

GREFFAGE DE PERFLUORES INSATURES SUR LES ENAMINES

J.C. Blazejewski et D.Cantacuzène

C.E.R.C.O.A. - C.N.R.S. 2 rue Henri Dunant 94320 THIAIS

(Received in France 7 September 1973; received in UK for publication 13 September 1973)

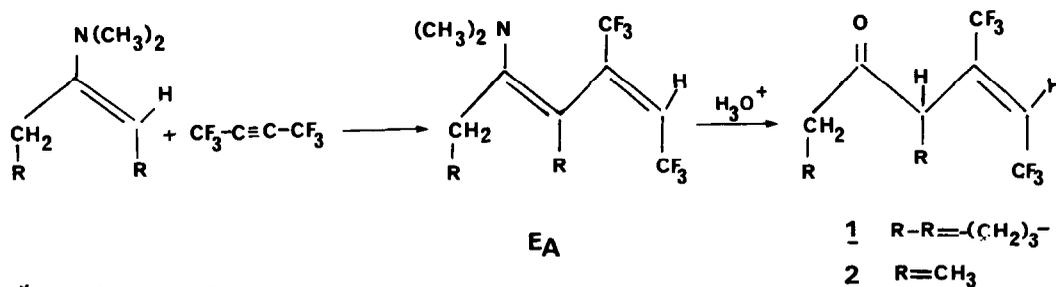
Le but de cette recherche est de greffer une chaîne perfluorée sur une molécule organique fonctionnelle permettant des transformations chimiques ultérieures. Si la chaîne perfluorée est courte, on peut escompter des propriétés phytosanitaires ou pharmacologiques, si la chaîne est longue des propriétés tensioactives.

Il est connu que la substitution d'un hydrogène par un fluor sur un carbone sp^2 diminue la densité électronique du système π et permet donc l'attaque des dérivés perfluorés par les nucléophiles (1). Ainsi les alcools et les amines s'additionnent bien, dans des conditions opératoires modérées sur les oléfines et acétyléniques perfluorés. Les énamines réagissent également avec les perfluoroalcènes pour conduire, dans certains cas, à des cétones α β éthylénique perfluorées (2). Les résultats que nous décrivons ici sont relatifs à l'action du perfluorobutyne sur les énamines. D'autre part l'action du perfluoropropène a été reprise : nous avons mis en évidence la formation d'une énamine perfluorée différente de celle décrite (2) qui conduit à deux cétones perfluorées insaturées isomères cis-trans. Nous obtenons des résultats comparables avec le perfluoroheptène étudié ici.

Perfluorobutyne

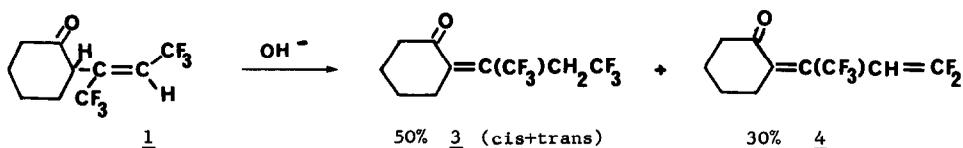
L'énamine (0,1 mole) est additionnée à une solution de perfluorobutyne (0,12 mole) dans un mélange de Fréon II3* et de chloroforme (réaction exothermique). Sur le spectre de résonance magnétique nucléaire des énamines obtenues on observe le motif $(CF_3)CH = C(CF_3)-R$ tant en R.M.N. du proton que du fluor. D'autre part la présence d'un signal unique pour le groupe $N(CH_3)_2$, l'absence de proton vinylique et d'hydrogène déplacé vers les champs faibles, implique le passage par une énamine intermédiaire de type E_A (schéma I).

SCHEMA I



* Trifluorotrchloroéthane

L'hydrolyse acide du mélange réactionnel (à 50° pendant 4 h) conduit à la cétone correspondante avec un rendement de 50%. Seules les cétones où les groupes CF_3 sont en trans de la double liaison sont obtenues (3). Dans le cas où $\text{R-R} = -(\text{CH}_2)_3-$ le spectre de R.M.N. montre la présence d'un produit 3 dans les proportions $\frac{3}{1} = 20/80$. Le composé 3 (séparé de 1 par C.P.V.) est un isomère de 1 et provient d'une migration de l'hydrogène allylique situé en α du carbonyle. Cette migration peut être favorisée : en traitant 1 par de la soude à 20% on obtient en effet deux produits majoritaires : 3 et 4 (élimination de HF).



La cétone 3 se présente sous forme d'un mélange de deux isomères cis et trans à double liaison exocyclique : ils ont été séparés par C.P.V. Les caractéristiques physicochimiques des produits obtenus sont résumées dans le tableau I

TABLEAU I

Caractéristiques physicochimiques des cétones obtenues par action du perfluorobutyne sur les énamines(10).

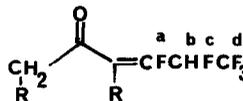
Cétones	Eb ₁₅	IR [*] cm ⁻¹	R. M. N. *			ϕ_{F_b}	ϕ_{F_c}	JF _b F _c
			δ_{H_a}	J H _a H _b	J H _a H _c			
 <u>1</u>	85°	1682 w 1730 s	6.28	7.8	1.5	60	65	2.0
 <u>2</u>	52°	1678 1737	6.28	8.1	1.2	59	64	2.1
 <u>3</u> cis et trans	85°	1705 1712	3.3	10.2	1.5	65	58.4	3.8
	F=45°	1715 1727	3.1	10	1.7	65	59.6	4.5
 <u>4</u>		1640 w 1715 s 1730 s	4.9	24 1.5		78 81.7	61.7	2.8

* Les spectres IR ont été pris dans CCl_4 (w: faible intensité, s: forte intensité). Les déplacements chimiques en RMN du proton sont donnés en ppm par rapport au TMS, en RMN du fluor, en ppm par rapport à CFCl_3 (solvent CCl_4); les couplages sont donnés en Hz; δ_{Hd} pour 1 et 2 = 3.52 et 3.68 ppm respectivement.

Perfluoroalcènes de type $\text{CF}_2 = \text{CF} - (\text{CF}_2)_n - \text{CF}_3$ ($n=0$ et $n=4$)
n=0. Que l'on opère à chaud dans le dioxane(2) ou à température ordinaire dans un mélange de fréon II3 et de chloroforme, la condensation des énamines avec le perfluoropropène ($n=0$) conduit toujours, en majeure partie (87%) à une énamine de type E_B (8), contrairement à ce qui avait été décrit antérieurement(2). En effet avant distillation et également après distillation nous

TABLEAU II

Caractéristiques physicochimiques des cétones (10)

5 R-R'-(CH₂)₃6 R=CH₃

Cétones	Eb ₁₅	IR-cm ⁻¹	R . M . N .							
			δ _{H_b}	δ _{CH₃}	J _{H_eF_a}	φ _{F_a}	φ _{F_c}	φ _{F_d}	J _{F_aF_c}	J _{F_aF_d}
<u>5</u> trans	80°	1645 1705	6.12		24	114	204	77	24	7
<u>5</u> cis	120° F=53°	1670 1720	5.38		18	117	204	78	18	6
<u>6</u> trans	68°	1650 1712	6.02	2.08	22.5	113.5	202	77	23.5	
<u>6</u> cis	68°	1673 1698	5.58	1.85	19.5	114	202	76.2	18.5	

Mêmes remarques que pour le tableau I ; l'isomère trans est celui où le groupe carbonyle et le groupe -CHFCF₃ sont en trans de la double liaison ; pour toutes les cétones J_{HbFc} = 43 Hz , J_{HbFd} = 6 Hz, J_{FcFd} = 14 Hz

BIBLIOGRAPHIE

- 1) a) D. Chambers et R.H. Mobbs, Adv. Fluorine Chem. 4, 50 (1965) London Butterworths
b) W.A. Sheppard et C.M. Sharts, Organic Fluorine Chemistry -W.A. Benjamin (1969)
- 2) N.I. Delyagina, E.Ya. Pervova et I.L. Knunyants, Dokl. Akad. Nauk. SSSR 176, 93 (1967)
- 3) S. Andreades J. Amer. Chem. Soc. 84 864 (1962)
- 4) J.W. Emsley, J. Feeney et L.H. Sutcliffe, Progress in nuclear magnetic resonance spectroscopy volume 8, part 3 p.189 Pergamon Press 1972
- 5) R.A. Beaudet et J.D. Baldeschwieler J. Mol. Spect. 9 30 (1962)
- 6) a) A.D. Cross et P.W. Landis J. Amer. Chem. Soc. 84 1736 (1962)
b) M. Takahashi, D.R. Davis et J.D. Roberts J. Amer. Chem. Soc. 84 2934 (1962)
- 7) On obtient également un produit lourd dont la structure est à l'étude.
- 8) E_B pourrait provenir d'une transposition de l'énamine décrite (2), car dans certaines conditions, on observe la présence d'un motif CF₃-CF = CF-C = C-CH qui évolue très vite vers le motif CF₃-CFH-CF = C-C=C-
- 9) Dans le cas où NR'₂ = morpholino et R-R'-(CH₂)₃, les énamines montrent un déplacement chimique de 5.25 et 4.95 ppm pour H^a et un déplacement en fluor respectivement de 76.2 et 77.6 ppm pour le groupe CF₃.
- 10) Les analyses élémentaires C,H,N,F sont en accord avec la théorie : précision 2% pour C,N,H ; 4% pour F (produits 1,2,3,4,5,6,7).