

SYNTHÈSE D'IMIDATES MONOFLUORÉS PAR ACTION BASOCATALYSÉE D'UN NITRILE
SUR CERTAINES FLUORHYDRINES.

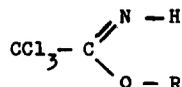
par Ahmed BAKLOUTI

Laboratoire de Chimie Organique Structurale de la Faculté des Sciences de Tunis,
Campus Universitaire, Tunis, Tunisie.

(Received in France 7 December 1972; received in UK for publication 14 December 1972)

Parmi les méthodes de préparation d'imidates (1, 2), nous avons choisi, en l'adaptant (3), celle de SCHAEFER (4) pour préparer par action du trichloracétonitrile sur sept fluorhydrines différentes, sept imidates monofluorés nouveaux.

Dans le présent travail, nous étudions les données spectrales R.M.N. et I.R., et certaines propriétés de ces imidates de formule générale :



I

Fluorhydrines de départ (5)	Imidates monofluorés obtenus	R ^{dt} %
CH ₃ - CHF - CH ₂ OH	a : R = - CH ₂ - CHF - CH ₃	79
CH ₃ - CHOH - CH ₂ F	b : $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{F} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \end{array}$	70
C ₂ H ₅ - CHF - CH ₂ OH	c : - CH ₂ - CHF - C ₂ H ₅	82
C ₂ H ₅ - CHOH - CH ₂ F	d : $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{F} - \text{CH} - \text{C}_2\text{H}_5 \\ \end{array}$	71
CH ₃ - CHOH - CHF - CH ₃ thréo	e : $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CHF} - \text{CH}_3 \\ \end{array}$	84
∅ - CHF - CH ₂ OH	f : - CH ₂ - CHF - ∅	88
	g : 	58

Données spectrales :

R.M.N. : Les spectres, mis à part le signal de NH qui apparaît en R.M.N. du proton vers 8,3 ppm pour tous les imidates monofluorés obtenus, ont la même allure que ceux des fluorhydrines de départ (5, 6).

Cependant, les signaux des protons attachés aux carbones portant l'oxygène en R.M.N. du proton, et ceux du fluor en R.M.N. du fluor, sont très déplacés vers les champs faibles.

Ces déplacements sont de l'ordre de 0,8 ppm pour les protons et de 30ppm pour les atomes de fluor.

I.R. : Les spectres I.R. font apparaître entr'autres les deux bandes caractéristiques des vibrations de valence $\nu(\text{NH})$ et $\nu(\text{C}=\text{N})$ du groupement $>\text{C}=\text{N}-\text{H}$. Les fréquences de ces deux vibrations, comme le montre le tableau ci-dessous, ne varient pratiquement pas lorsque le radical R (formule I) change. Ces deux fréquences, dans le cas des imidates du type $\text{R}'-\text{C}(=\text{NH})\text{XR}$, sont en effet surtout influencées par la nature du groupement R' et de l'hétéroatome X ; le groupement R est pratiquement sans influence sur elles (7).

Tableau.

Composés	R . M . N ^M .				I . R .	
	δ_{NH}	$\delta_{\text{H-C-F}}$	$\delta_{\text{H-C-O}}$	δ_{F}	ν_{NH}	$\nu_{\text{C=N}}$
a	8,3	4,8	4,25	151,7	3366	1663
b	8,3	:	:	192,3	3366	1660
c	8,3	:	:	195,3	3370	1666
d	8,3	:	:	157	3370	1670
e	8,27	4,68	5	156	3372	1670
f	8,3	5,65	4,4	155,3	3370	1663
g	8,25	4,5	4,9	154	3368	1665

* Les spectres de R.M.N. sont enregistrés sur un appareil JEOL C-60HL offert à la Faculté des Sciences de Tunis par l'AUPELF, que nous remercions vivement.

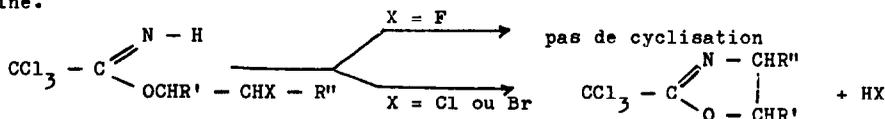
R.M.N. du proton : solvant CCl_4 , référence interne T.M.S., δ ppm.

R.M.N. du fluor : solvant et référence interne CCl_3F , δ ppm.

I. R. : solvant CCl_4

Propriétés :

Mis à part les composés a et f qui se colorent très légèrement, ces imidates fluorés sont des liquides incolores et stables à la température ordinaire. Distillés sur un milieu basique, ils ne donnent pas lieu à la réaction de cyclisation conduisant aux oxazolines. Cette cyclisation a été par contre observée (8) pour les imidates obtenus par action d'un nitrile sur une chlorhydrique ou une bromhydrique.



Ce résultat, qui distingue les imidates fluorés de leurs homologues halogénés, pourrait être rattaché à la solidité de la liaison (C - F) et confirme les conclusions auxquelles nous avons abouti dans de travaux précédents (9).

Références :

- 1) - A. PINNER, "Die Imidoäther und ihre Derivate" Oppenheim, Berlin (1892).
- 2) - G.D. LANDER, F.T. JEWSON, J. Chem. Soc., 83, 766 (1903).
- 3) - On ajoute à 0,1M de fluorhydrique 0,25g de sodium ; lorsque tout le sodium est transformé, on additionne en une seule fois 0,05 M de trichloroacétonitrile. Le mélange réactionnel est maintenu à température ordinaire et sous agitation magnétique pendant une durée qui varie entre 12h et 24h selon la fluorhydrique utilisée. Ce mélange est ensuite distillé sous vide sans lavage préalable à l'acide acétique. La distillation fournit deux fractions :
 - La première correspond à la fluorhydrique de départ utilisée en excès.
 - La seconde à l'imidate monofluoré.
- 4) - F.C. SCHAEFER, G.A. PETERS, J. Org. Chem., 26, 412 (1961).
- 5) - a : G. ARANDA, J. JULLIEN, Bull. Soc. Chim. 1890 (1965).
b : A. BAKLOUTI, J. JULLIEN, Bull. Soc. Chim. 2929 (1968).
- 6) - G. ARANDA, J. JULLIEN, Bull. Soc. Chim. 135 (1966).
- 7) - B. BACCAR, R. MATHIS, A. SECCHES, J. BARRANS, F. MATHIS, J. Mol. Struct. 2, 369 (1971).
- 8) - a : R. TAGUCHI, M. TOMOEDA ET I. ARATANI., J. Amer.Chem. Soc.,78,1468 (1956).
b : Travaux en cours.
- 9) - A. BAKLOUTI, Doct.Sc. Orsay, (1969).