroéthylène ont un comportement intermédiaire, puisqu'ils conduisent à un mélange des composés de type 1 et 2.

TABLEAU I
Caractéristiques physicochimiques des aminocyclobutènes 1.

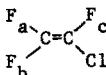
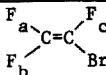
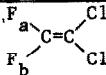
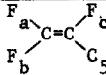
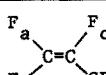
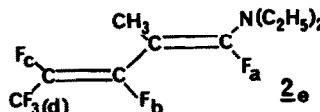
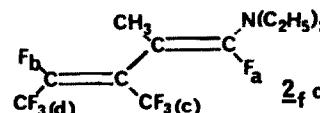
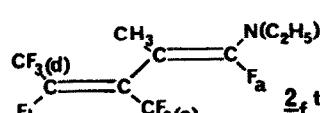
Oléfines de départ	PRODUITS					
		Rdt. %	Eb. °C/ mm Hg	I.R. cm ⁻¹ (CHCl ₃)	R.M.N. ¹⁹ F (5)	Masse (70 eV)
	1 _a	60	59/0,7	1692	$\phi_a = 107; \phi_b = 111; \phi_c = 108,5; J_{ab} = 194$ $J_{ac} = -30,3; J_{bc} = 26,0; J_{cCH_3} = 5,6$	M=227, 35% M-CH ₃ =212, 100% M-Cl=192, 56%
	1 _b	50	88/1,0	1687	$\phi_a = 97,7; \phi_b = 106,4; \phi_c = 103; J_{ab} = 190$ $J_{ac} = -27,0; J_{bc} = 22,5; J_{cCH_3} = 5,4$	M=271, 15% M-CH ₃ =256, 9% M-Br=192, 56%
	1 _c	20	90/0,4	1690	$\phi_a = \phi_b = 103$	M=243, 24% M-CH ₃ =228, 67% M-Cl=208, 100%
	1 _d	20	60/0,2	1680	$\phi_{CF_2} = 116; 121; 125; 128; \phi_{CF_3} = 82,5$ $\phi_a = \phi_b = 106; \phi_c = 165; J_{cCH_3} = 6,7$	M=461, 16% M-CH ₃ =446, 100% M-F=442, 12%
	1 _e	50	101/15	1683	$\phi_a = 109; \phi_b = 110; \phi_c = 174,5; \phi_d = 74,1$ $J_{ab} = 210; J_{bc} = 20,7; J_{bd} = 1,4; J_{ad} = 12$ $J_{ac} = -29,3; J_{cd} = -10,7; J_{cCH_3} = 7,1$	M=261, 23% M-CH ₃ =246, 100% M-F=242, 10%

TABLEAU II
Caractéristiques physicochimiques des α fluoroénamines 2

			R.M.N. ¹⁹ F *
	2 _e	Eb. 12 = 70°C I.R. : 1670 cm ⁻¹	$\phi_a = 78,5; \phi_b = 135,5; \phi_c = 169; \phi_d = 68; J_{aCH_3} = 3,7$ Rdt. = 30% $J_{ab} = 21,6; J_{ac} = 135; J_{bd} = 21,6; J_{cd} = 11,3$
	2 _f cis	Eb. 15 = 65/66°C	$\phi_a = 88,5; \phi_b = 114; \phi_c = 59; \phi_d = 68,5; J_{aCH_3} = 3,3$ $J_{ab} = 7,7; J_{ac} = 3,2; J_{bc} = 3,0; J_{bd} = 7,7; J_{cd} = 11,1$
	2 _f trans	I.R. : 1687 cm ⁻¹ (CHCl ₃)	$\phi_a = 85,5; \phi_b = 118; \phi_c = 62,5; \phi_d = 70,5; J_{aCH_3} = 3,3$ Rdt. = 95% $J_{ac} = 3,0; J_{ad} = 3,0; J_{bc} = 22,5; J_{bd} = 7,8; J_{cd} = 1,5$

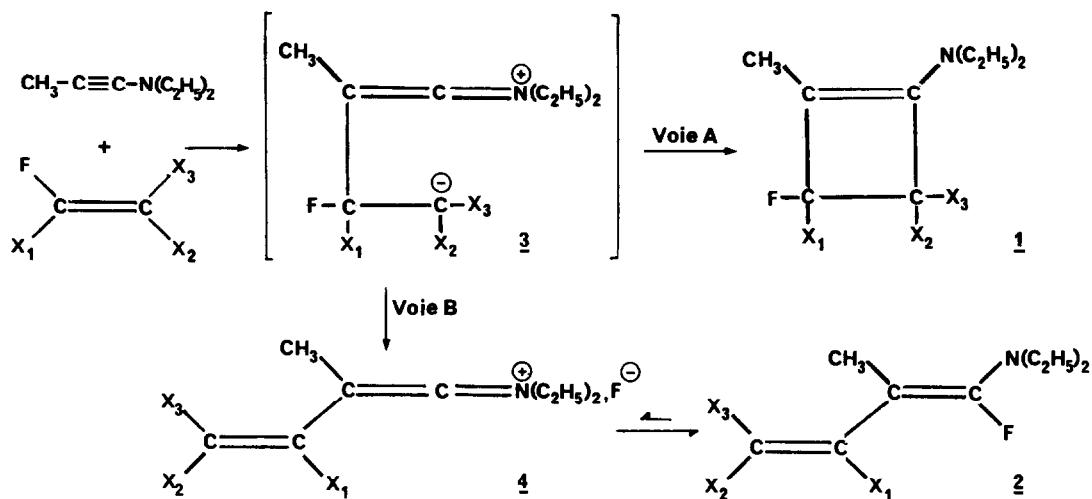
* Dans tous les composés 2, le Fluor F est couplé avec les protons méthyléniques du groupe diéthylamino (J = 3 Hz). La stéréochimie des doubles liaisons a été assignée à l'aide de la valeur des constantes de couplage (6).

Nous n'avons pas observé de transposition allylique comme dans le cas de la condensation des ynamines avec l' α chloroacrylonitrile (8) .

L'ensemble de ces résultats peut s'interpréter en admettant que les composés du type 1 et 2 proviennent d'un même intermédiaire (Schéma II) .

En effet , si un zwitterion intermédiaire 3 est mis en jeu , il peut soit se cycliser en cyclobutène 1 (Voie A) , soit perdre un ion Fluor par une réaction de β élimination (Voie B) et conduire au fluorure de cétène-immonium 4 , en équilibre avec l' α fluoroénamine 2 , qui est isolée (9) .

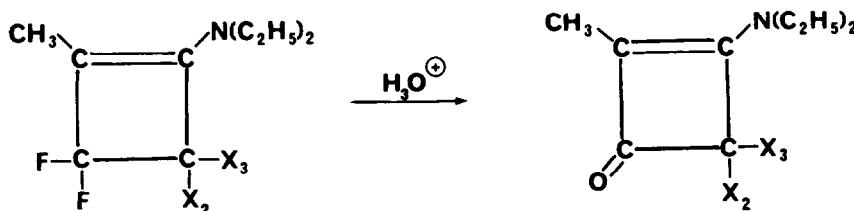
Schéma II



La différence de comportement entre les halogénotrifluoroéthylènes et le perfluorobutène-2 peut alors s'expliquer par leur plus ou moins grande tendance à effectuer des cycloadditions , comme l'a montré Tarrant (1) .

Le déplacement facile de deux atomes de Fluor par hydrolyse des composés de type 1 , est en accord avec une structure vinylogue d'une α,α difluoroamine (10) , (Schéma III) ; ces deux atomes de Fluor sont également remplacés par deux groupes Méthoxy ou deux atomes d' Hydrogène , lorsque le composé 1 est traité respectivement par MeONa et LiAlH_4 .

Schéma III



La structure des composés de type 2 est en accord avec leurs caractéristiques spectrales et leur hydrolyse en amides correspondants. Un seul des quatre stéréoisomères de 2_e est obtenu ; mais dans certaines expériences où la température de la réaction n'était pas contrôlée par un bain de glace pendant les premières heures , nous avons pu détecter par R.M.N. et C.P.V. la présence d'autres produits , qui sont probablement les stéréoisomères de 2_e . Dans le cas du perfluoroheptène-1 et du dichlorodifluoroéthylène , nous n'avons pu séparer par C.P.V. les composés de type 2_c et 2_d des composés de type 1 , en raison de leur décomposition .

La codimérisation des fluoroalcènes et des ynamines , constitue ainsi une voie d'accès directe à un large éventail de nouveaux aminocyclobutènes fluorés et à leurs dérivés. Ce type de composé n'a été obtenu jusqu'à présent que d'une manière indirecte , par réaction nucléophile des amines sur les fluorocyclobutènes (11) .

Notes et références.

- (1)- Pour une revue des réactions de cycloaddition des oléfines fluorées, voir P.Tarrant dans "Fluorine chemistry reviews", Vol.2 ,(1968), M.Dekker , N.Y.
- (2)- A.I.Delyagina, E.Y.Pervova, I.L.Knunyants, Dokl.Acad.Nauk.SSSR,176,93,(1967).
- (3)- J.C.Blazejewski,D.Cantacuzène, Tetrahedron Letters,43,4241,(1973).
- (4)- Observation non publiée de ce laboratoire.
- (5)- Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport à la référence interne CFCl_3 . Les constantes de couplage sont exprimées en Hertz. Le Méthyle-vinylique n'est pas couplé avec les atomes de Fluor portés par le Carbone en β (7). Tous les spectres de R.M.N. du Fluor sont fortement couplés et ont été analysés après découplage hétéronucléaire du spectre protonique. Les spectres des composés 1_a et 1_b sont du type ABC ; une analyse de type ABX donne deux jeux de paramètres compatibles avec le spectre expérimental. Un calcul sur ordinateur n'a permis de conserver que le jeu de constantes où J_{ac} et J_{bc} sont de signes opposés. Le spectre de 1_e n'a pu être analysé en raison de sa complexité. Le spectre du composé 1_d , du type ABR_3X ,est fortement dégénéré ; la partie R (CF_3) est constituée d'un triplet (intensités 1,2,1) et d'un quadruplet (intensités 1,1,1,1) interpenétrés. Les spectres du Carbone 13 de 1_a et 1_e sont en parfait accord avec une structure cyclobuténique.
- (6)- G.J.Martin,M.L.Martin,"The stereochemistry of double bonds",dans "Progress in NMR spectroscopy." ,J.W.Emsley,J.Feeney,L.H.Sutcliffe,Vol.8,Pergamon,(1972).
- (7)- J.D.Park,T.S.Groft, JOC,38,4026,(1973).
- (8)- J.Ficini,A.M.Touzin,A.Krief, Bull.Soc.Chim.Fr.,2388,(1972).
- (9)- Les α halogénoénamines 2 sont plus stables que les cétène-immoniums 4 lorsque l'halogène est un Fluor. L.Ghosez,Conférence,Société chimique,Paris,(14/3/1974) .
- (10)-J.D.Park,W.C.Frank, JOC,32,1336,(1967).
- (11)-R.L.Pruett,J.T.Barr,K.E.Rapp,C.T.Bahner,J.D.Gibson,R.N.Lafferty,JACS,72,3646,(1950) .