

Received: June 22, 1987; accepted: August 15, 1987

PRELIMINARY NOTE

Synthèse d'Imines Polyfluorées (R) (R_F) C = NR'

Naïma NAJI et Patrice MOREAU*

Laboratoire de Chimie Organique, U.A. CNRS 1097, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060 Montpellier Cedex (France)

SUMMARY

Primary amines R'NH₂ react with hemifluorinated ketones R-CO-R_F to give the corresponding polyfluorinated imines (R) (R_F) C = NR' in good yields. By means of ¹⁹F NMR, it is shown that the imine formation involves a gem-aminoalcohol intermediate, which spontaneously dehydrates without any catalyst.

RESUME

L'action des amines primaires R'NH₂ sur les cétones hémifluorées R-CO-R_F conduit, avec des rendements satisfaisants, aux imines polyfluorées correspondantes (R) (R_F) C = NR'. La RMN du ¹⁹F permet de montrer que la formation de l'imine passe par l'intermédiaire d'un gem-aminoalcool, qui se déshydrate spontanément en l'absence de tout catalyseur.

* Nouvelle adresse :

Laboratoire de Chimie Organique Physique et Cinétique Chimique Appliquée, U.A CNRS 418, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8 Rue de l'Ecole Normale, 34075 Montpellier Cedex (France).

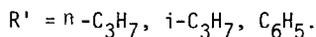
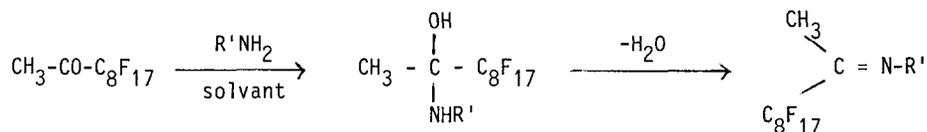
L'hexafluoroacétone $(CF_3)_2CO$ réagit de façon exothermique avec l'ammoniac et les amines primaires pour donner lieu à la formation d'aminoalcools stables [1], qui se déshydratent difficilement [2,3]. Les imines correspondantes $(CF_3)_2C=NR$ ne sont obtenues que par traitement par $POCl_3$ en présence de pyridine [4]. Un tel résultat diffère notablement de ce qui est généralement observé avec les cétones hydrocarbonées qui conduisent directement aux imines, l'aminoalcool intermédiaire perdant facilement une molécule d'eau [5].

L'intérêt des cétones hémifluorées $R-CO-R_F$ comme classe intermédiaire de composés carbonylés nous a conduits à développer leur synthèse [6] et l'étude de leur réactivité [7].

La présente note est consacrée aux résultats préliminaires obtenus au cours de l'étude des réactions de quelques amines primaires sur ces cétones.

L'action respectivement de la *n*-propylamine, de l'isopropylamine et de l'aniline sur la méthyl (F-octyl) cétone $CH_3-CO-C_8F_{17}$, en milieu chloroformique ou benzénique, conduit à la formation des imines polyfluorées correspondantes $(CH_3)(C_8F_{17})C=NR'$.

Une étude préalable de la réaction, effectuée par RMN du ^{19}F à partir de l'évolution des signaux des groupements difluorométhylènes en α des groupements fonctionnels, a permis de mettre en évidence la formation d'un gem-aminoalcool intermédiaire



L'aminoalcool se forme instantanément dès l'addition de l'amine. Par contre, sa déshydratation est très lente ; celle-ci s'effectue toutefois spontanément, si bien qu'il n'est pas possible d'isoler l'aminoalcool intermédiaire.

Les résultats de l'étude cinétique ainsi effectuée sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU

Pourcentages respectifs de cétone de départ, d'aminoalcool et d'imine formés au cours de la réaction $\text{CH}_3\text{COC}_8\text{F}_{17} + i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$

t mn ou hrs	1 mn	10 mn	30 mn	60 mn	5 hrs	7 hrs	12 hrs	24 hrs	30 hrs	48 hrs
% cétone	40	15	10	5	0	0	0	0	0	0
% amino alc.	60	80	80	80	60	50	45	25	20	0
% imine	0	5	10	15	40	50	55	75	80	100

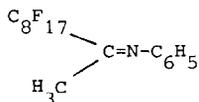
a - Les pourcentages sont déterminés à partir de l'intégration du signal des $\text{CF}_2\alpha$: cétone $\delta = 120,8$, amino-alcool intermédiaire $\delta = 120,1$, imine $\delta = 118,4$.

b - Conditions : température ambiante, addition en quantité stoechiométrique des deux réactifs en absence de solvant.

Ces résultats sont identiques quelles que soient les conditions utilisées (en l'absence ou en présence de solvants (CHCl_3 , CH_2Cl_2 , C_6H_6)) ; en particulier, l'utilisation d'un solvant ne modifie pas la vitesse de déshydratation. Par contre, une élévation de température du milieu réactionnel, en présence de solvant, permet des temps de réaction plus courts (par exemple, 6 heures à 45°). On notera d'autre part que la réaction de formation de l'imine ne nécessite aucun catalyseur acide comme c'est le cas en série hydrocarbonée.

. IR : 2970 ($\nu_{\text{C-H}}$) ; 1675 ($\nu_{\text{C=N}}$) ; 1200 ($\nu_{\text{C-F}}$)

N-(F-octyl-1 éthyliidène) aniline :



. Eb = 71°C (760 mm Hg) ; rdt = 78 %

. RMN ^1H : 1,85 (s, 3H, $\underline{\text{CH}_3}$) ; 6,80 (m, 5H, C_6H_5)

. RMN ^{19}F : 81,5 (CF_3) ; 119,3 ($\text{CF}_2\alpha$) ; 122,6 ($\text{CF}_2\beta+\zeta$) ; 126,7 ($\text{CF}_2\omega$)

. IR : 2980 ($\nu_{\text{C-H}}$) ; 1675 ($\nu_{\text{C=N}}$) ; 1200 ($\nu_{\text{C-F}}$)

Ainsi, les imines polyfluorées $(\text{R})(\text{R}_\text{F}) \text{C} = \text{NR}'$ peuvent être préparées avec des rendements satisfaisants à partir de l'action des amines primaires sur les cétones hémifluorées R-CO-R_F .

Nous avons mis en évidence, par RMN ^{19}F , que l'intermédiaire réactionnel est un gem-aminoalcool qui se forme rapidement et qui se déshydrate lentement mais spontanément pour donner l'imine. Ce résultat est similaire à celui observé avec les cétones hydrocarbonées mais diffère de celui obtenu avec l'hexafluoroacétone pour lequel l'aminoalcool est isolé et stable.

Par ailleurs, les amines secondaires réagissent également sur ces cétones hémifluorées pour donner lieu à la formation d'énamines polyfluorées [8]; l'étude de ces réactions est en cours de développement.

- 1 C.G. KRESPAN et W.J. MIDDLETON, Fluorine Chem. Rev., 1, (1967), 145.
- 2 Y.V. ZEIFMAN, N.P. GAMBARYAN et I.L. KNUNYANTS, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 153, (1963), 1334 ; Chem. Abstr., 60, (1964), 9187 b.

- 3 Y.V. ZEIFMAN, N.P. GAMBARYAN et I.L. KNUNYANTS, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim*, (1965), 450 ; *Chem. Abstr.*, 63, (1965), 482 b.
- 4 W.J. MIDDLETON et C.G. KRESPAN, *J. Org. Chem.*, 30, (1965), 1398.
- 5 J. Mc MURRY, *Organic Chemistry*, Brooks/Cole Company, Monterey, (1984).
- 6 P. MOREAU, N. NAJI et A. COMMEYRAS, *J. Fluorine Chem.*, 34, (1987), 421.
- 7 N. NAJI et P. MOREAU, *J. Fluorine Chem.*, soumis à publication.
- 8 N. NAJI et P. MOREAU, travaux non publiés.