

Synthèse d'imino-cétènes *F*-alkylés, voie d'accès aux *F*-alkyl- β -amido esters substitués en position pseudo-malonique

E. Bollens, H. Trabelsi, J. Fayn, E. Rouvier et A. Cambon*

Laboratoire de Chimie Organique du Fluor, Université de Nice-Sophia Antipolis, B.P. n° 71, Parc Valrose, 06108 Nice-Cedex 2 (France)

(Reçu le 18 juillet 1992; accepté le 21 octobre 1992)

Abstract

New *F*-alkyl iminoketenes [$R_F C_2 H_4 N=C=C \begin{matrix} CO_2 R \\ R' \end{matrix}$; $R_F = C_4 F_9, C_6 F_{13}$; $R = CH_3, C_2 H_5$; $R' = CH_3, C_2 H_5, n-C_3 H_7$] prepared from 2-*F*-alkyl ethyl isothiocyanates give, on hydration, *F*-alkyl- β -amido esters which are potential precursors of *F*-alkylated heterocycles.

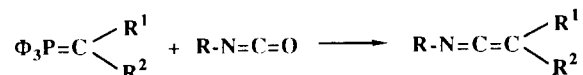
Résumé

Les nouveaux *F*-alkyl imino-cétènes préparés à partir des 2-*F*-alkyl éthyl isothiocyanates, conduisent par hydratation aux *F*-alkyl- β -amido esters substitués en position pseudo-malonique, précurseurs potentiels d'hétérocycles *F*-alkylés.

Introduction

Les imino-cétènes, famille de monomères polymérisables, sont assez peu connus en série hydrocarbonée [1–4] et à notre connaissance totalement inconnus en série *F*-alkylée.

La méthode usuelle de synthèse des imino-cétènes est la réaction des isocyanates avec les ylures de phosphore disubstitués.



Ayant dans un travail précédent synthétisé les 2-*F*-alkyl éthyl isothiocyanates [5], nous avons adapté à ces derniers des méthodes décrites dans le cas des isocyanates hydrocarbonés [2] afin d'obtenir les imino-cétènes *F*-alkylés et d'évaluer leur réactivité et leur aptitude à la polymérisation.

Résultats

Parmi les ylures de phosphore disubstitués connus [6], nous avons choisi, dans l'optique d'une application industrielle éventuelle, les plus stables et

*Auteur auquel la correspondance doit être adressée.

TABLEAU 1

Rendements et points d'ébullition des iminocétènes *F*-alkylés

Pdt.	R _F	R	R'	Rdt. (%)	Eb. (°C/mmHg)
1a	C ₄ F ₉	CH ₃	CH ₃	80	60/30
1b	C ₆ F ₁₃	CH ₃	CH ₃	83	110/30
1c	C ₆ F ₁₃	CH ₃	C ₂ H ₅	74	98/5
1d	C ₄ F ₉	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	75	101/1,7

TABLEAU 2

Rendements et points de fusion des β-amido esters

Pdt.	R _F	R	R'	Rdt. (%)	F (°C)
2a	C ₄ F ₉	CH ₃	CH ₃	83	45
2b	C ₆ F ₁₃	CH ₃	CH ₃	81	47
2c	C ₆ F ₁₃	CH ₃	C ₂ H ₅	85	49
2d	C ₄ F ₉	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	92	42

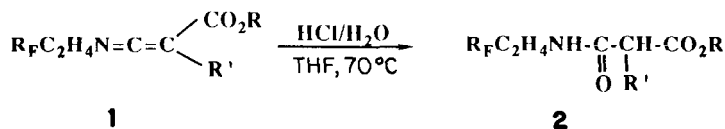
les plus aisés à obtenir. Notre choix s'est ainsi porté sur les alcoxy carbonyl alkylylidène triphényl phosphoranes.



Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1.

La réactivité des iminocétènes, à l'exception de la polymérisation [1] est très peu décrite.

La principale réaction de ces composés est l'hydratation [3]. Nous avons donc envisagé cette réaction, comme voie d'accès aux 2-*F*-alkyl éthyl β-amido esters substitués en position pseudo-malonique, ces derniers pouvant être utilisés comme précurseurs d'hétérocycles *F*-alkylés.



Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 2.

Partie expérimentale

Les spectres RMN¹H et ¹⁹F ont été enregistrés sur un appareil Bruker W-90 (¹H=90 MHz, ¹⁹F=84,67 MHz); les spectres IR sur un Bruker IFS 45; les spectres de masse sur un appareil Nermag R-10-3B. Les analyses élémentaires effectuées par les Laboratoires d'Analyses du CNRS.

Iminocétènes

Dans un réacteur, muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, est placée une quantité de 2×10^{-2} mol d'alkylalcoyloxycarbonyltriphénylphosphorane en solution dans 30 ml de tétrahydrofuran anhydre. On porte au reflux du solvant et on ajoute, 2×10^{-2} mol de 2-*F*-alkyl éthyl isothiocyanate en solution dans 30 ml de tétrahydrofuran. Après addition, on laisse 5 h au reflux. Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé sous vide, puis le résidu est repris à l'éther de pétrole. Après filtration et élimination du solvant, les iminocétènes sont purifiés par distillation sous pression réduite (cf. Tableau 1).

Données spectrales

IR: Aucun spectre IR d'iminoctènes n'étant décrit dans la littérature, nous avons attribué la forte bande à 2010 cm^{-1} à la fonction iminocétène: $\nu(\text{C}-\text{F}) = 1000-1300 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1690 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{N}=\text{C}=\text{C}) = 2010 \text{ cm}^{-1}$.

RMN ^1H : (CDCl_3/TMS). Quelques soient les groupements R_F , R et R', les déplacements des $-\text{CH}_2-$ en α et β du groupement R_F sont identiques: $\text{R}_F-\text{CH}_{2\alpha}-$: $\delta = 2,5$ ppm (triplet détriplé; $^3J(\text{H}-\text{F}) = 19,4$ Hz, $^3J(\text{H}-\text{H}) = 7,5$ Hz). $\text{CH}_{2\beta}-\text{N}=:$ $\delta = 3,9$ ppm (triplet; $^3J(\text{H}-\text{H}) = 7,5$ Hz). Les autres signaux sont rassemblés dans le Tableau 3 ci-après.

RMN ^{10}F : Les spectres RMN du fluor confirment la présence et la nature de la chaîne R_F (Tableau 4).

SM: La nature de la chaîne R_F , de R et R' n'influe pas sur la fragmentation des iminocétènes.

A côté des ruptures classiques dues à la chaîne perfluorée et à la fonction ester, on observe les ruptures issues de l'ionisation de la fonction iminocétène.

TABLEAU 3

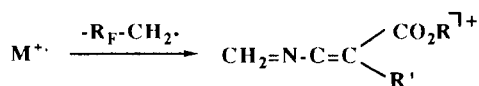
RMN ^1H des iminocétènes

Pdt.	$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{O}-\text{R} \\ \\ \text{O} \end{array}$	$=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \\ \text{R}' \end{array}$
1a et 1b	3,65 (s, 3H)	1,73 (s, 3H)
1c	3,70 (s, 3H)	2,14 (q, 2H); 1,05 (t, 3H)
1d	4,15 (q, 2H); 1,26 (t, 3H)	2,16 (t, 2H); 1,38 (m, 2H); 0,95 (t, 3H)

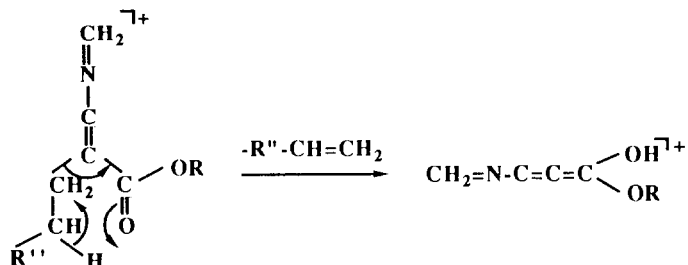
TABLEAU 4

RMN ^{19}F (δ ppm/ CDCl_3 , CFCl_3) des iminocétènes

Pdt.	R_F	CF_3	$\text{CF}_{2\omega}$	$(\text{CF}_2)_{\alpha\gamma}$	$\text{CF}_{2\beta}$	$\text{CF}_{2\alpha}$
1a et 1d	C_4F_9	-81,5	-126,6		-124,9	-115,2
1b et 1c	C_6F_{13}	-81,4	-126,7	-123,4	-122,6	-114,9



Cet ion évoluant, si $R' = CH_3$ par l'intermédiaire d'un mécanisme de type McLafferty, vers l'ion pic de base:



$C_4F_9C_2H_4N=C=C(CH_3)CO_2CH_3$: 359 (M^+); 328 ($M-OCH_3^{\uparrow+}$); 126 ($M-R_FCH_2^{\uparrow+}$); 82 ($M-R_F-CO_2CH_3^{\uparrow+}$).

$C_6F_{13}C_2H_4N=C=C(CH_3)CO_2CH_3$: 459 (M^+); 428 ($M-OCH_3^{\uparrow+}$); 126 ($M-R_FCH_2^{\uparrow+}$); 82 ($M-R_F-CO_2CH_3^{\uparrow+}$).

$C_6F_{13}C_2H_4N=C=C(CH_2CH_3)CO_2CH_3$: 473 (M^+); 458 ($M-CH_3^{\uparrow+}$); 442 ($M-OCH_3^{\uparrow+}$); 140 ($M-R_FCH_2^{\uparrow+}$); 112.

$C_4F_9C_2H_4N=C=C(CH_2CH_2CH_3)CO_2CH_2CH_3$: 401 (M^+); 372 ($M-Et^{\uparrow+}$); 356 ($M-OEt^{\uparrow+}$); 168 ($M-R_FCH_2^{\uparrow+}$); 126.

Analyses élémentaires: Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 5.

2-[N-(2-F-Alkyl éthyl)amido]alkanoate d'alkyle

Dans un réacteur équipé d'une agitation magnétique et d'un réfrigérant, on introduit 2×10^{-2} mol de *F*-alkyl iminocétène, 13 ml de tétrahydrofur, 13 ml d'eau et 8 ml d'une solution 37% d'acide chlorhydrique. Après agitation 30 min à température ambiante, puis 30 min à 70 °C, on extrait à l'oxyde de diéthyle. La phase organique, lavée à l'eau puis séchée sur Na_2SO_4 est ensuite évaporée sous pression réduite. Les amido esters sont récupérés sous forme de solide blanc.

Données spectrales

IR: $\nu(C-F) = 1050-1300 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(C=O) = 1720 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(N-H) = 3300 \text{ cm}^{-1}$.

TABLEAU 5

Analyse élémentaire des iminocétènes [% mes.(calc.)]

Pdt.	C (%)	H (%)	F (%)	N (%)
1a	36,89(36,77)	2,83(2,75)	47,56(47,63)	3,85(3,90)
1b	33,85(33,89)	1,97(2,18)	53,98(53,81)	3,27(3,05)
1c	35,35(35,51)	2,58(2,53)	52,42(52,22)	2,85(2,96)
1d	42,05(41,89)	4,01(3,99)	42,53(42,64)	3,45(3,49)

TABLEAU 6

RMN ^{19}F des 2-*F*-alkyl éthyl β -amido esters

R_F	CF_3	$\text{CF}_{2\omega}$	$(\text{CF}_2)_{n\gamma}$	$\text{CF}_{2\beta}$	$\text{CF}_{2\alpha}$
C_4F_9	-81,4	-126,6		-125,0	-115,1
C_6F_{13}	-81,5	-126,7	-123,5	-122,5	-115,0

TABLEAU 7

Analyse élémentaire des β -amido esters [% mes.(calc.)]

2a	35,25(35,01)	3,05(3,18)	45,30(45,36)	3,70(3,71)
2b	32,55(32,70)	2,50(2,52)	51,97(51,78)	2,93(2,97)
2c	34,13(34,22)	2,81(2,85)	50,39(50,30)	2,90(2,85)
2d	40,17(40,10)	4,38(4,30)	40,80(40,82)	3,20(3,34)

RMN ^1H : Dans les quatre produits synthétisés on retrouve des signaux identiques pour $R_F-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-$. Ainsi le signal $-\text{N}-\text{H}$ est à 6,94 ppm, le $-\text{CH}_2-$ en α de l'azote résonne à 3,60 ppm (quadruplet) et le méthylène en α de la chaîne R_F à 2,35 ppm sous forme d'un triplet détriplé ($^3J(\text{H}-\text{H}) = 5.2$ Hz, $J(\text{H}-\text{F}) = 19,5$ Hz).

De plus chaque produit présente les signaux propres au groupement R et R':

2a et **2b**: 1,43 (d, 3H); 3,33 (q, 1H); 3,75 (s, 3H) ppm.

2c: 1,0 (t, 3H); 1,33 (quint., 2H); 3,32 (t, 1H); 3,73 (s, 2H) ppm.

2d: 0,95 (t, 3H); 1,30 (m, 5H); 1,90 (q, 2H); 3,23 (t, 1H); 4,13 (q, 2H) ppm.

Notons que dans aucun cas il n'y a indication d'une forme énolique.

RMN ^{19}F : Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 6.

SM:

2a: 377 (M^+); 262 ($\text{C}_4\text{F}_9\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}^{\cdot+}$); 115 ($M-R_F\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}^{\cdot+}$); 88 ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{OH})\text{OCH}_3^{\cdot+}$).

2b: 477 (M^+); 362 ($\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}^{\cdot+}$); 115 ($M-\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}^{\cdot+}$); 88 ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{OH})\text{OCH}_3^{\cdot+}$).

2c: 491 (M^+); 463 ($M-\text{C}_2\text{H}_4^{\cdot+}$); 460 ($M-\text{C}_6\text{F}_{13}\text{OMe}^{\cdot+}$); 432 ($M-\text{CO}_2\text{CH}_3^{\cdot+}$); 362 ($\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}^{\cdot+}$).

2d: 419 (M^+); 377 ($M-\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2^{\cdot+}$); 374 ($M-\text{OEt}^{\cdot+}$); 262 ($\text{C}_4\text{F}_9\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}^{\cdot+}$); 115 ($(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})\text{OEt}^{\cdot+}$); 87 ($\text{CH}=\text{C}(\text{OH})\text{OEt}^{\cdot+}$).

Analyses élémentaires: Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 7.

Bibliographie

- 1 H. Staudinger et E. Hauser, *Helv. Chim. Acta*, 4 (1921) 887.
- 2 J. Meyer, *Chem. Ber.*, 89 (1956) 842.
- 3 H. Bestman et K. Kumar, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 2708.

- 4 P. Froeyen, *Acta. Chem. Scand., Ser. B*, 28 (1974) 586.
- 5 E. Bollens, F. Szönyi et A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, 53 (1991) 1.
- 6 (a) J. Cadogan, *Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, New York, London, 1979; (b) G. Kosolapoff et L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, Wiley-Interscience, New York, 1972, Vol. III.