

RÉACTIVITÉ DES 2-FLUOROALKYL *p*-TOLUÈNESULPHONATES INSATURÉS VIS-À-VIS DE QUELQUES NUCLÉOPHILES

B. CHARRADA, A. HEDHLI, A. BAKLOUTI

*Faculté des Sciences de Tunis - Département de Chimie
Campus Universitaire, 1060 Tunis, Tunisie*

(Soumis en avril 1997, accepté en juin 1997)

RÉSUMÉ

Les fluorotosylates insaturés sont convertis en fluoroalkyl hydrazines saturées par action de l'hydrazine et en fluoroalkyl thiocyanates et alcanedinitriles insaturés, respectivement par action du thiocyanate de potassium et du cyanure de sodium.

Mots clés : fluorotosylates, fluoroalkylhydrazines, dinitriles.

ABSTRACT

The insaturated fluorotosylates were converted to saturated fluoroalkyl hydrazines by action of hydrazine. The action of potassium thiocyanate and sodium cyanide on these fluorotosylates allows respectively the preparation of homologous fluoroalkyl thiocyanates and insaturated alcanedinitriles.

Key-words : fluorotosylates, fluoroalkylhydrazines, dinitriles.

INTRODUCTION

L'utilisation des 2-fluoroalkyl *p*-toluènesulphonates comme réactifs de synthèse par substitution du groupe *O*-tosyle, constitue une voie d'accès assez commode pour la préparation de dérivés monofluorés [1-5].

L'hydrofluoration régioselective des vinyloxiranes conduisant aux alcools homoallyliques à fluor allylique dont la tosylation fournit les tosylates correspondants [6], nous a incité à étudier le comportement de ces nouveaux tosylates vis-à-vis de quelques nucléophiles.

Afin d'étudier l'influence de la double liaison carbone-carbone, notre choix s'est porté sur l'hydrate d'hydrazine, le thiocyanate de potassium et le cyanure de sodium, dont l'action sur les 2-fluorotosylates saturés a été déjà étudiée [3, 4, 7].

Cas de l'hydrate d'hydrazine

La préparation de monoalkyl hydrazines à partir des alkyl *p*-toluènesulphonates est une voie de synthèse simple et bien connue [8-12].

Appliquée aux 2-fluoroalkyl *p*-toluènesulphonates saturés, cette méthode fournit les mono(2-fluoroalkyl) hydrazines avec des rendements acceptables.

En extrapolant cette méthode aux fluorotosylates insaturés **1** (schéma 1), nous avons constaté que:

- la double liaison est réduite dans tous les cas
- l'atome de fluor est conservé malgré son caractère allylique
- lorsque le carbone voisin du site réactionnel est substitué ($R^3 \neq H$), la substitution du groupe OTs n'a pas lieu.

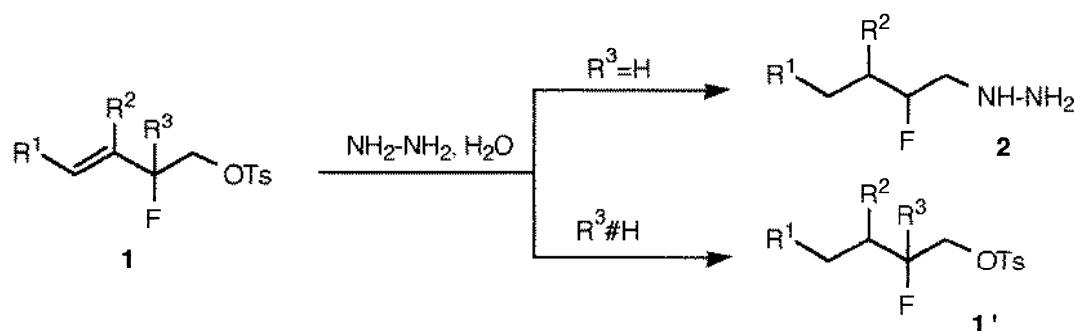


Schéma 1: réaction des fluorotosylates insaturés avec l'hydrazine

Les (2-fluoroalkyl) hydrazines **2** et les fluorotosylates saturés **1'** obtenus sont groupés dans le tableau I.

Il semble d'après notre étude que la réduction de la double liaison carbone-carbone qui est due au caractère réducteur de l'hydrazine [13], est plus lente que la substitution. En effet, lorsque nous soumettons le composé **1d** à l'action de l'hydrate d'hydrazine, nous obtenons après 24 h de contact, l'hydrazine saturée **2d** et l'hydrazine insaturée **2'd** (schéma 2) dans un rapport 1:2.

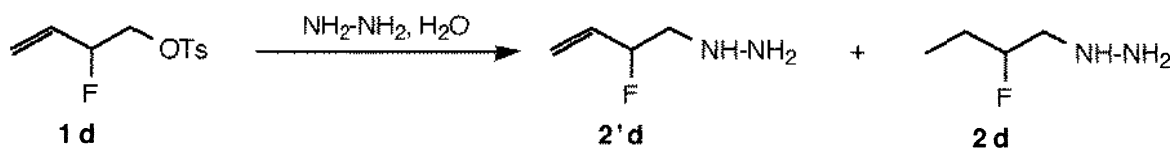


Schéma 2: réaction incomplète du tosylate **1d** avec l'hydrazine

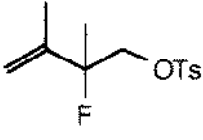
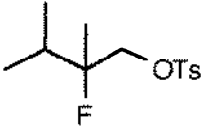
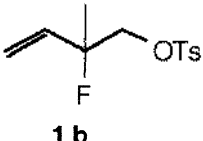
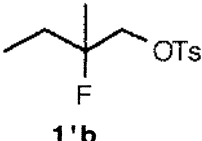
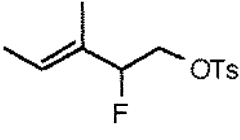
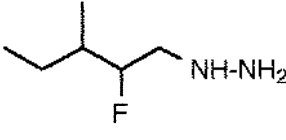
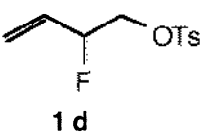
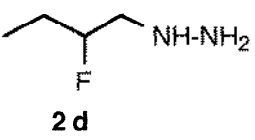
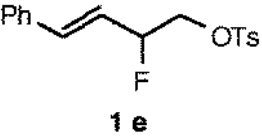
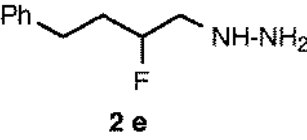
En prolongeant la durée de la réaction à sept jours, l'hydrazine **2'd** est réduite à son tour et seul le composé **2d** est isolé.

L'absence de substitution du groupe *O*-tosyle dans le cas des fluorotosylates β -substitués ($R^3 \neq H$) est en accord avec la nature bimoléculaire de la substitution du groupe OTs qui s'effectue généralement selon un mécanisme S_N2 [4].

Cas du thiocyanate de potassium et du cyanure de sodium

Les résultats obtenus avec ces deux réactifs rappellent ceux obtenus avec l'hydrazine. En effet aussi bien avec KSCN qu'avec NaCN, les fluorotosylates β -substitués (**1a** et **1b**) ne subissent pas de substitution S_N2 et sont récupérés intacts. Avec les tosylates non substitués sur le carbone fluoré, nous obtenons les produits de substitution **3d** et **4c** comme l'indique le schéma 3.

Tableau I: Action de l'hydrate d'hydrazine sur les fluorotosylates insaturés*

Fluorotosylate	Produit	Rdt (%)
 <p>1 a</p>	 <p>1'a</p>	87
 <p>1 b</p>	 <p>1'b</p>	79
 <p>1 c</p>	 <p>2 c</p>	50
 <p>1 d</p>	 <p>2 d</p>	59
 <p>1 e</p>	 <p>2 e</p>	60

* pour tous les produits obtenus le temps réactionnel est de sept jours et la température est de 60 °C.

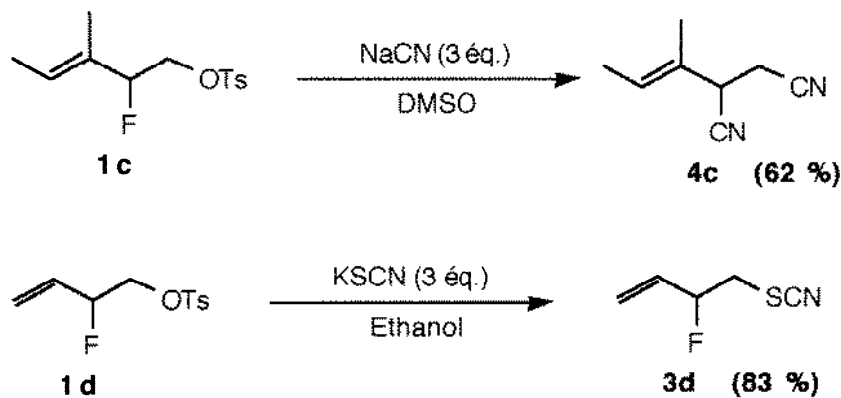


Schéma 3 : conversion des fluorotosylates insaturés en alcanedinitriles et en thiocyanates

Avec le thiocyanate de potassium nous retrouvons les résultats déjà établis [3] selon lesquels seul le fluoroalkylthiocyanate est obtenu. En effet, ni l'isomère isothiocyanate ni le produit de substitution du fluor allylique ne se forment. Par contre avec l'ion cyanure, la double substitution du groupement *O*-tosyle et de l'atome de fluor fournit l'alcanedinitrile, seul produit formé au cours de cette réaction.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil PERKIN-ELMER 681.

Les spectres RMN¹H ont été obtenus sur les appareils JEOL-NM-PMX (60 MHz) et Brüker AC 300 (300 MHz) avec le TMS comme référence interne.

L'enregistrement des spectres RMN¹⁹F a été réalisé sur un appareil Brüker AC 300 à 282 MHz avec CFCl₃ comme référence interne.

Les spectres de masse ont été enregistrés sur un appareil GC/MS Modèle FINNIGAN MAT MAGNUM.

Préparation des fluorotosylates saturés 1'a, 1'b et des fluoroalkyl hydrazines 2c-e

Dans un ballon rodé de 50 ml muni d'un réfrigérant, nous introduisons sous atmosphère d'azote, 4 mmol de tosylate insaturé et 2 g (40 mmol) d'hydrate d'hydrazine. Le mélange est vigoureusement agité à 60 °C pendant sept jours. Le mélange tosylate/hydrazine forme une solution hétérogène et trouble en apparence, et, au fur et à mesure que la réaction évolue, ce trouble disparaît. La fin de la réaction est marquée par une transparence totale de la solution. Après avoir refroidi et saturé le mélange avec une solution de NaCl, nous effectuons plusieurs extractions à l'éther. La phase organique est isolée puis séchée sur MgSO₄. On chasse le solvant et on purifie le produit obtenu (**1'a** et **1'b**) sur colonne de gel de silice (Merck 7734, éluant: chlorure de méthylène/éther de pétrole 50/50). Les hydrazines **2c-e** sont récupérées à l'état brut.

(2-Fluoro-2,3-diméthyl)butyl p-toluènesulphonate 1'a

- IR[ν (cm⁻¹), CHCl₃]: 1600 (ν_{C=C} aromatique), 1200-1180 (ν_{S=O}), 1100 (ν_{C-F}).
- RMN¹H (CDCl₃) δ 0.92 (d, 6H, 2 CH₃-CH, J=8.5Hz), 1.23 (d, 3H, CH₃-CF, J = 12.2Hz), 2.04 (m, 1H, CH-CF), 2.45 (s, 3H, CH₃-C₆H₄-), 4.03 (d, 2H, CH₂-CF, J= 21.4 Hz), 7.57 (q, 4H, C₆H₄-) ppm.
- RMN¹⁹F (CDCl₃) δ -155.6 (m, 1F) ppm.
- SM (m/z.AR%) 155 (92), 91 (100), 82 (70), 69 (61), 65 (54), 59 (20).

(2-Fluoro-2-méthyl)butyl p-toluènesulphonate 1'b

- IR[ν (cm⁻¹), CHCl₃]: 1600 (ν_{C=C} aromatique), 1200-1180 (ν_{S=O}), 1100 (ν_{C-F}).
- RMN¹H (CDCl₃) δ 0.88 (t, 3H, CH₃-CH₂, J=8.5Hz), 1.25 (d, 3H, CH₃-CF, J=21.4Hz), 1.69 (m, 2H, CH₃-CH₂-), 2.45 (s, 3H, CH₃-C₆H₄), 3.97 (d, 2H, -CH₂OTs, J=17.3Hz), 7.50 (q, 4 H, -C₆H₄-) ppm.

•RMN¹⁹F (CDCl₃) δ -154.5 (m, 1F) ppm.

(2-Fluoro-3-méthyl)pentyl hydrazine 2 c

•IR[ν (cm⁻¹), CHCl₃]: 3300 (ν_{NH}), 1630 (δ_{NH}).

•RMN¹H (CDCl₃) δ 0.99 (m, 6H, 2CH₃), 1.2 (m, 2H, CH₂-CH₃), 1.6 (m, 1H, CH-CHF-), 2.8 (q, 2H, CH₂-N₂H₃), 3.6 (s large, 3H, N₂H₃), 3.7 (m, 1H, -CHF-) ppm.

•RMN¹⁹F (CDCl₃) δ -187.3 (m, 1F) ppm.

2-Fluorobutyl hydrazine 2 d

•IR[ν (cm⁻¹), CHCl₃]: 3400-3200 (ν_{NH}), 1610 (δ_{NH}).

•RMN¹H (CDCl₃) δ 0.93 (t, 3H, CH₃-CH₂), 1.45 (m, 2H, CH₂-CH₃), 2.8 (q, 2H, CH₂-N₂H₃), 3.8 (m, 1H, -CHF-), 4.8 (s large, 3H, -N₂H₃) ppm.

•RMN¹⁹F (CDCl₃) δ -187.6 (m, 1F) ppm.

(2-Fluoro-4-phényl)butyl hydrazine 2 e

•IR[ν (cm⁻¹), CHCl₃]: 3500-3200 (ν_{NH}), 1610 (δ_{NH}).

•RMN¹H (CDCl₃) δ 1.3 (m, 2H, CH₂-CHF-), 2.5 (t, 2H, CH₂-C₆H₅), 2.75 (m, 2H, CH₂-N₂H₃), 3.6 (s large, 3H, -N₂H₃), 3.8 (m, 1H, -CHF), 7.3 (m, 5 H, -C₆H₅) ppm.

•RMN¹⁹F (CDCl₃) δ -188.6 (m, 1F) ppm.

Préparation du (2-Fluoro)but-3-ényl thiocyanate 3d

Dans un erlenmeyer de 25 ml, muni d'un réfrigérant, d'une garde de CaCl₂ et d'une agitation magnétique, nous plaçons, 1 g (4 mmol) du fluorotosylate **1d**, 1.16 g (12 mmol) de thiocyanate de potassium et 10 ml d'éthanol. Le mélange est agité à 90 °C pendant 72 heures. Un précipité de KOTs apparaît. Après filtration et lavage à l'éther, le mélange de solvants est chassé. Nous obtenons un solide qui est repris par de l'eau et de l'éther. Après décantation, la phase étherée est séchée sur MgSO₄ puis débarrassée de son solvant.

•IR[ν (cm⁻¹), CHCl₃]: 2070 (ν_{SCN}), 1680 (ν_{C=C}), 1100-1000 (ν_{C-F}).

•RMN¹H (CDCl₃) δ 3.2 (dd, 2H, -CH₂-SCN, J = 6.64 Hz, J = 5.2 Hz), 3.6 (m, 1H, -CHF-), 5.2 (m, 2H, CH₂=CH), 5.8 (m, 1H, CH₂=CH-) ppm.

•RMN¹⁹F (CDCl₃) δ -185.2 (m, 1F) ppm.

•SM (m/z, AR %), 131 (M⁺, 6), 73 (100), 59 (29), 57 (16).

Préparation du 2-(but-2-ényl)butanedinitrile 4c

Dans un erlenmeyer de 25 ml, muni d'un réfrigérant et équipé d'une agitation magnétique, nous plaçons sous atmosphère d'azote, 10 ml de DMSO, 1 g (3.6 mmol) de fluorotosylate **1c** et 0.5 g (10 mmol) de NaCN. Le mélange est agité à 85 °C durant 24 heures, puis dilué dans l'eau et extrait à l'éther. Après séchage de la phase étherée sur MgSO₄, le solvant est chassé.

•IR[ν (cm⁻¹), CHCl₃]: 2200 (ν_{CN}), 1650 (ν_{C=C}).

•RMN¹H (CDCl₃) δ 1.6 (m, 6H, 2CH₃), 2.6 (d, 2H, -CH₂-CN, J=7.7 Hz), 3.1 (t, 1H, -CH-CN, J= 7.7 Hz), 5.1 (m, 1H, -CH=C) ppm.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. Baklouti et R. Gharbi, *J. Fluorine Chem.*, **1979**, 13 , 297.
- [2] C. Toulgui, M. M. Chaabouni et A. Baklouti, *J. Fluorine Chem.*, **1990**, 46 , 385.
- [3] W. Ellouze, M. M. Chaabouni et A. Baklouti, *J. Fluorine Chem.*, **1987**, 37 , 61.
- [4] A. Baklouti et A. Hedhli, *J. Fluorine Chem.*, **1984**, 25 , 151.
- [5] M. M. Chaabouni et A. Baklouti, *Synth. Commun.*, **1989**, 19 , 2683.
- [6] A. Hedhli et A. Baklouti, *J. Fluorine Chem.*, **1995**, 70 , 141
- [7] A. Hedhli et A. Baklouti *J. Soc. Chim. Tunisie*, **1995**, 3 , 567.
- [8] A. Ault, *J. Chem. Educ.*, **1965**, 42 , 267.
- [9] D.G. Holland et C. Tamborski, *J. Org. Chem.*, **1966**, 31 , 280.
- [10] P. R. Steyermark et J. L. Mc. Clanahan, *J. Org. Chem.*, **1965**, 30 , 935.
- [11] R. J. Hedrich et R. T. Major, *J. Org. Chem.*, **1964**, 29 , 2486.
- [12] F. E. Condon et G. L. Mayers, *J. Org. Chem.*, **1965**, 30 , 3946.
- [13] A. Hedhli, M. M. Chaabouni et A. Baklouti, *J. Fluorine Chem.*, **1992**, 56 , 239.