

ENAMINES ET ENAMINOCETONES PERFLUOROALKYLEES

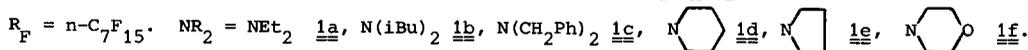
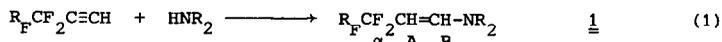
Maurice Le Blanc, Georges Santini et Jean G. Riess

Laboratoire de Chimie Minérale Moléculaire, Equipe de Recherche Associée au CNRS,
 Institut de Mathématiques et Sciences Physiques, Université de Nice,
 Parc Valrose, 06034 NICE CEDEX, France

(Received in France 2 July 1975; received in UK for publication 9 October 1975)

Les travaux antérieurs sur la préparation des énamines en série perfluoroalkylée se limitent à l'addition de la diméthyl et de la diéthylamine sur le trifluoro-3,3,3 propyne et l'hexafluorobutyne-2¹. Ces énamines avaient été obtenues dans des conditions assez mal précisées et apparemment contradictoires, avec de faibles rendements. Elles n'ont été décrites que sommairement; leurs propriétés chimiques et notamment leur hydrolyse n'ont pas été examinées. Il ne semble par ailleurs exister jusqu'ici aucune mention d'une énaminoctone perfluoroalkylée du type $R_FCOCH=CH-N<$.

Nous montrons ici que les perfluoroalkylénamines 1 peuvent être obtenues par addition d'un équivalent d'amine secondaire à un alcyne perfluoroalkylé², dans divers solvants (CCl_4 , $CHCl_3$, Et_2O , dioxanne, $CClF_2CCl_2F$), suivant la réaction (1), à condition d'opérer en atmosphère inerte:

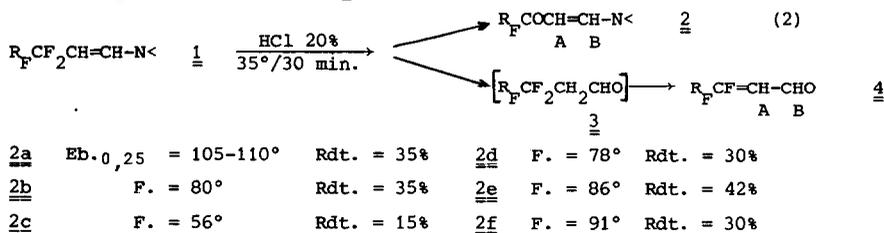


Les conditions de formation et la stabilité de 1 dépendent beaucoup de l'amine employée; pour 1a et 1b la réaction est *complète* après 2h à 5°; les signaux caractéristiques des alcynes en RMN et IR ont alors complètement disparu. Les énamines formées sont caractérisées en solution par RMN ($\delta_{CF_2\alpha} = 100,5$; $\delta_{H_A} = 4,06$, $\delta_{H_B} = 6,65$ ppm; $J_{H_AH_B} = 12$ Hz) et IR ($\nu(C=C) = 1650$ cm^{-1}). Elles sont suffisamment stables pour pouvoir être conservées en solution à 0° pendant plusieurs semaines sans modifications notables, mais se sont décomposées lors d'une tentative de distillation.

L'énamine la plus stable a été obtenue avec la dibenzylamine (1c), mais sa formation est plus lente (36h à 50°). Avec les amines cycliques (1d, 1e, 1f) l'énamine est plus instable et se décompose partiellement au cours de sa formation (entre 0 et 20°).

Les perfluoroalkylénamines 1 ont un comportement très différent de celui de leurs analogues hydrocarbonées vis à vis de l'hydrolyse acide. En effet, le produit prépondérant (55 à 90%) est

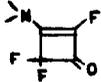
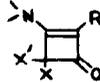
l'énaminocétone 2 et non l'aldéhyde 3 attendu en série hydrocarbonée.



Les rendements plus faibles en énamino-cétone *isolées à l'état pur* sont dus à la présence de faibles quantités (<5% sauf pour 2c) de l'aldéhyde 4, dont la séparation est difficile.

4 ($\delta_{\text{H}_A} = 7,00$; $\delta_{\text{H}_B} = 11,75$ ppm; $J_{\text{H}_A\text{F}} = 36$, $J_{\text{H}_A\text{H}_B} = 15$ Hz; $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1680$, $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1705 \text{ cm}^{-1}$) proviendrait d'une hydrolyse "normale" de 1 en 3 suivie d'une défluorhydratation. Dans un cas, (c), cet aldéhyde s'est formé en quantité plus importante et a été isolé (14%).

Les analyses élémentaires et les données spectroscopiques de 2 sont en accord avec la structure proposée: IR ($\nu(\text{C}=\text{O}) = 1675$, $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1580 \text{ cm}^{-1}$); RMN (δ_{H_A} (d) = 5,30-5,40, δ_{H_B} (d) = 7,75-8,05 ppm; $J_{\text{H}_A\text{H}_B} = 11$ Hz) indiquant que la configuration de la double liaison est probablement E³. Les principaux fragments observés en spectrométrie de masse sont $m/e = \text{M}^+$, $(\text{M}-\text{F})^+$, $(\text{CF}_2\text{COCH}=\text{CHNR}_2)^+$, $(\text{COCH}=\text{CHNR}_2)^+$.

La réaction (2) peut être interprétée par un mécanisme d'assistance impliquant l'azote⁴. La relative instabilité des fluors allyliques dans les énamines 1 permet donc d'accéder aux énamino-cétone 2 en une seule opération pour une voie impraticable en série hydrocarbonée. Notons que l'hydrolyse d'énamines en énamino-cétone, pour donner des composés cyclobuténiques fluorés tels que  et  a déjà été signalée⁵. La généralisation des réactions (1) et (2) et une évaluation de la réactivité et des applications potentielles des énamines et énamino-cétone perfluoroalkylées comme intermédiaires de synthèse est actuellement en cours.

REFERENCES

- ¹a) R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc. (1952) 3490
- b) W.R. Cullen, D.S. Dawson, G.E. Styan, Can. J. Chem. 43 (1965) 3392
- ² G. Santini, Thèse, Nice, janv. 1973
- ³ J. Dabrowski, K. Kamienska-Trela, Spectrochim. Acta. 22 (1966) 211
- ⁴a) Y. Kobayashi, I. Kumadaki, S. Taguchi, Y. Hanzawa, Tet. Lett. (1970) 3901
- b) Y. Kobayashi, I. Kumadaki, Y. Hirose, Y. Hanzawa, J. Org. Chem. 39 (1974) 1836
- ⁵a) J.D. Park, W.C. Frank, J. Org. Chem. 32 (1967) 1336
- b) J.C. Blazejewski, D. Cantacuzène, C. Wakselman, Tet. Lett. (1974) 2055.