

SYNTHESE DE N-FLUORAMINES PAR CF₃OF. APPLICATION AUX BASES DE SCHIFF

J. Leroy

Commissariat à l'Energie Atomique, Centre d'Etudes de Vaujours, BP n°7- 93270 SEVRAN.
GERCOA, Centre National de la Recherche Scientifique - 94320 THIAIS.

F. Dudragne, J.C. Adenis, C. Michaud[†]

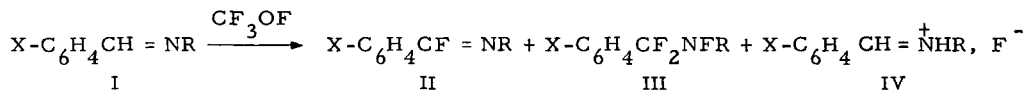
Commissariat à l'Energie Atomique, Centre d'Etudes de Vaujours, BP n°7- 93270 SEVRAN.

(Received in France 7 June 1973; received in UK for publication 12 June 1973)

La synthèse de N-fluoramines par action du fluor élémentaire sur les amines a fait l'objet d'un nombre restreint de travaux (1-4). Ce fait est probablement dû en grande partie aux problèmes liés à l'utilisation de ce gaz. Son action souvent non sélective conditionne le choix du substrat. Cependant, avec des conditions opératoires sévères, cette action peut être contrôlée. Ainsi, Merritt et Johnson ont-ils pu étendre l'addition du fluor élémentaire sur les oléfines aux bases de Schiff (benzylidène alkylamines) (5). **

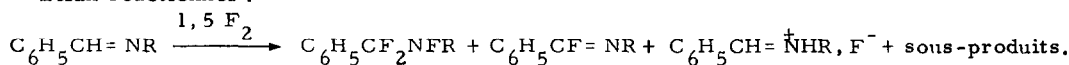
D'autre part, Barton et coll. (6-9) ont mis en évidence l'intérêt des composés fluoroxy pour la synthèse des stéroïdes fluorés. En particulier, le fluoroxy trifluorométhane (CF₃OF) s'additionne aisément sur les doubles liaisons carbone-carbone activées (éthers d'énol, énamines) ou non activées (esters vinyliques), ce qui en fait l'intérêt.

Nous montrons ici que de façon assez inattendue, CF₃OF additionne également l'élément fluor sur la double liaison carbone-azote des bases de Schiff pour conduire à l' α, α -difluoro fluoramine III, par l'intermédiaire du fluorure d'imidoyl II. Les rendements sont généralement bons et les conditions opératoires plus aisées qu'avec le fluor.



	X	R
a	H	C(CH ₃) ₃
b	H	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃
c	H	CH ₂ C(CH ₃) ₃
d	H	} cyclohexyl (C ₆ H ₁₁)
e	p. F	
f	p. NO ₂	

** Bilan réactionnel :



Nous avons effectué quelques essais comparatifs addition de fluor élémentaire selon (5) et action de CF_3OF :

Ia conduit dans les deux cas à la fluoramine IIIa, mais le produit brut obtenu avec CF_3OF est plus "propre" (RMN F) que celui obtenu avec le fluor.

Id a subi également cette comparaison et l'essai de fluoration directe n'a pas permis de mettre III d en évidence mais de très nombreux sous-produits fluorés. Au contraire, CF_3OF conduit aisément à la fluoramine III d, les meilleurs résultats étant obtenus avec le mode opératoire suivant (A) :

A/ 3 g (16 mmoles) de Id, en présence de 2 g de NaF, dans 150 ml de CFCl_3 anhydre sont fluorés (en 100 min.) par 22 mmoles de CF_3OF (10 % dans N_2 sec). Après purge à l'azote, on filtre et on évapore. Le produit résiduel est passé rapidement sur colonne de gel de silice (10 x 100 mm, gel 0,05 - 0,2 mm), entre 0 et 10°. Eluant : CFCl_3 . On recueille (en 15 min.) une fraction de 150 ml débarrassée de HF et des sous-produits solides. Après évaporation du solvant, on obtient 2 g (8,3 mmoles). Rdt. : 52 % de N-fluoro-N-cyclohexyl- α, α -difluorobenzylamine III d (liquide incolore -15° → solide blanc Tf 25-30°).

Spectre de masse (70 eV) : m^+/e , $M = 243 (0,18)$; $M - \text{C}_6\text{H}_{11}\text{NF} = 127 (1)$

Analyse : Calc. pour $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{NF}_3$: C 64,18; H 6,24; N 5,76; F 23,82

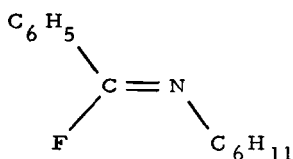
trouvé : C 63,46; H 6,57; N 6,33; F 23,02

Infra-rouge : absence de groupe fonctionnel entre 1540 et 2000 cm^{-1} .

RMN (sol. 20 % (v/v) dans CFCl_3 , 34°5) ^{19}F : \emptyset ppm/ CFCl_3 : CF_2 90,0; NF 97,5.

^1H : δ ppm / T MS : H (α de N) 2,66 et 3,22 (JEOL C-60 HL, ^1H 60 MHz; ^{19}F 56,4 MHz)

B/ Si l'on réduit la quantité de CF_3OF à 11 mmoles et si l'on opère sans NaF à -25°, les autres conditions étant inchangées, on obtient après séparation de IV d, le fluorure de N-cyclohexyl-benzimidoyl "syn" II d (voir remarque).



"syn" II d

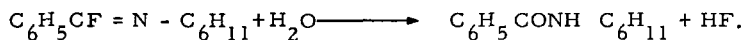
IR : $\nu_{\text{CF}=\text{N}} = 1722 \text{ cm}^{-1}$

RMN \emptyset F ($\text{CFCl}_3/\text{CFCl}_3$) 50,7 ppm

δ H ($\text{CFCl}_3/\text{T MS}$) 3,86 ppm

Ce composé, liquide incolore, exposé à l'humidité atmosphérique se transforme en quelques minutes en N-cyclohexyl-benzamide (1,45 g - 7 mmoles).

($\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1680 \text{ cm}^{-1}$).

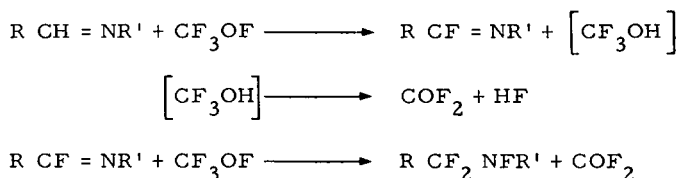


L'imine Ib (2 g - 12 mmoles) traitée par CF_3OF (14 mmoles) selon A conduit aisément à III b. Le produit brut, après séparation des solides, ne contient aucun sous-produit hormis HF qu'on élimine par passage rapide sur gel de silice. On obtient 0,87 g (4 mmoles - Rdt. 33 %) de III b (IR, RMN H et F, analyse élémentaire, correspondent au produit attendu).

Remarque : Un composé analogue à II d "syn" se retrouve mélangé en proportions variables, à la fluoramine III pour e et f. Dans le cas c, nous obtenons II c exclusivement : RMN F (CFCl_3) : singulet ϕ 48,3 ppm attribué à l'isomère "syn" ($\nu_{\text{CF=N}} = 1722 \text{ cm}^{-1}$). Doublet de doublet ($J = 12, 13$ et $1, 97 \text{ Hz}$ à ϕ 55 ppm, en proportion comparable à "syn" II d). Ce doublet est présent en faible proportion dans la plupart des cas d, e, et f, avec des paramètres RMN F très voisins : pour d, à $\phi = 54,6 \text{ ppm}$ de CFCl_3 , doublet de doublet ($J = 11, 63$ et $1, 40 \text{ Hz}$). On pourrait à priori attribuer ce signal à l'isomère II "anti" mais aucune donnée supplémentaire sûre [pas d'absorption IR nette à 1686 cm^{-1} (5) ; couplages relativement grands par rapport à ceux donnés par la littérature (cis et trans fluoropropène (10)] ne permet de l'affirmer.

Bilan de la fluoration par CF_3OF .

Pour toutes les bases de Schiff étudiées (R = alkyl ou cycloalkyl), il y a eu réaction, et les gaz sortants ont été examinés par spectroscopie infra-rouge. Nous avons pu mettre ainsi en évidence la présence de COF_2 identifié par comparaison avec le spectre d'un échantillon authentique ($\nu_{\text{C=O}}$ bande large : $1900-2000 \text{ cm}^{-1}$. Deux maxima d'absorption : 1943 et 1968 cm^{-1}). Cependant, la présence de ce gaz, reliée aux différents composés obtenus ne permet pas encore de proposer un mécanisme précis mais seulement un bilan réactionnel :



On remarquera qu'une telle fixation de trois atomes de fluor par action du réactif CF_3OF a déjà été obtenue par Barton (8) dans le cas du diphenylacétylène. Par ces réactions, CF_3OF se rapproche plus du fluor élémentaire que des composés auxquels on le compare habituellement, notamment le fluorure de perchlore FClO_3 .

La barrière d'inversion de l'azote dans les dérivés du type III ainsi obtenus et comportant le motif $-\text{CF}_2\text{NF}-$ sera comparée ultérieurement à celle des composés ayant le motif $-\text{CH}_2\text{NF}-$ que nous avons précédemment préparés (11).

Références

- (1) C.M. Sharts, *J. Org. Chem.*, 33, 1008 (1968).
- (2) C.L. Coon, M.E. Hill, et D.L. Ross, *J. Org. Chem.*, 33, 1387 (1968).
- (3) R.A. Wiesboeck et J.K. Ruff, *Tetrahedron*, 26, 837 (1970).
- (4) C. Michaud, F. Dudragne, S. Bonjean et J. Leroy, *Bull. Inform. Sci. Tech. C.E.A.*,
161, 51 (1971).
- (5) R.F. Merritt et F.A. Johnson, *J. Org. Chem.*, 32, 416 (1967).
- (6) D.H.R. Barton, L.S. Godinho, R.H. Hesse, et M. M. Pechet, *Chem. Comm.* 804
(1968).
- (7) D.H.R. Barton, A.K. Ganguly, R.H. Hesse, S.N. Loo, et M. M. Pechet,
Chem. Comm., 806 (1968).
- (8) D.H.R. Barton, L.J. Banks, A.K. Ganguly, R.H. Hesse, G. Tarzia et M. M. Pechet,
Chem. Comm., 227 (1969).
- (9) D.H.R. Barton, R.H. Hesse, M. M. Pechet, G. Tarzia, H. T. Toh et N.D. Westcott,
Chem. Comm., 122 (1972).
- (10) R.A. Beauder et J.D. Baldeschwieler, *J. Mol. Spectry*, 9, 30 (1962).
- (11) J. Cantacuzène, J. Leroy, R. Jantzen, F. Dudragne, *J. Amer., Chem. Soc.*
94, 7924 (1972).