

Received: June 19, 1986; accepted July 6, 1986

PRELIMINARY NOTE

Réactivité des Iminophosphoranes F-alkylés : Synthèse de F-alkyl β -dicétones

H. TRABELSI, E. BOLLENS, E. ROUVIER et A. CAMBON.

Laboratoire de Chimie Organique du Fluor, I.M.S.P., Université de Nice, Parc Valrose, F-06034 NICE - CEDEX (France).

SUMMARY

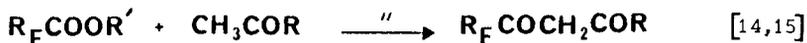
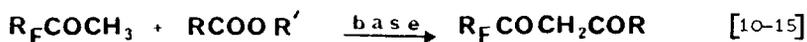
In contrast to aliphatic hydrocarbon-type nitriles, F-nitriles react with activated phosphorus ylides, to give the corresponding iminophosphoranes. When the F-alkyl group is a long chain (other than CF_3) they are easily hydrolysed in acidic media, and lead to the corresponding β -diketones in quantitative yields. More, this method shows an advantage in avoiding the intermediate formation of metallic chelates, from which it is necessary to isolate β -diketones obtained by the usual ways.

RESUME

Contrairement aux nitriles hydrocarbonés aliphatiques, les perfluoronitriles réagissent sur les ylures de phosphore activés par des groupements électroattracteurs pour conduire aux iminophosphoranes correspondants. Lorsque le groupement F-alkylé est une chaîne longue ou moyenne, ils s'hydrolysent facilement en milieu acide, pour conduire aux β -dicétones correspondantes avec des rendements pratiquement quantitatifs. Cette méthode présente de plus l'avantage d'éviter le passage par le chélate métallique, indispensable pour isoler les β -dicétones obtenues par les méthodes classiques, basées sur la réaction de Claisen.

Les F-alkyl β -dicétones sont largement utilisées en chimie analytique, car elles sont d'excellents agents de complexation permettant d'obtenir des chélates stables avec un grand nombre de cations métalliques [1-5]. Elles

sont également employées en chimie organique comme point de départ de nombreux hétérocycles [6-9]. Ces produits sont classiquement préparés selon des réactions de type Claisen. La présence du groupement F-alkylé dans la molécule provient de l'utilisation d'un ester F-alkylé ou d'une cétone F-alkylée comme le montrent les deux schémas réactionnels suivants :



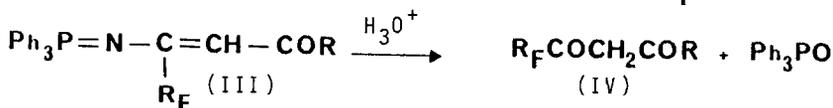
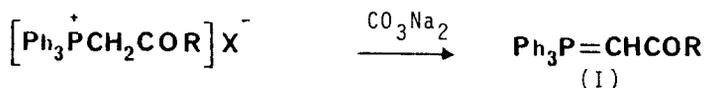
avec $R_F = C_n F_{2n+1}$

R = alkyle, aryle

Les bases les plus couramment employées sont les alcoolates de sodium.

Les F-alkyl β -dicétones sont obtenues sous forme de complexe du cuivre et sont régénérées par déplacement soit par l'acide sulfurique, soit par l'acide sulfhydrique selon la longueur de la chaîne F-alkylée, avec des rendements variant de 60 à 80% [16].

Nous avons pu préparer des iminophosphoranes, F-alkylés en α de l'atome d'azote, selon une méthode mise au point au laboratoire. Lorsque la chaîne F-alkylée est moyenne ou longue (C_5F_{11} ou C_7F_{15}), ces composés s'hydrolysent facilement et conduisent aux β -dicétones selon le schéma :



avec $R_F = C_5F_{11}, C_7F_{15}$

R = CH_3, Ph

X = Cl, Br

Les intermédiaires (III) obtenus ont été caractérisés à l'aide des techniques spectroscopiques habituelles (IR, RMN¹H et ¹⁹F, SM), jointes à l'analyse élémentaire.

La préparation de ces composés nécessite des temps de réaction beaucoup plus longs (au moins 40 heures), dans le cas des dérivés aromatiques (R = Ph), par rapport aux dérivés alkylés (R = CH₃), pour lesquels la réaction dure 20 heures; les rendements étant pratiquement quantitatifs dans tous les cas. Ces composés hydrolysés par de l'acide chlorhydrique en milieu alcoolique conduisent aux β-dicétones avec de très bons rendements (supérieurs à 90%).

Synthèse des F-nitriles

Les F-nitriles sont obtenus par déshydratation en présence d'anhydride phosphorique des F-amides correspondants [17,18] .

Synthèse des iminophosphoranes

Ils sont obtenus par réaction directe des F-alkyl nitriles avec le triphénylbenzoylméthylèneposphorane ou avec le triphénylacétylméthylèneposphorane [19], soit dans un autoclave (lorsque le nitrile est trop volatil R_F = C₅F₁₁), soit dans un système ouvert (erlen rôdé équipé d'un agitateur magnétique et surmonté d'un réfrigérant). La réaction a lieu mole à mole dans l'acétonitrile. On utilise 20 ml de solvant pour 0,02 moles d'ylure et de F-nitrile.

Les iminophosphoranes correspondants sont isolés après filtration sur silice (éluant éther).

Ph₃P=N - C = CH - C - CH₃ : Temps de réaction : 20 heures à 70°C.



SM : M⁺ 613; pic de base m/z 201; autres pics abondants m/z 108,183,262, 344,598

RMN¹H* : δPh = 7,5(15H); δCH = 5,7(1H); δCH₃ = 1,7(3H)

RMN¹⁹F: δCF₃ = -81,5(3F); δCF₂ = -114(2F), -121,2(2F), -123(2F), -126,7(2F)

* Les déplacements chimiques, donnés en ppm, sont mesurés par rapport au TMS utilisé en référence interne pour le proton et par rapport au CFCl₃ utilisé en référence interne pour le fluor.

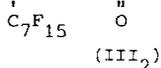
** Les fréquences de vibration IR sont données en cm⁻¹.

IR : $\nu_{C-H}^{**} = 3061$; $\nu_{C=O} = 1664$; $\nu_{C=C} = 1437-1578$; $\nu_{C-F} = 1110-1304$

Rdt. : 94%

F. : 81°C

$Ph_3P=N - \overset{\overset{C}{|}}{C} = CH - \overset{\overset{O}{||}}{C} - CH_3$: Temps de réaction : 20 heures à 70°C.



SM : M^{+} 713; pic de base m/z 201; autres pics abondants m/z 108,183,262
344,621,697

RMN¹H : $\delta Ph = 7,5$ (15H); $\delta CH = 5,7$ (1H); $\delta CH_3 = 1,7$ (3H)

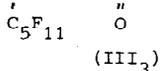
RMN¹⁹F : $\delta CF_3 = -81,3$ (3F); $\delta CF_2 = -114$ (2F), -121 (2F), -122 (4F), -123 (2F),
-126,6 (2F)

IR : $\nu_{C-H} = 3060$; $\nu_{C=O} = 1664$; $\nu_{C=C} = 1437-1552$; $\nu_{C-F} = 1107-1317$

Rdt. : 96%

F. : 94°C

$Ph_3P=N - \overset{\overset{C}{|}}{C} = CH - \overset{\overset{O}{||}}{C} - Ph$ / Temps de réaction : 92 heures à 70°C.



SM : M^{+} 675; pic de base m/z 201; autres pics abondants m/z 105,108,
183,262,304,406,474,598

RMN¹H : $\delta Ph = 7,5$ (20H); $\delta CH = 6,3$ (1H)

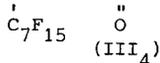
RMN¹⁹F : $\delta CF_3 = -81,4$ (3F); $\delta CF_2 = -114$ (2F), -121,2 (2F), -122,8 (2F), -126 (2F)

IR : $\nu_{C-H} = 3050$; $\nu_{CO} = 1643$; $\nu_{C=C} = 1437-1578$; $\nu_{C-F} = 1109-1306$

Rdt. : 92%

F. : 128°C

$Ph_3P=N - \overset{\overset{C}{|}}{C} = CH - \overset{\overset{O}{||}}{C} - Ph$: Temps de réaction : 40 heures à 70°C



SM : M^{+} ; pic de base m/z 201; autres pics abondants m/z 105,183,262,
304,406,574,698

RMN¹H : $\delta Ph = 7,4$ (20H); $\delta CH = 6,3$ (1H)

RMN¹⁹F : $\delta CF_3 = -81,4$ (3F); $\delta CF_2 = -113,9$ (2F), -121 (2F), -121,8 (4F), -122,6
(2F), -126,7 (2F)

IR : $\nu_{C-H} = 3052$; $\nu_{CO} = 1644$; $\nu_{C=C} = 1437-1580$; $\nu_{C-F} = 1109-1300$

Rdt. : 90%

F. : 67°C

Synthèse des F-alkyl β -dicétones

A 0,02 mole d'iminophosphorane (III₁), (III₂), (III₃) et (III₄), on ajoute 20 ml de méthanol, 20 ml de HCl concentré et 20 ml d'eau. Le mélange est ensuite porté au reflux du méthanol pendant 2 heures environ. Les β -dicétones sont extraites du milieu réactionnel par simple décantation et distillation ou recristallisation. Les rendements en produit recueilli, atteignent dans tous les cas 90%, les caractéristiques spectrales des produits étant identiques à celles décrites dans la littérature [16] .

C₅F₁₁COCH₂COCH₃ (IV₁) : Eb₃₆₀ =120°C (litt. [16] = 87/260); Rdt. = 90%

C₇F₁₅COCH₂COCH₃ (IV₂) : Eb₁₆₀ =112°C (litt. [16] = 87/30) ; Rdt. = 91%

C₅F₁₁COCH₂COPh (IV₃) : Eb₄₀ =128°C (litt. [16] = 140/60); Rdt. = 90%

C₇F₁₅COCH₂COPh (IV₄) : F. = 47°C (litt. [16] = 47°C) ; Rdt. = 90%

- 1 R. HASZELDINE, W. MUSGRAVE, F. SMITH, L. TURTON, J. Chem. Soc., (1951)609.
- 2 R. BELCHER, A. DUDENEY, W. STEPHEN, J. Inorg. Nuclear Chem., 31(1969)625.
- 3 G. EVERETT, Jr., A. JOHNSON, J. Am. Chem. Soc., 94(1972)6397.
- 4 W. COURRIER, W. FORSTER, C. LOCK, G. TURNER, Canad. J. Chem., 50(1972)8.
- 5 T. YOSHIMURA, C. MIYAKU, S. IMOTO, Bull. Chem. Soc. Japan, 46(1973)2096.
- 6 C. MASSYN, R. PASTOR, A. CAMBON, Bull. Soc. Chim. France, 5(1974)975.
- 7 C. MASSYN, A. CAMBON, J. Fluorine Chem., 5(1975)67.
- 8 R. PASTOR, C. GIOVANNONI, A. CAMBON, Eur. J. Med. Chem., 9(1974)175.
- 9 J. L. PEGLION, R. PASTOR, A. CAMBON, Bull. Soc. Chim. France, II, (1980)309.
- 10 J. PARK, H. BROWN, J. LARCHER, J. Am. Chem. Soc., 5(1953)4753.
- 11 L. BARKLEY, R. LEVINE, J. Am. Chem. Soc., 73(1951)4625.
- 12 L. HENNE, M. NEWMAN, L. QUILL, R. STANIFORTH, J. Am. Chem. Soc., 63(1947)1819.
- 13 W. SCRIBNER, B. SMITH, R. MOSHIER, R. SIEVERS, J. Org. Chem., 35(1970)1696.
- 14 A. PEDLER, R. SMITH, J. TATLOW, J. Fluorine Chem., 1(1972)433.
- 15 R. MOORE, R. LEVINE, J. Org. Chem., 29(1964)1439.
- 16 R. PASTOR, Thèse de Doctorat, Nice(1977).
- 17 H. GILMAN, R. JONES, J. Am. Chem. Soc., 65(1943)1458.
- 18 A. DIESSLIN, E. KAUCK, J. SIMONS, U.S. Pat. 2 567 011 (1951).
- 19 H. TRABELSI, E. ROUVIER, A. CAMBON, J. Fluorine Chem., 31(1986)351.