

Received: November 30, 1985; accepted: February 11, 1986

PRELIMINARY NOTE

Réaction du Carboéthoxyméthylènetriphénylphosphorane sur les F-Nitriles : une Nouvelle Voie d'Accès aux  $\beta$ -Cétoesters Perfluoroalkyles

H.TRABELSI, E.ROUVIER et A.CAMBON

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

SUMMARY

We report a new method for the preparation of F-alkyl  $\beta$ -ke-toesters from F-nitriles. This method has several advantages over the usual approach, namely quantitative yields, intermediate formation of F-alkyl iminophosphoranes which are useful in other syntheses and convenient preparation of a range of new carbonyl compounds.

RESUME

Dans ce travail, nous relatons une nouvelle méthode d'obtention de F-alkyl  $\beta$ -cétoesters à partir des F-nitriles. Cette réaction présente plusieurs avantages sur les méthodes habituelles : rendements quantitatifs, obtention intermédiaire de F-alkyl iminophosphoranes qui présentent une grande potentialité en synthèse, préparation facile d'autres composés carbonylés nouveaux.



Nous avons constaté que le carboéthoxyméthylènetriphényl-phosphorane réagit quantitativement sur les F-nitriles pour conduire aux iminophosphoranes  $\ast(A)$ .

Ces derniers s'hydrolysent aisément en milieu acide alcoolique pour donner les  $\beta$ -cétoesters avec de très bons rendements (supérieurs à 90%). Les  $\beta$ -cétoesters obtenus présentent un équilibre cétoénolique déplacé vers ( $B_1$ ). Le pourcentage des tautomères a été calculé grâce à la RMN du  $^1H$  par intégration du groupement  $CH_2$  dans la forme cétonique et des groupements  $OH$  et  $CH$  dans la forme énolique (85% d'énol et 15% de forme carbonylée). Les structures de ces composés ont été déterminées; ils présentent les mêmes caractéristiques I.R., R.M.N.  $^1H$  et  $^{19}F$  que celles décrites dans la littérature [9].

En conclusion, la réaction des ylures de phosphore sur les F-nitriles constitue une excellente méthode pour l'obtention des  $\beta$ -cétoesters perfluoroalkylés.

Mais la synthèse d'autres composés perfluoroalkylés, du type cétones,  $\beta$ -dicétones,  $\beta$ -cétonitriles, est actuellement en cours au Laboratoire [11]. Cette technique présente en outre l'avantage de conduire à des intermédiaires "les iminophosphoranes F-alkylés" ayant une grande potentialité chimique (par exemple par réaction avec les cétones ils conduisent aux imines ou énamines fonctionnalisées. En plus, ils évitent la formation concomitante d'acyloïnes qui se forment très fréquemment dans la réaction de Claisen.

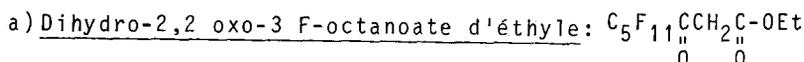
## PARTIE EXPERIMENTALE

### Synthèse des F-nitriles

Les F-nitriles sont préparés par déshydratation en présence d'anhydride phosphorique des amides correspondants [13,14].

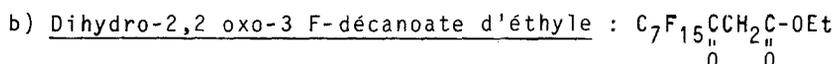
---

$\ast$  E.CIGANEK a fait réagir un grand nombre d'ylures de phosphore stabilisés par conjugaison sur  $CF_3CN$ . Il a obtenu les iminophosphonates correspondants qui se sont avérés très résistants à l'hydrolyse [10].

Synthèse des  $\beta$ -cétostersExemple

Dans un ballon rodé de 100ml. équipé d'un agitateur magnétique, d'une ampoule à brome et maintenu sous atmosphère d'azote, sont introduits 6,76g (0,020 mole) de carboéthoxyméthylènetriphénylphosphorane [15], 20ml. d'éther anhydre et 6,90g(0,023 mole) de F-hexanonitrile. Le mélange est ensuite chauffé à 30°C pendant 15 heures. A la fin de la réaction l'éther est évaporé; on ajoute au résidu\* 20ml. de méthanol, 20ml. de HCl concentré et 20ml. d'eau. Le mélange est ensuite porté au reflux du méthanol pendant 2 heures. Après refroidissement, le  $\beta$ -cétostère est extrait par décantation.

Après rectification, on recueille 6,52g. d'un mélange contenant 85% d'énol et 15% de cétone (analysé par RMN  $^1H$  et par CPV), soit un rendement de 85%;  $Eb_{100}=95^\circ C$ .



Les conditions opératoires sont identiques aux précédentes, à partir de 6,76g.(0,02 mole) de carboéthoxyméthylènetriphénylphosphorane et 8,30g (0,021 mole) de F-octanonitrile, nous obtenons 8,71g. d'un mélange contenant 85% d'énol et 15% de cétone, soit un rendement de 90% ;  $Eb_{100}=138^\circ C$ .

## REFERENCES

- 1 For a review, see C.R.HAUSER and B.E.HUDSON,Jr.,Org.Reactions,1 (1942),266.
- 2 F.SWARTS,Bull.Acad.Roy.Belge,12(1926)692.
- 3 A.L.HENNE,M.S.NEWMAN,L.L.QUILL and R.A.STANIFORTH,J.Am.Chem.Soc.,69(1947)1819.

\* Le résidu est constitué de  $Ph_3P=N-C(=O)CH_2CO_2Et$ . Il a été caractérisé par S.M. Les principaux pics  $M^+$ .644, pic de base  $m/z$ 614,  $C_5F_{11}$  autres pics abondants,  $m/z$ 108.183,184,185,201,261,598,613,615.

- 4 R.A.DARRALL, F. SMITH, M. STACEY and J.C.TATLOW, *J.Chem.Soc.*, (1951) 2329.
- 5 M.HAUPTSCHIN and R.A.BRAUN, *J.Am.Chem.Soc.*, 77(1955)4930.
- 6 E.T.Mc BEE, O.R.PIERCE, H.W.KILBOURNE and J.A.BARONE, *J.Am. Chem.Soc.*, 75(1953)4090.
- 7 F.W.SWAMER and C.R.HANSER, *J.Am.Chem.Soc.*, 72(1950)1352.
- 8 E.T.McBEE, O.R.PIERCE, H.W.KILBOURNE and E.R.WILSON, *J.Am. Chem.Soc.*, 75(1953)3152.
- 9 V.BAYER, R.PASTOR et A.CAMBON, *J.Fluorine Chem.*, 20(1982)187.
- 10 E.CEGANEK, *J.Org.Chem.*, 35(1970)3631.
- 11 Résultat inédit obtenu au laboratoire.
- 12 S.M.M.C.ELVAIN, *Org.Reactions*, 4(1948)256.
- 13 H.GILMAN and R.G.JONES, *J.Am.Chem.Soc.*, 65(1943)1458.
- 14 A.R.DIESSLIN, E.A.KAUCK and J.H.SIMONS, *U.S.Pat.*, 2 567 011 (1951).
- 15 D.B.DENNY and S.T.ROSS, *J.Org.Chem.*, 27(1962)998.