

UN NOUVEAU MODE D'ACCÈS AUX α -FLUOROCÉTONES :
 L'OXYDATION ANODIQUE DES ACÉTATES D'ÉNOL EN PRÉSENCE D'IONS FLUORURES

Eliane LAURENT, Robert TARDIVEL et Hugues THIEBAULT,

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - Laboratoire de Chimie Organique III - ERA CNRS 611
 43 Boulevard du 11 Novembre 1918 69622 VILLEURBANNE CEDEX -France-

Abstract : We describe a new route to α -fluoroketones : anodic oxidation of enol-acetates in presence of Et_3N , $3HF$ as agent of fluorination and supporting-electrolyte.

L'halogénéation en α des cétones ne se réalise pas aussi facilement avec le fluor qu'avec les autres halogènes. Les données récentes de la littérature montrent que la formation d' α -fluorocétones par action d'agents à "F⁺ potentiel" (hypofluorites de perfluoroalkyles (1, 2) ou difluorure de xénon (3, 4)) ne prend place, avec de bons rendements, que sur des dérivés d'énol. Ces réactifs, peu commodes à manipuler ou très onéreux, nécessitent aussi le plus souvent d'opérer à basse température.

L'oxydation anodique des acétates d'énol en solution dans l'acétonitrile contenant Et_3N , $3HF$ (5) comme électrolyte support permet de préparer des α -fluorocétones, à température ambiante, en utilisant un agent de fluoration très stable. Cette méthode permet de rendre la double liaison d'un acétate d'énol électrophile en l'oxydant en radical-cation. L'addition des ions fluorures sur ce radical-cation conduit à la fluorocétone (schéma I).

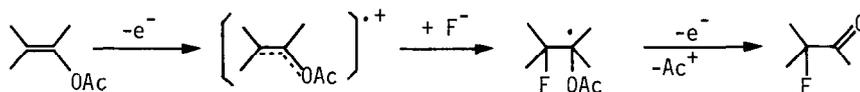
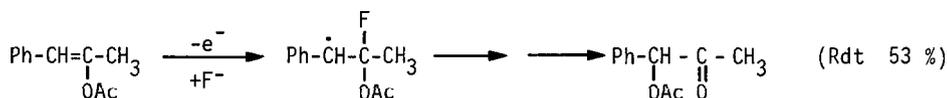


Schéma I

Dans le tableau I, nous avons rassemblé les résultats obtenus avec différents α -acétoxystyrènes et avec l'acétoxy-1 dihydro-3,4 naphthalène. Les rendements en produits isolés varient de 44 à 63 % selon la structure de départ.

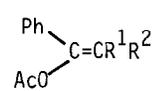
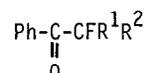
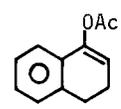
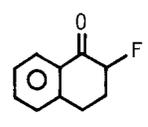
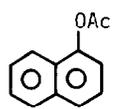
Les résultats obtenus avec l'acétoxy-2 phényl-1 propène montrent que l'évolution de la réaction dépend de la structure de l'acétate d'énol de départ. Dans ce cas, le seul produit formé est une α -acétoxycétone faisant intervenir une migration du groupement acétoxy.



Ces évolutions de la réaction, différentes en fonction de la structure de départ, sont en accord avec nos précédents résultats relatifs à la fluoration d'oléfines (6). L'addi-

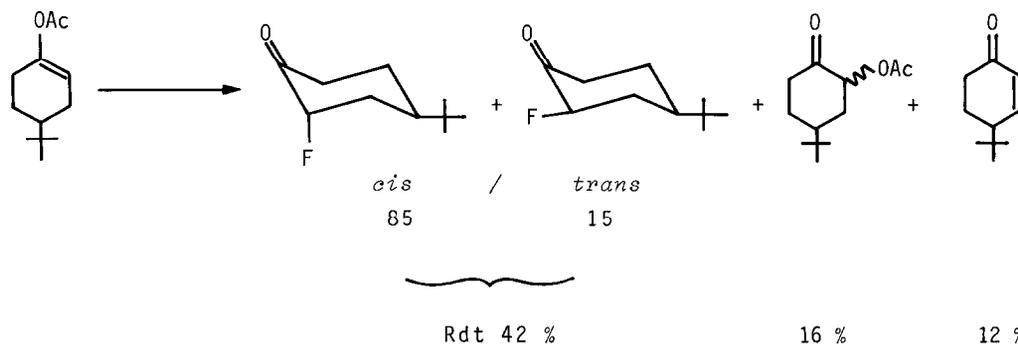
Tableau I

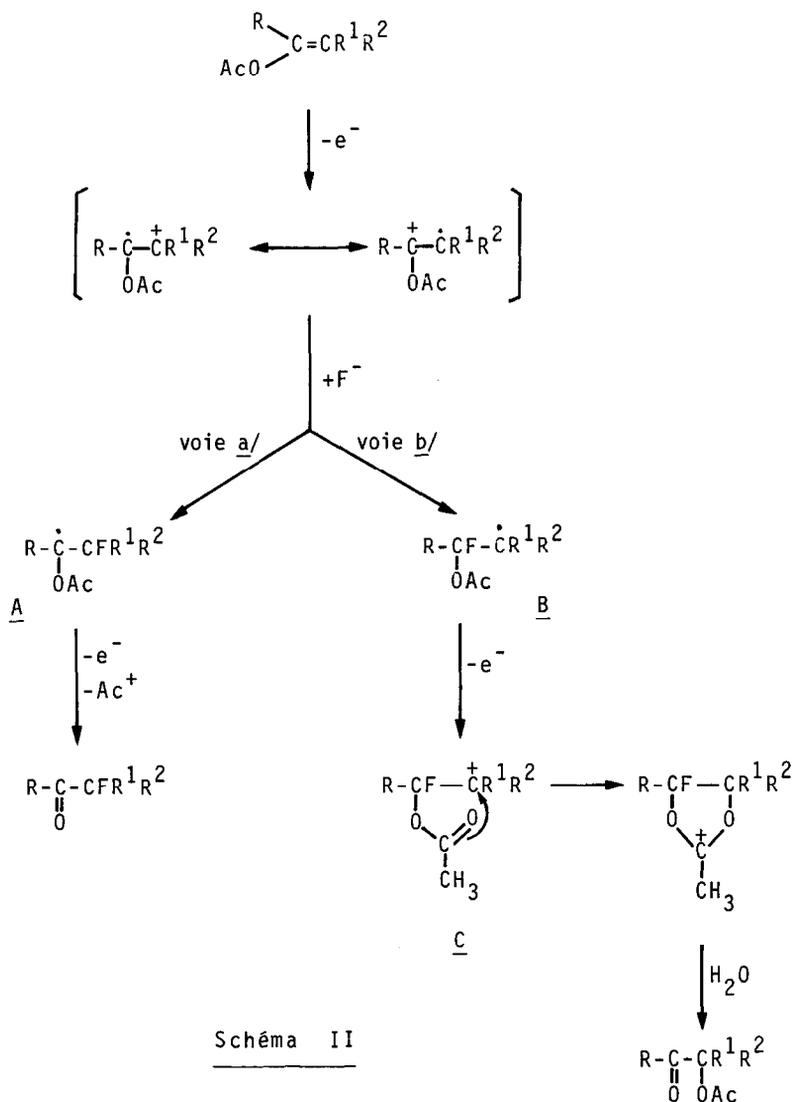
Rendements en produits isolés par oxydation anodique d'acétates d'énol en solution dans l' α -cétonitrile contenant Et_3N , 3HF.

Acétates d'énol 	Rendements en produits isolés %	
	α -fluorocétone 	autres produits
$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$	48	$\text{Ph-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-Ph}$ 3
$\text{R}^1 = \text{H} ; \text{R}^2 = \text{Me}$	63	
$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$	44	$\text{Ph-CO-C(CH}_3\text{)=CH}_2$ 8 $\text{Ph-CO-C(OH)(CH}_3\text{)}_2$ 9
$\text{R}^1 = \text{H} ; \text{R}^2 = \text{Ph}$	45	
	 51	 11

tion de l'ion fluorure sur le radical-cation (schéma II) est régiospécifique et conduit au radical fluoré le plus stable. En effet, avec les α -acétoxystyrènes, la réaction suit la voie a/ ; le radical β -fluoré A étant alors stabilisé par le phényle et le groupement acétoxy. Par contre, avec l'acétoxy-2 phényl-1 propène ($\text{R}^1 = \text{Ph}$), le radical B stabilisé par le phényle est plus stable que le radical A stabilisé par l'acétoxy ; la réaction évolue suivant la voie b/ . L'oxydation de B suivie d'une réaction de participation du groupement acétoxy au niveau de C (schéma II) conduit à l' α -acétoxycétone observée.

Nous avons testé la méthode avec l'acétoxy-1 t-butyl-4 cyclohexène. Dans ce cas, il y a compétition entre les formations de l' α -fluorocétone, de l' α -acétoxycétone et de l' α - β -énone, la formation de l' α -fluorocétone restant néanmoins majoritaire.





En l'absence de groupement susceptible de stabiliser un site radicalaire, la régiospécificité de l'addition des ions fluorures a disparu et les voies a/ et b/ sont compétitives.

Du point de vue stéréochimique, la stéréosélectivité élevée obtenue ($F_a/F_e = 85/15$) paraît intéressante à souligner puisque l'action de XeF_2 (4) ou de l'hypofluorite de perfluoroéthane (1) sur le même substrat conduit seulement à environ 60 % d'introduction du fluor en position axiale.

En conclusion, la formation de fluorocétone apparaît étroitement liée à la stabilité du radical fluoré résultant de la capture par les ions fluorures du premier radical-cation. Avec les acétates d'énol, seule la voie a/ (schéma II) conduit à la fluorocétone. Nous étudions actuellement d'autres dérivés d'énol susceptibles de donner moins facilement la réaction de participation pour tenter d'obtenir le produit désiré également par la voie b/ (8).

Références et notes

- 1 - S. ROZEN et Y. MENAHEM,
J. Fluorine Chem., 1980, 16, 19.
- 2 - W.J. MIDDLETON et E.M. BINGHAM,
J. Amer. Chem. Soc., 1980, 102, 4845.
- 3 - TADAHIKO TSUSHIMA, KENJI KAWADA et TERUJI TSUJI,
Tetrahedron Letters, 1982, 23, 1165.
- 4 - B. ZAJC et M. ZUPAN,
J. Org. Chem., 1982, 47, 573.
- 5 - Les électrolyses sont réalisées, en onde discontinue, dans une cellule à compartiments non séparés sur électrode de Pt; Et₃N, 3HF (produit FLUKA) est utilisé à la concentration de 1 M, l'acétate d'énol est à la concentration de 0,1 M, les électrolyses sont arrêtées après transfert de 2,5 F/mole.
- 6 - A. BENSADAT, G. BODENNEC, E. LAURENT et R. TARDIVEL,
Nouv. J. Chim., 1981, 5, 127.
- 7 - La distribution des isomères *cis/trans* est celle observée sur le brut de la réaction, car nous avons constaté une isomérisation importante de la cétone *trans* en cétone *cis* par passage sur la colonne de chromatographie.
- 8 - En l'absence de participation d'un groupement voisin, on peut envisager une addition d'ions fluorures sur le cation C et la formation de fluorocétone après hydrolyse.

(Received in France 2 December 1982)