

CONDENSATION THERMIQUE D'AMINES HETEROCYCLIQUES AVEC LE PERFLUOROBUTYNE.

J.C. Blazejewski, D. Cantacuzène, C. Wakselman*

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

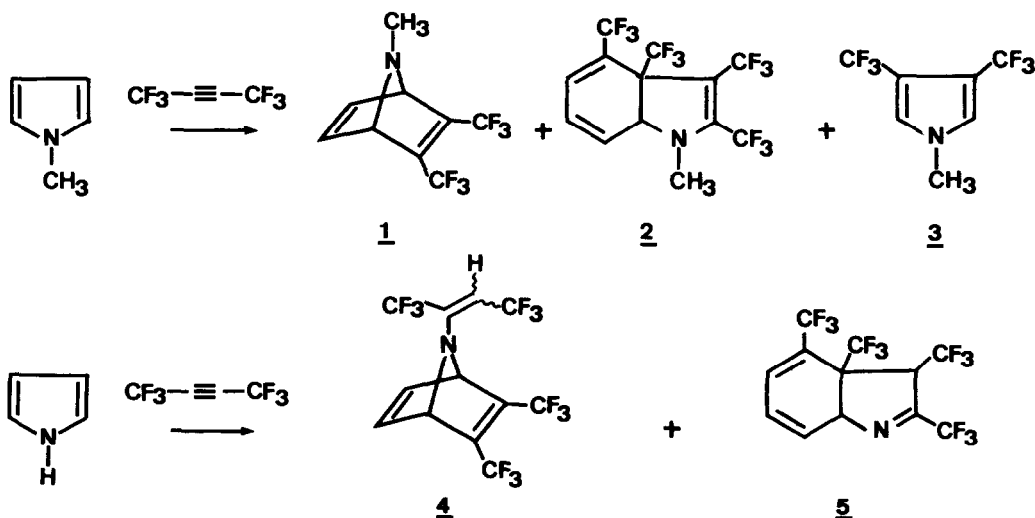
(Received in France 14 August 1974; received in UK for publication 30 December 1974)

La condensation des perfluoroalcènes et alcynes avec les amines insaturées, énamines (1,2) ou ynamines (3), permet d'accéder directement à des composés polyfluorés.

Nous avons poursuivi cette étude en examinant le comportement d'amines hétérocycliques : pyrrole, N-Méthyl pyrrole, indole. Ces amines ne se condensent bien thermiquement qu'avec les composés insaturés perfluorés les plus réactifs, tel le perfluorobutyne-2.

Dans la série du pyrrole, nous n'avons pas observé, avec le perfluorobutyne, la compétition entre réactions de type Michael et condensation de type Diels-Alder, qui a été décrite avec l'acide acétylènedicarboxylique et ses esters (4). Dans les conditions opératoires utilisées (chauffage à 75°C dans un autoclave, pendant 16 heures, du mélange réactionnel), nous avons obtenu uniquement des composés résultant initialement de réactions de Diels-Alder

SCHEMA I

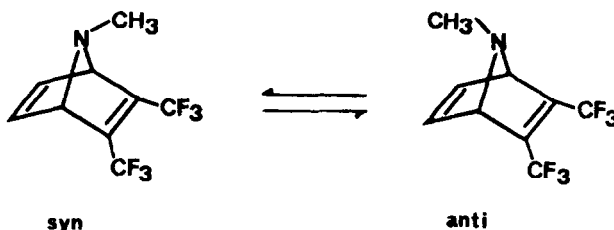


N-Méthyl pyrrole :

L'aza-7-norbornadiène 1, obtenu à partir du N-Méthyl pyrrole, est instable thermiquement(9) on observe vers 50°C les deux réactions possibles de rétro Diels-Alder, avec formation de N-Méthyl pyrrole et de N-Méthyl bis (trifluorométhyl)-3,4 pyrrole 3 (10). Ce comportement est comparable à celui observé par Weiss en série furannique (5).

Le spectre de R.M.N. du composé 1 (60 MHz, solvant CD_2Cl_2), présente à température ambiante un seul signal dû au groupement Méthyle, de même qu'un seul type de protons vinyliques. A plus basse température ($-30^\circ C$), on observe la présence de deux signaux Méthyle (proportion : 70/30, $\Delta\nu = 6,4$ Hz) ainsi que deux signaux correspondant aux protons vinyliques ($\Delta\nu = 15$ Hz) des invertomères syn et anti dus à une inversion lente de l'Azote (6). (Schéma II).

SCHEMA II



L'analyse de la forme des raies en fonction de la température permet de déterminer une énergie libre de $14,9 \text{ Kcal.mole}^{-1}$ à $25^\circ C$ pour le processus de passage du conformère le plus abondant au conformère le moins abondant. On peut comparer ce résultat à ceux relatifs aux acides N-alkyl-aza-7-bicyclo (2.2.1) heptadiène-2,5-dicarboxylique-2,3, obtenus dans la pyridine (7) plutôt que dans le diméthylsulfoxyde (6).

Le composé majoritaire dihydroindolique 2, analogue à celui obtenu avec les esters acétylène dicarboxyliques (4), provient de la condensation de 1 avec une seconde molécule de perfluorobutyne(1). Si on augmente légèrement la température de la réaction ($85^\circ C$) et sa durée (24 h) seuls les produits 2 et 3 sont isolés; on n'observe plus la présence du composé 1.

Pyrrole:

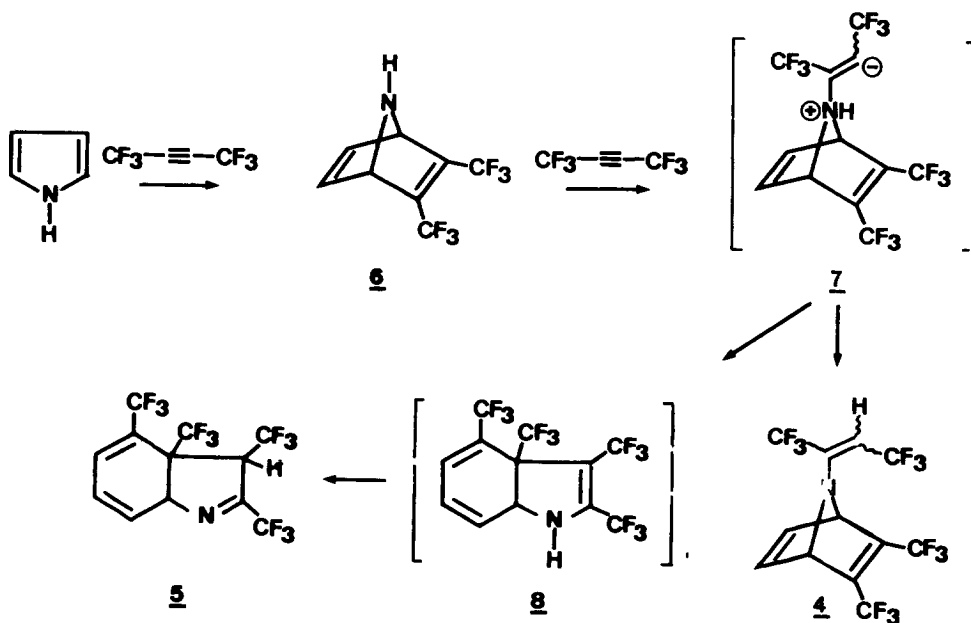
Les aza-7-norbornadiènes N substitués 4, qui à notre connaissance n'ont pas d'analogues en série acétylène dicarboxylique, présentent une stéréochimie autour de la double liaison énaminique. L'isomère Z (25%) a été obtenu par distillation à la bande tournante, l'isomère E (12%) a été séparé des fractions plus lourdes de distillation ($Eb_{27} = 88^\circ C$) par chromatographie sur alumine (éluant: pentane).

Le dérivé dihydroindolique 5 n'a pas non plus d'équivalent dans la série acétylène dicarboxylique. Nous proposons pour expliquer sa formation, ainsi que celle du composé 4, l'intervention durant la réaction d'un intermédiaire bis (trifluorométhyl)-2,3-aza-7-bicyclo (2.2.1)-heptadiène-2,5 6. (Schéma III). (Le composé 6 a par ailleurs pu être isolé par hydrolyse de 4 par l'acide sulfurique concentré dans le dioxane). La condensation d'une seconde molécule de perfluorobutyne sur cet intermédiaire, conduirait au zwitterion 7 qui peut évoluer vers 4 par prototropie ou bien vers 5 via 8 par réarrangement. (12).

Nous n'avons pu mettre en évidence un passage directe possible de 4 vers 5 par réarrangement de type amino-Claisen. En effet, le composé 4 chauffé en tube scellé vers $150^\circ C$ subit une réaction de rétro Diels-Alder pour conduire au N-bis (trifluorométhyl)-1,2 éthylène-pyrrole. (13).

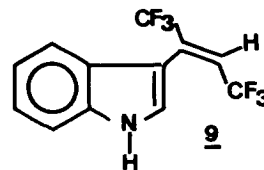
Ce dernier composé peut également être envisagé comme intermédiaire lors de la formation du produit 4, mais il est connu qu'en l'absence de catalyseur la liaison NH du pyrrole ne s'aditionne pas aux composés perfluorés insaturés (8).

SCHEMA III



Indole:

La condensation de l'indole avec le perfluorobutyne (chauffage à 100°C pendant 48 heures) se fait avec un mauvais rendement (10%). Le produit majoritaire obtenu 9 provient d'une réaction de Michael.



En conclusion, il apparaît que la condensation du N-Méthyl pyrrole avec le perfluorobutyne conduit à des composés fluorés analogues à ceux obtenus avec l'ester acétylène dicarboxylique, mais sensiblement plus stables.

Le comportement du pyrrole est fort différent: on obtient des hétérocycles fluorés, dérivés de l'aza-7-norbornadiène et du dihydroindole, qui n'ont pas d'équivalent en série acétylène dicarboxylique.

Caractéristiques physicochimiques des produits de condensation d'amines hétérocycliques
avec le perfluorobutène-2.

composé	Rdt%	Eb °C 20	*R.M.N. ¹ H (δ en ppm, référence TMS)	*R.M.N. ¹⁹ F (δ _{CF₃} en ppm, référence CFC ₃)
<u>1</u>	30	52	2,12 (CH ₃); 4,35 (2H); 6,85 (2H)	63 (singulet)
<u>2</u>	42	115 F=56	2,8 (CH ₃); 4,05 (1H, doublet J=4,5) 6,2 (2H); 6,9 (1H)	52,5 (décuplet J=11); 63,7 (massif, 6F) 70,5 (quadruplet déquadruplé, J=11 et 7)
<u>3</u>	2	100 F=41	3,6 (CH ₃); 6,8 (2H)	58,3 (singulet)
<u>4</u> Z	25	70	5,2 (1H, quadruplet J _{FH} =9) 5,45 (2H); 7,1 (2H)	52,5 (doublet J _{FH} =9); 63 (singulet) 66,6 (singulet)
<u>4</u> E	12	85	4,75 (1H, quadruplet J _{FH} =8,3) 5,1 (2H); 7,1 (2H)	55,4 (quadruplet dédoublé, J=10,6 et 8,3) 63 (singulet); 63,5 (quadruplet J=10,6)
<u>5</u>	6	85 F=47	4,3 (1H, quadruplet J _{FH} =8,5) 5,15 (1H); 6,4 (2H); 6,9 (1H)	60 (quadruplet J _{FF} =8,5) 63,7 (undécuplet J=7) 68,7 (massif, 6F)
<u>6</u>			2,5 (1H); 4,85 (2H); 7,1 (2H)	64,2 (singulet)
<u>9</u>	10		6,55 (1H, J _{FH} =7)	60 (doublet déquadruplé, J=7 et 1,8) 69 (structure non résolue)

* Les spectres de R.M.N. ont été enregistrés sur appareil Jeol C60 HL à 60 MHz pour le proton et 56,4 MHz pour le Fluor, solvant CCl₄. Les constantes de couplage sont exprimées en Hz. Le composé 9 présente en I.R. une bande NH caractéristique à 3480 cm⁻¹ (solvant CCl₄).

Références

- 1 - A. I. Delyagina, E. Y. Pervova, I. L. Knunyants; Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 176, 93, (1967).
- 2 - J. C. Blazejewski, D. Cantacuzène; Tetrahedron Letters, 4241, (1973).
- 3 - J. C. Blazejewski, D. Cantacuzène, C. Wakselman; Tetrahedron Letters, 2055, (1974).
- 4 - a) Advances in Heterocyclic Chemistry: A. R. Katritzky, A. J. Boulton; volume 16, p. 87 Acad. Press., N.Y. & London. (1974).
b) R. M. Acheson, J. M. Vernon; J. chem. Soc. 1148, (1962).
- 5 - C. D. Weiss; J. org. Chem. 27, 3693, (1962).
- 6 - R. Kitzing, R. Fuchs, M. Joyeux, H. Prinzbach; Helv. Chim. Acta. 51, 888, (1968).
- 7 - W. J. Deloughry, I. O. Sutherland; J. C. S. Chem. Comm., 1104, (1971).
- 8 - D. C. England, L. R. Melby, M. A. Dietrich, R. V. Lindsey Jr.; J. Am. chem. Soc. 82, 5116, (1960).
- 9 - Ce composé n'a pu être obtenu pur que par chromatographie sur alumine (éluant: pentane/ benzène : 10 / 1).
- 10 - La proportion du composé 3 est environ de 2%.
- 11 - Les passages 1 - 2 et 6 - 5 ne peuvent se démontrer aisément puisque 1 et 6 régénèrent le pyrrole thermiquement.
- 12 - Un mécanisme concerté peut également être envisagé.
- 13 - On obtient ce composé avec un rendement de 50% après 3 heures de chauffage, accompagné de 5% du produit résultant de l'autre réaction de rétro Diels-Alder possible, et de 5% d'un composé non identifié.