

Received: June 14, 1983; accepted: January 12, 1984

SYNTHÈSE DE FLUORO-2 MONOALKYLHYDRAZINES

A. BAKLOUTI et A. HEDHLI

Laboratoire de Chimie Structurale Organique
Faculté des Sciences de Tunis (Tunisie)

SUMMARY

Substitution reactions of the tosyl group in 2-fluorotosylates seem to be easier than in homologous non-fluorinated tosylates [1,2]. Accordingly, the reaction of $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ on these 2-fluorotosylates was investigated, and hitherto unknown 2-fluoromonoalkylhydrazines were obtained in acceptable yields.

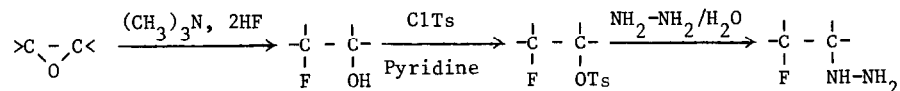
RESUME

Les propriétés des fluoro-2 tosylates et en particulier la substitution du groupement tosylo, plus facile que pour les homologues non fluorés (1,2), nous a incité à essayer l'action de l'hydrazine en milieu aqueux. La réaction de substitution a lieu avec des rendements acceptables permettant ainsi la préparation de fluoro-2 monoalkylhydrazines inconnues.

SYNTHESE

Plusieurs modes d'accès aux monoalkylhydrazines sont connus [3-11], par contre les monofluoroalkylhydrazines sont très peu décrites [12-14].

Dans le présent travail nous avons choisi la voie de synthèse :



Le tosylate et l'hydrate d'hydrazine sont utilisés dans le rapport 1 : 10 afin d'éviter la polyalkylation de l'hydrazine.

L'évolution de la réaction de substitution est contrôlée par infra-rouge et se base sur l'apparition des bandes $\nu_{\text{N-H}}$ à 3360 cm^{-1} et $\delta_{\text{N-H}}$ vers 1610 cm^{-1} ; et la disparition de la bande d'absorption ν_{SO} vers 1200 cm^{-1} .

Le tableau I groupe les différents produits obtenus par cette méthode.

IDENTIFICATION

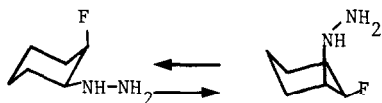
Elle repose sur les données I.R et R.M.N du proton et du fluor. Le tableau II groupe les données R.M.N relatives aux fluoro-2 alkyldiazines. Les spectres R.M.N ^1H ont été réalisés sur un appareil JEOL-C-HL60 dans CDCl_3 + TMS, ceux du fluor ont été enregistrés sur un appareil BRUKER (84,6 MHz) dans CDCl_3 avec C_6F_6 comme référence interne. Les valeurs ϕ_{F} données dans le tableau II sont calculées par rapport au signal de CFCl_3 [15]

La comparaison des valeurs données dans le tableau II avec celles des fluoro-2 tosylates, fluoro-2 chloro [16] et fluoro-2 éthers [2] homologues permet les commentaires suivants :

- Les protons portés par les carbones azotés résonnent à des champs plus forts que ceux portés par les carbones tosylés correspondants. Ceci peut être rattaché à la différence d'électronégativité des groupements $-\text{NH}-\text{NH}_2$ et $-\text{OTs}$. Par contre les protons portés par les carbones fluorés subissent un léger déplacement vers les champs faibles lorsqu'on passe des fluoro-2 tosylates aux fluoro-2 alkyldiazines, ceci est probablement lié à la possibilité d'existence de liaison hydrogène intramoléculaire entre le fluor et le groupement hydrazyle.

- A partir du fluoro-2 tosylcyclohexane trans, l'action de NH_2-NH_2 donne un seul produit ; ceci nous permet d'admettre que le cours stérique de substitution du groupement tosyloxy par le groupement hydrazyle est le même que celui obtenu par action de KF [1] et correspond à une $\text{S}_{\text{N}}2$. Le spectre R.M.N ^{19}F de la fluoro-2 cyclohexylhydrazine cis enregistré à température ordinaire se présente sous la forme d'un massif large à 202,3 ppm.

Si nous nous référons aux valeurs du tableau III, en considérant que ϕ_F à température ordinaire est une valeur moyenne pondérée suivant les populations, des valeurs obtenues à basse température pour chacune des conformations chaises (l'une à fluor axial avec $\phi_F \sim 205$ ppm et l'autre à fluor équatorial avec $\phi_F \sim 175$ ppm), nous pouvons conclure que l'équilibre :



est nettement en faveur de la conformation à fluor axial.

TABLEAU I

PRODUITS OBTENUS PAR ACTION DE N_2H_4 , H_2O SUR

LES FLUORO-2 TOSYLATES

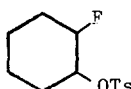
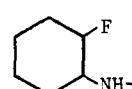
N°	Fluoro-2 tosylate	Produit	Eb °C/mmHg	Rdt %
1	$\phi CHF-CH_2-OTs$	$\phi CHF-CH_2-NH-NH_2$	72/0,1	52,6
2	$CH_3-CHF-CHOTs-CH_3$	$CH_3-CHF-CH-CH_3$ NH-NH ₂	46/15	64
3	$CH_3-CH_2-CHOTs-CH_2F$ (66%)	$CH_3-CH_2-CH-CH_2F$ (90,2%) NH-NH ₂	60/15	66
4	+ $CH_3-CH_2-CHF-CH_2OTs$ (34%)	+ $CH_3-CH_2-CHF-CH_2-NH-NH_2$ (9,8%)		
5	$CH_3-CHF-CH_2-OTs$ (60%)	$CH_3-CHF-CH_2-NH-NH_2$ (57%)	53/35	50,5
6	+ $CH_3-CHOTs-CH_2F$ (40%)	+ $CH_3-CH-CH_2F$ (43%) NH-NH ₂		
7	 (E)	 (Z)	38/0,3	39

TABLEAU II

DONNEES R.M.N RELATIVES AUX FLUORO-2 ALKYLHYDRAZINES

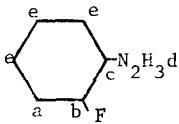
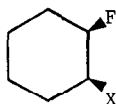
N°	Composé	Déplacement chimique en ppm						Constante de couplage en Hz	
		ϕ_F	a	b	c	d	e	$^2J_{HF}$	$^3J_{HF}$
1	$C_6H_5-CHF-CH_2N_2H_3$ a b c d	183,6	7,25	5,60	2,83	3,88	-	48,8	21,7
2	$CH_3-\overset{N_2H_3 d}{\underset{ }{C}}HF-\overset{c}{\underset{ }{C}}H-CH_3$ a b c e	194,2	1,27	4,75	2,73	3,38	1,13	48,8	-
3	$CH_3-\overset{N_2H_3 d}{\underset{ }{C}}H_2-\overset{c}{\underset{ }{C}}H-CH_2F$ a e c b	230,8	0,88	4,28	2,78	3,59	1,45	47,3	20
4	$CH_3-\overset{e}{\underset{ }{C}}H_2-\overset{b}{\underset{ }{C}}HF-\overset{c}{\underset{ }{C}}H_2-N_2H_3$ a e b c d	187,3	0,93	4,27	2,83	3,59	1,82	-	-
5	$CH_3-\overset{b}{\underset{ }{C}}HF-\overset{c}{\underset{ }{C}}H_2-N_2H_3$ a b c d	179,5	1,30	4,83	2,83	3,45	-	48,8	-
6	$CH_3-\overset{N_2H_3 d}{\underset{ }{C}}H-\overset{c}{\underset{ }{C}}H_2F$ a c b	228	1,05	4,30	2,83	3,45	-	47,3	19
7		202,3	2,05	4,93	2,63	3,75	1,38	51	-

TABLEAU III

DEPLACEMENT CHIMIQUE ϕ_F DES FLUOROCYCLOHEXANE α -SUBSTITUES CIS

X	Basse température		Température ordinaire	$\frac{F_{eq}}{F_{ax}}$
	$\phi_{F_{eq}}$	$\phi_{F_{ax}}$	ϕ_{F_m}	
Cl	170	199	191	2,27
F	179,4	206,2	192,8	1
OMe	181,4	208,6	199,4	0,52
NH-NH ₂	-	-	202,3	-

PARTIE EXPERIMENTALE

Dans un ballon rodé de 50 ml, muni d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, nous plaçons sous atmosphère d'azote et à 70°C 12,5 g (0,25 M) d'hydrate d'hydrazine, le fluoro-2 tosylate* est alors additionné goutte à goutte pendant 3 heures. Le mélange réactionnel est maintenu à 70°C** et sous une agitation magnétique vigoureuse pendant 24 heures. Après extraction à l'éther, la phase aqueuse est saturée avec NaCl et est extraite de nouveau à l'éther. Par distillation à pression réduite, nous récupérons la fluoro-2 alkyldiazine homologue***.

* Lorsque le tosylate est solide, il est dissous dans un minimum d'éther.

** Dans le cas du tosyl-2 fluorocyclohexane le chauffage est maintenu à 90°C pendant 48 heures.

*** Toutes les fluoro-2 alkyldiazines synthétisées sont nouvelles.

REFERENCES

- 1 A.BAKLOUTI et R. EL GHARBI, J. Fluorine Chem., 13 (1979) 297.
- 2 A.BAKLOUTI et M.M. CHAABOUNI, J. Fluorine Chem., 18 (1981) 45.
- 3 R.D. BROWN et R.A. KEARLEY, J. Am.Chem.Soc., 72 (1950) 2762.
- 4 C.WESTPHAL, Chem.Ber., 74B (1941) 759 et 1365.
- 5 A. AULT, J. Chem. Educ., 42 (1965) 267.
- 6 D.G. HOLLAND et C. TAMBORSKI, J. Org.Chem., 31 (1966) 280.
- 7 P.R. STEYERMARK et J.L. McCLANAHAN, J. Org. Chem., 30 (1965) 935.
- 8 G.GEVER et K.HAYES, J.Org.Chem., 14 (1949) 813.
- 9 R.J.HEDRICH et R.T. MAJOR, J.Org.Chem., 29 (1964) 2486.
- 10 H.W. STEWART, Belgian Patent (1963), 630, 725.
- 11 F.E. CONDON et G.L. MAYERS, J.Org.Chem., 30 (1965) 3946.
- 12 H. BÖHME et M.HILP, Chem.Ber., 103 (1970) 3930.
- 13 H.RAINER, O.MICHAEL, H. RUTH, H. MANFRED et K. HANS, Ger.Offen., (1978) 2, 726, 210.
- 14 F.L. ALLEN, R.E. JEWELL et H. SUSCHITZKY, J.Chem.Soc., 61 (1960) 5259.
- 15 J.W.EMSLEY, J. FEENEY et L.H. SUTCLIFFE, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Pergamon (1966).
- 16 A. BAKLOUTI et J. JULIEN, Bull. Soc. Chim. Fr., (1968) 2929.