

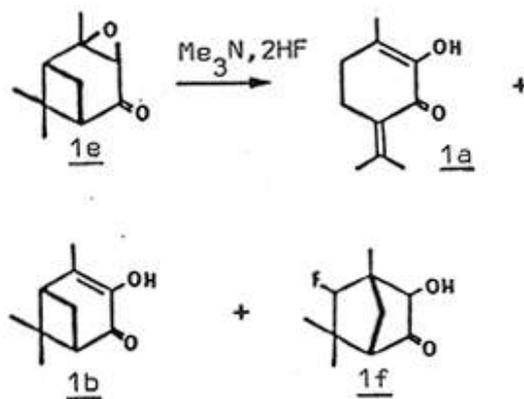
## ACTION DU DIFLUORHYDRATE DE TRIMÉTHYLAMINE $\text{Me}_3\text{N}, 2\text{HF}$ SUR QUELQUES $\alpha$ -EPOXYCÉTONES DÉRIVÉES DU CYCLOHEXANE

M.M. EL GAIED, H. AMRI

Laboratoire de chimie organique, Département de Chimie, Faculté de sciences de Tunis,  
Campus universitaire, 1060 Tunis (Tunisie).

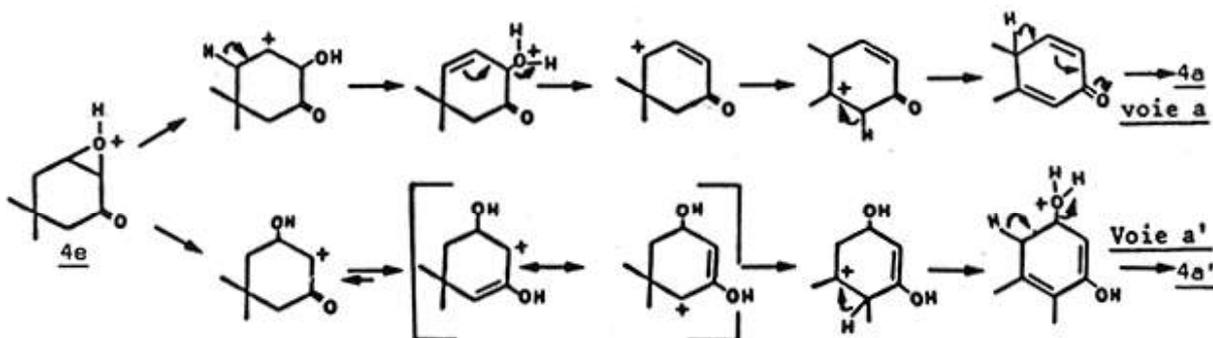
**RÉSUMÉ :** En présence du difluorhydrate de triméthylamine  $\text{Me}_3\text{N}, 2\text{HF}$ , divers  $\alpha$ -époxydicyclohexanones sont convertis, avec de bons rendements en produits aromatiques hydroxy-2 cyclohexène-2 ones et fluoro-2 cyclohexène-2 ones.

L'action des fluorhydrates d'amines sur les époxydes simples a fait l'objet de nombreux travaux [1]. Par contre, leur action sur les époxydes  $\alpha$ -fonctionnels [2-6] a été rarement abordée. A notre connaissance, aucune tentative dans ce sens n'a été signalée dans la littérature concernant les époxydes  $\alpha$ -cétoniques. Néanmoins, des essais [7] ont été effectués sur quelques époxycétones en série aliphatique conduisant à la formation de polymères non identifiés. Lors d'essais réalisés dans notre laboratoire [2], les composés 1a, 1b et 1f ont été obtenus avec un rendement global raisonnable (78 %) en produits purifiés, par action du réactif  $\text{Me}_3\text{N}, 2\text{HF}$  sur l'époxyverbanone 1e.



Ce résultat positif nous a encouragé à pousser plus loin nos investigations. Nous rapportons, dans le présent travail (tableau I), les résultats obtenus par action du difluorhydrate de triméthyl-

amine sur quelques cyclohexanones  $\alpha$ -époxydiques préparées à partir des cétones  $\alpha, \beta$ -insaturées correspondantes, par oxydation à l'aide d'hydroperoxyde d'hydrogène en milieu alcalin [8].



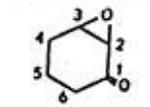
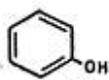
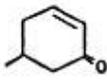
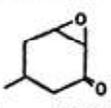
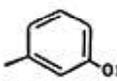
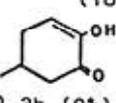
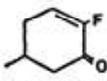
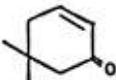
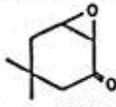
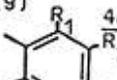
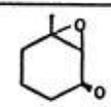
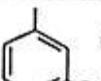
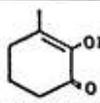
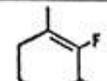
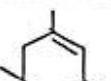
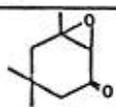
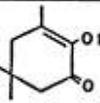
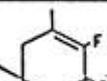
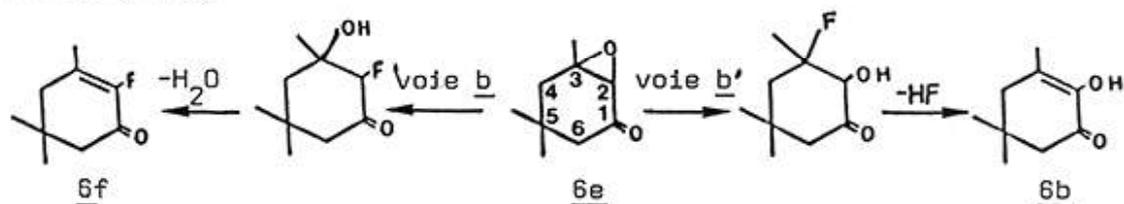
| Cétone  | Epoxycétone   | Temps de réaction T°C      | Produit(s) formé(s)  | Rdt global   |
|---|---|----------------------------|--|--|
| <br><u>2</u>   | <br><u>2e</u> (70%)  | 3 <sup>h</sup> .00<br>120  | (9)<br><br><u>2a</u> (77%)  | 76 %   |
| <br><u>3</u>   | <br><u>3e</u> (72%)  | 2 <sup>h</sup> .00<br>100  | (9)  (63%)<br>(10) <br><u>3a = 5a</u> (63%) <u>3b</u> (9%)      | 67 %<br><br><u>3f</u> (28%)   |
| <br><u>4</u>   | <br><u>4e</u> (64%)  | 19 <sup>h</sup> .00<br>130 | (9)  (19%)<br><u>4a</u> : R <sub>1</sub> =H, R <sub>2</sub> =OH<br>(19%)<br><u>4a'</u> : R <sub>1</sub> =OH, R <sub>2</sub> =H<br>(81%)           | 71 %   |
| <br><u>5</u>   | <br><u>5e</u> (82%)  | 30mn<br>90                 | (11)  (36%)<br><u>5a = 3a</u> (36%)<br>(10) <br><u>5b</u> (51%) | 82 %<br><br><u>5f</u> (13%)   |
| <br><u>6</u> | <br><u>6e</u> (73%) | 5 <sup>h</sup> .00<br>100  | (10) <br><u>6b</u> (71%)   | 73 %<br><br><u>6f</u> (29%) |

TABLEAU I. Produits d'ouverture des divers époxycyclohexanones par Me<sub>3</sub>N, 2HF.

Pour expliquer la formation de ces trois variétés de composés, nous pouvons suggérer les mécanismes suivants : pour la série a, le difluorhydrate, agissant en tant qu'électrophile (H<sup>+</sup>), pourrait initier la suite réactionnelle ci-dessous, soit selon la voie a, soit selon la voie a'. Nous avons choisi l'époxycétone 4e pour illustrer le mécanisme d'aromatisation.

Dans la série b et f, l'attaque du difluorhydrate, en tant qu'électrophile sur 6e, est suivie d'une addition de F<sup>-</sup> soit en C-3, donnant un intermédiaire qui subit une déhydrofluoruration pour conduire à 6b (voie b'), soit en C-2 donnant un intermédiaire qui subit une déhydratation pour conduire à 6f (voie b).



| Série f | I.R (cm <sup>-1</sup> )<br>(CCl <sub>4</sub> ) | S.M(m/e=)                    | δ(ppm) et J (Hz)<br>en RMN ( <sup>19</sup> F)<br>(CDCl <sub>3</sub> ) | δ(ppm) et J(Hz) en RMN ( <sup>1</sup> H)<br>(CCl <sub>4</sub> )                 |
|---------|--|------------------------------|---|---|
| 3f      | ν(C=O) = 1705                                  | 128 (54 %, M <sup>+</sup> )  | d, J = 13,5 Hz  | 1,1 (3H, d, CH <sub>3</sub> ); <sup>3</sup> J <sub>HF</sub> = 6 Hz              |
|         |  | 86 (100 %)                   | centré à  | 2,27 (5H, m)  |
|         | ν(C=C) = 1675                                  | 85 (59 %)                    |   | 6,2 (H, t, d, H-C=C);   |
|         |  | 58 (94 %)                    | -134,8  | <sup>3</sup> J <sub>HF</sub> = 4,5 Hz et <sup>3</sup> J <sub>HF</sub> = 13,5 Hz |
| 5f      | ν(C=O) = 1690                                  | 128 (100 %, M <sup>+</sup> ) | Multiplet   | 1,85 (3H, d, CH <sub>3</sub> ); <sup>4</sup> J <sub>HF</sub> = 3 Hz             |
|         | ν(C=C) = 1675                                  | 100 (66 %)                   | centré à  |   |
|         |  | 86 (62 %)                    | -129,7  |   |
|         |  | 72 (89 %)                    |   | 2-2,5 (6H, m, 3 CH <sub>2</sub> )   |
| 6f      | ν(C=O) = 1695                                  | 156 (23 % M <sup>+</sup> )   | Sextuplet   | 1,05 (6H, s, 2 CH <sub>3</sub> )  |
|         |  | 141 (13 %)                   | centré à  | 1,88 (3H, t, d., CH <sub>3</sub> -C=C);   |
|         | ν(C=C) = 1670                                  | 100 (43 %)                   | -140,3  | <sup>4</sup> J <sub>HF</sub> = 1 Hz et <sup>4</sup> J <sub>HF</sub> = 3 Hz      |
|         |  | 72 (100 %)                   |   | 2,25 (4H, 2m, 2 CH <sub>2</sub> ).  |

TABLEAU II. Caractéristiques spectrales des fluoro-2 cyclohexène-2 ones obtenues.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le difluorhydrate de triméthylamine, utilisé selon A. Baklouti [13], a servi à la fois de solvant et de réactif. Les substrats et réactifs sont utilisés à raison d'une mole d'époxyde pour 1,5 mole de fluorhydrate. Le mélange est chauffé et agité magnétiquement ; la température et le temps de réaction sont reportés dans le tableau I. Le contrôle du cours réactionnel et la purification des produits obtenus ont été effectués par CPG analytique et préparative utilisant l'hélium comme gaz vecteur et comme colonnes : FFAP, 3m à 150 °C pour contrôler et séparer (3b, 3f), (5b, 5f), et (6b, 6f) ; carbowax 20 M, 3 m à 170 °C pour séparer (4a, 4a').

Les spectres IR sont enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer 257. Pour les spectres RMN (<sup>1</sup>H), nous avons utilisé deux types d'appareils : Perkin-Elmer R.32 (90 MHz) et JEOL-C-HL (60 MHz). Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm, le TMS et CFCl<sub>3</sub> sont utilisés respectivement comme référence interne pour la RMN (<sup>1</sup>H) et (<sup>19</sup>F).

Pour la spectrométrie de masse, nous avons utilisé un appareil GC/SM Nermag R.10-10 :

- Colonne capillaire quartz CP SIL 5, 25 m.

Soumis en avril 1989 - Accepté en juin 1989

## RÉFÉRENCES

- Farges G., Kergomard A. - *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1975, 315 et références citées.
- Amri H., El Gaied M.M., M'hirsi M. - *J. Soc. Chim. Tunisie*, 1983, 10:25.
- Amri H. - Thèse de spécialité, Tunis, mars 1983.
- Amri H., El Gaied M.M. - *J. Fluorine Chem.*, 1990, 46, 75-82.
- Muehlbacher M., Poulter C.D. - *J. Org. Chem.*, 1988, 53, 1026.
- El Gaied M.M., Selmi A. - *J. Soc. Chim. Tunisie*, 1987, 2, 3.
- Baklouti A. - Communication personnelle.
- Langin-Lanteri M.T., Huet J. - *Synthesis*, 1976, 541.
- The Sadther Handbook of Proton NMR Spectra*. (Spectres 1877, 1913 et 1914).
- Reushand W., Le Mahieu R. - *J. Am. Soc.*, 1964, 86, 3068.
- 5b, : IR (CCl<sub>4</sub> : 3450 (O-H), 1670 (C=O) et 1650 cm<sup>-1</sup> (C=C).  
RMN<sup>1</sup>H(CDCl<sub>3</sub>) : 1,84 (3H, s, CH<sub>3</sub>) 1,9-2,5 (6H, m, 3CH<sub>2</sub>), 7,4 (OH).
- Kablaoui M.S. - *J. Org. Chem.*, 1974, 39, 3696.
- Baklouti A. - Thèse ès-sciences physiques, Orsay (France), 1969.