

CETONES α PERFLUOREES

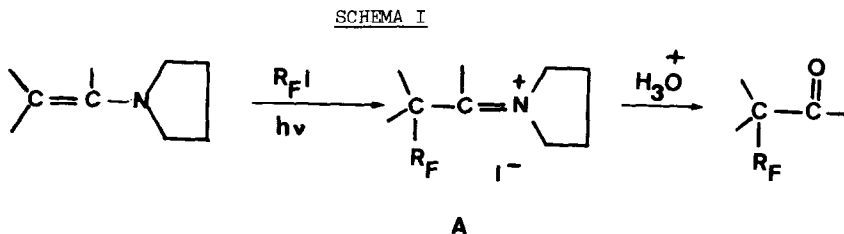
D. Cantacuzène*, R. Dorme

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

(Received in France 19 March 1975; received in UK for publication 8 May 1975)

Nous décrivons ici une méthode simple et générale de synthèse de composés carbonylés comportant en α une chaîne perfluorée. Peu d'exemples de synthèse de ces dérivés existent dans la littérature. Une des méthodes utilisées consiste à hydrater des dérivés acétyléniques (1) (trifluorométhyl acétylène ou trifluorométhyl triméthyl acétylène conduisant respectivement au 3,3,3 trifluoropropanal et à la 3,3,3 trifluoropropanone). D'autres auteurs décrivent (2) l'oxydation du trifluoroéthanol. Enfin, l'action du tétrafluoro-éthylène avec la méthylvinylcétone ou l'aldéhyde acrylique conduit à des tétrafluorocyclobutanes dont un des hydrogènes est substitué par un groupement cétone ou aldéhyde (3).

La méthode utilisée ici consiste à irradier une énamine en présence de perfluoroiodoalcane et de benzophénone comme initiateur (solvant pentane, lampe à vapeur de mercure haute pression, TQ 150) (schéma I).

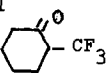
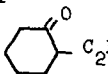
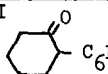
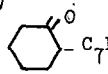
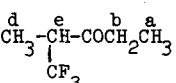
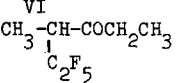
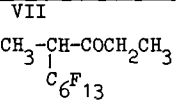
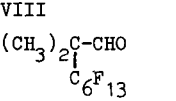
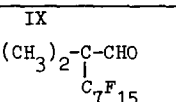
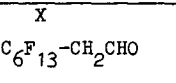


Un essai de réaction de l'acétate de vinyle avec $R_F I$ en présence d'ABN avait été tenté (4) mais les auteurs, bien qu'ils observent l'addition de $R_F I$ sur la double liaison, n'ont pu mettre en évidence l'aldéhyde α perfluoré attendu. Cependant, l'obtention de 6-trifluoro-méthylstéroïdes (cétone γ perfluorée) à partir d'éthers d'énols $\alpha\beta$ éthyléniques a été tentée avec succès (5).

Dans notre cas, l'hydrolyse en milieu acide du composé intermédiaire A soluble dans le pentane conduit à la cétone (ou l'aldéhyde) α perfluorée avec un rendement de l'ordre de 25 à 45 % après purification. Les caractéristiques des différents cétones et aldéhydes synthétisés par cette méthode sont indiquées dans le tableau ci-dessous. Les analyses élémentaires sont en accord avec les formules proposées.

Il est à noter que lors du mélange de l'énamine et du perfluoroiodoalcane, il se forme un précipité (ceci même sans irradiation) dans une proportion d'environ 30 %. Ce solide, non soluble dans le pentane se sépare aisément du mélange réactionnel. Son hydrolyse conduit à la cétone non fluorée correspondant à l'énamine de départ et à $R_F I$, mais nous n'avons pu jusqu'à présent déterminer sa structure. Il ne peut en effet s'agir d'un immonium de type A comme cela

CARACTERISTIQUES DES CETONES $(R_1)(R_2)(R_F)C(=O)R_3$

CETONES	Rdt	Eb	IR (CCl_4) cm	* RMN H	* RMN ^{19}F
I 	30 %	60-70°/15 mm	1735		$\emptyset CF_3 = 69.5$ $^3J_{HF} = 8.2$
II 	40 %	70-80°/15 mm	1725 1738		$\emptyset CF_3 = 83.3$ $\emptyset CF_2 = 118.7$ $J_{FF} = 276.7$ $J_{HF} = 15.2$
III 	45 %	68°/0.5 mm	1725 1680		$\emptyset CF_3 = 82.4$ $\emptyset CF_2 = 115.3-124.5-127.8$
IV 	45 %	80°/0.5 mm	1723 1680		$\emptyset CF_3 = 81.6$ $\emptyset CF_2 = 114.2-122.4-127.0$
V 	30 %	60°/110 mm	1725 1735	$\delta Ha = 1.05$ $\delta Hb = 2.58$ $\delta Hc = 3.38$ $\delta Hd = 1.31$	$\emptyset CF_3 = 69.5$ $^3J_{HF} = 8.5$
VI 	35 %	53°/55 mm	1725 1735	$\delta Ha = 1.05$ $\delta Hb = 2.56$ $\delta Hc = 3.38$ $\delta Hd = 1.31$	$\emptyset CF_3 = 83.7$ $\emptyset CF_2 = 119.5$ $J_{FF} = 279$ $J_{FH} = 19.4-10.2$
VII 	40 %	80°/15 mm	1720 1735	$\delta Ha = 1.05$ $\delta Hb = 2.58$ $\delta Hc = 3.38$ $\delta Hd = 1.32$	$\emptyset CF_3 = 81.6$ $\emptyset CF_2 = 115.2-121.2-123.3-126.6$
VIII 	25 %	60°/15 mm	2700 1715	$\delta CH_3 = 1.33$ $\delta CHO = 9.5$	$\emptyset CF_3 = 80.1$ $\emptyset CF_2 = 117.0-119.1-122.8-126.6$
IX 	25 %	65°/15 mm	2700 1715	$\delta CH_3 = 1.33$ $\delta CHO = 9.6$	$\emptyset CF_3 = 80.3$ $\emptyset CF_2 = 114.9-117.4-120.7-124.9$
X 	10 %	80°/760 mm	1741	$5 CH_2 = 3.15$ $J_{FH} = 18$ $\delta CHO = 9.7$	$\emptyset CF_3 = 81.6$ $\emptyset CF_2 = 110.3-122.0-122.8-126.2$

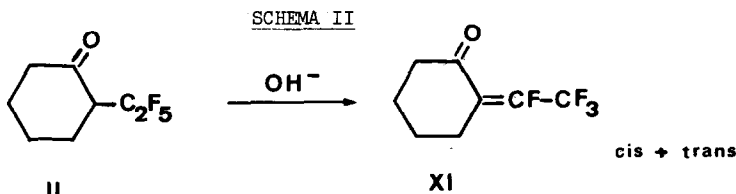
* Les spectres de RMN ont été enregistrés sur appareil JEOL C 60 HL, solvant $CDCl_3$. Les déplacements sont exprimés en ppm. Les constantes de couplage en Hz (référence TMS pour le proton, $CFCl_3$ pour le fluor).

est observé dans l'action des énamines avec CCl_4 (6) puisque nous récupérons la cétone initiale.

Les cétones α perfluorées obtenues sont solubles dans l'eau du fait de leur équilibre avec la forme énolique (ceci est vrai pour les cétones III et IV ; les cétones I et II ne montrent pas de forme énolique en Infra-Rouge. Il est donc préférable d'hydrolyser l'immonium intermédiaire par le minimum d'eau acide. Un exemple type est décrit ici :

0.09 mole de pyrrolidino -2 cyclohexène (13.5 g) sont dissous dans 380 ml de pentane contenant 0.06 mole de $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$ (27 g) et un peu de benzophénone dissoute dans le minimum de benzène. On irradie le mélange en se maintenant sous une très légère pression d'argon et en faisant circuler dans l'appareil du pentane refroidi à -40° . L'irradiation est maintenue pendant 3 H. On filtre alors les cristaux obtenus (10 g) et on chasse le pentane de la solution restante. On obtient ainsi 24 g de l'immonium A. Cet immonium est mis en contact avec 4.5 ml d'eau à 40 % en poids d' H_2SO_4 pendant 2 H. On obtient après extraction à l'éther, lavage de la solution étherée par une solution de bisulfite de sodium et neutralisation, 15 g de cétone III brute. La chromatographie en phase vapeur ne montre que des traces d'autres produits qui n'ont pas été identifiés. Après distillation (Eb 0.5 mm = 65° - 80°), nous obtenons la cétone III pure (10.5 g).

Dans le cas des cétones II, VI et VII, nous observons la formation d'une proportion non négligeable de cétone éthylénique par perte de HF. Cette proportion augmente très nettement si nous utilisons 2 moles d'énamine par mole de $\text{R}_\text{F}\text{I}$ lors de l'irradiation et si le milieu n'est pas assez acide au moment de l'hydrolyse. Ainsi, avec $\text{R}_\text{F}\text{I} = \text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ et le pyrrolidino -2 cyclohexène, nous obtenons le composé XI (schéma II).



Ce produit secondaire a pu être identifié par comparaison avec un échantillon authentique obtenu en traitant la cétone II en milieu basique. Le mélange des 2 isomères cis et trans autour de la double liaison a été obtenu après chromatographie gazeuse préparative. Dans toutes les expériences que nous avons faites, il n'a pas été possible d'éliminer complètement la formation de cette cétone éthylénique (il s'en forme environ 10 %) et la cétone II a été purifiée par distillation à la bande tournante.

XI (c + t) Eb₁₅ = 60° ; IR = 1725-1700-1680 cm^{-1} ; RMN_F (CDCl_3) ; δ CF₃ = 67.4-68.7 ppm ;
 δ F = 125.3-129.9 ; $^2J_{\text{FF}}$ = 6.3-8.5 Hz ; $^5J_{\text{FH}}$ = 0.7 Hz

Les cétones I, V et VI ont également été purifiées par distillation à la bande tournante, l'aldéhyde (X) par CPV sur SE 30. Notons par ailleurs que dans certains cas, le simple chauffage vers 50° pendant 6 H d'une solution d'énamine et de $\text{R}_\text{F}\text{I}$ dans le pentane en présence d'A.B.N. (azobisisobutyronitrile) conduit également aux cétones α perfluorées. La méthode peut être utilisée quand la chaîne R_F est assez longue, c'est-à-dire quand $\text{R}_\text{F}\text{I}$ a un point d'ébullition supérieur à 60° soit à partir de $\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$. Les cétones III et IV ont pu être obtenues

par cette méthode. Cependant, dans la condensation de l'énamine de la diéthylcétone et de $C_6F_{13}I$, le seul produit obtenu est la cétone éthylénique XII (XII = VII - HF). De plus, les aldéhydes VIII et IX n'ont pu être obtenus par cette méthode.

D'autre part, ces mêmes cétones peuvent être préparées à partir des éthers d'énols en particulier quand l'énamine n'est pas stable (cas de l'acétaldéhyde (7)). On a obtenu ainsi avec l'éther vinylique $CH_2 = CH-OCH_2CH_3$ et $C_6F_{13}I$ l'aldéhyde $C_6F_{13}CH_2-CHO$. Cependant, dans ce cas, le rendement est faible car le composé intermédiaire $R_FCH_2-CHIOCH_2CH_3$ s'hydrolyse difficilement (4).

Avec l'éther d'énol de la cyclohexanone la condensation de $C_6F_{13}I$ (par irradiation) conduit à la cétone III avec un rendement sensiblement inférieur à celui obtenu à partir de l'énamine. On observe également dans ce cas la formation d'un produit solide non identifié. Par ailleurs, le chauffage avec solvant (ou sans solvant) de l'énamine avec $C_6F_{13}I$ en présence d'ABN n'a pas conduit à la cétone III.

En conclusion, la condensation des énamines avec les iodures d'alkyle par irradiation constitue une bonne voie d'accès aux cétones et aldéhydes α perfluorées. Ces dérivés carbonylés peuvent également être obtenus à partir des éthers d'énol bien que la condensation sur l'éther vinylique lui-même ne donne que de faibles rendements en aldéhyde, la décomposition du dérivé iodé intermédiaire étant difficile (4) (5). Les composés carbonylés α RF ainsi obtenus sont de bons substrats pour l'étude de la réactivité de la fonction carbonyle substituée en α par un groupe attracteur non photosensible.

BIBLIOGRAPHIE :

- (1) R.N. HASZELDINE, K. LEEDHAM, J. Chem. Soc. 1261, (1954)
- (2) A.L. HENNE, R.L. PELLE, R.M. ALM, J. Am. Chem. Soc. 72, 3370, (1950)
- (3) D.D. COFFMAN, P.L. BARRICK, R.D. CRAMER, M.S. RAASCH, J. Am. Chem. Soc. 71, 490, (1949)
- (4) N.O. BRACE, J. Org. Chem. 27, 3033, (1962)
- (5) W.O. GODTFREDSEN, S. VANGEDAL, Acta Chim. Scand 15, 1786, (1961)
K. ABILDGAARD, Brit. 904, 694, (1962)
- (6) E. ELKIK, P. VAUDESCAL, Compt. Rend. Acad. Sc. Paris 264 C, 1779, (1967)
- (7) G. WITTIG, W. TOCHTERMANN, Chem. Ber. 94, 1692, (1961)
- (8) P. TARRANT, E.C. STUMP, J. Org. Chem. 29, 1198, (1964)