

HYDROFLUORATION D'AZIRIDINES ALLYLIQUES

M. EL KATEB, A. HEDHLI, A. BAKLOUTI

*Laboratoire de chimie structurale organique, Département de chimie,
Faculté des sciences de Tunis, Campus universitaire, 1060 Tunis, Tunisie.*

(Soumis en janvier 1995, accepté en mai 1995)

RÉSUMÉ

L'hydrofluoration des aziridines allyliques par le fluorhydrate de triéthylamine ou par le réactif de Olah conduit d'une manière régiosélective aux α -fluoroamines correspondantes. L'orientation de l'ouverture de l'aziridine dépend essentiellement de la nature de l'agent de fluoration utilisé.

ABSTRACT

The ring opening of 1-phenyl-1-allylaziridines by triethylamine hydrofluoride or Olah's reagent is regioselective and allows the synthesis of the corresponding α -fluorinated amines. The regioselectivity depends on the nature of the fluorinating reagent.

INTRODUCTION

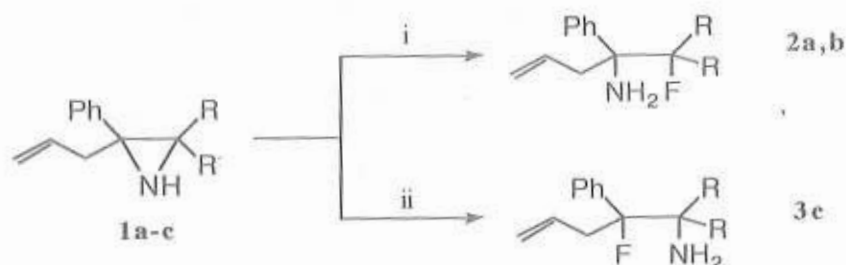
En 1966, Meyer et coll. [1] ont montré que le cycle aziridine des mytomicines pouvait être transformé par l'acide fluorhydrique en α -fluoroamines. Des travaux effectués ultérieurement par action du fluorure de tétraéthylammonium triacide [2] ou du réactif de Olah [3] sur des phénylaziridines diversement substituées, ont permis de montrer que la réaction est pratiquement régiospécifique. Dans le cas des aziridines aliphatiques monosubstituées, la réaction est régiosélective et conduit à un mélange d'amines isomères dans lequel l'amine primaire est prépondérante [4].

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Nous avons montré récemment [5] que les vinyloxiranes subissent sous l'action de fluorhydrates d'amines, une réaction d'ouverture selon un processus ionique qui met en jeu un carbocation conjugué, pour conduire exclusivement aux fluorhydrines insaturées à fluor allylique. Nous nous proposons dans le présent travail d'étendre cette réaction aux phénylaziridines allyliques. Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau.

Traitées par le fluorhydrate de triéthylamine à une température supérieure ou égale à 70 °C (méthode A), les aziridines **1a** et **1b** conduisent aux amines fluorées **2a** et **2b** tandis que l'aziridine **1c** polymérise dans les mêmes conditions. L'action du réactif de Olah (méthode B) sur l'aziridine **1c**

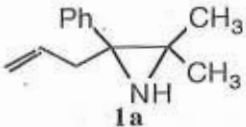
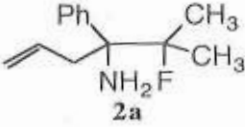
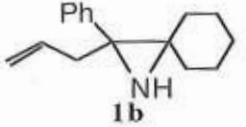
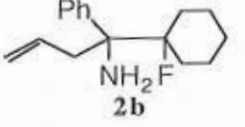
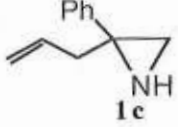
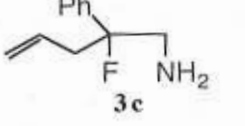
à température ambiante fournit l'amine **3c** correspondante avec inversion de la régiosélectivité alors que les aziridines **1a** et **1b** ne réagissent pas dans ces conditions.



1-3	a	b	c
R	CH ₃	(CH ₂) ₅	H

i: Et₃N.3HF; ii: HF-pyridine (réactif de Olah).

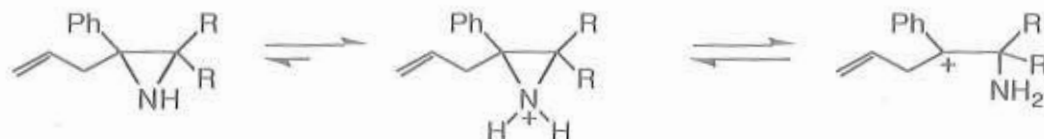
Tableau. Préparation d'amines fluorées

Aziridine	Méthode	t (h) ^a	T ^b (°C)	Amine fluorée	Eb (°C/Torr)	Rdt (%)
	A	40	70		71/0,05	86
	B	24	25	-	-	0
	A	15	100		huile	72
	B	24	25	-	-	0
	A	24	70	polymérisation	-	-
	B	24	25		73/0,3	47

^adurée de la réaction; ^bTempérature de la réaction

Ces résultats peuvent être interprétés en admettant que la formation de carbocation est nettement moins favorisée avec le fluorhydrate de triéthylamine qu'avec le réactif de Olah (HF-pyridine: 70% HF; 30% pyridine) bien plus acide.

Ainsi donc, en présence de ces réactifs de fluoration, on est en présence d'un équilibre entre la forme protonée, non protonée et ouverte de l'aziridine:



Dans le cas des aziridines tétrasubstituées **1a** et **1b**, pour lesquelles le pont aziridinium est nettement plus stabilisé que pour l'aziridine disubstituée **1c**, l'attaque de l'ion fluorure se fait sur la forme protonée, tandis que le pont aziridinium disubstitué, moins stable, polymérise à la température de la réaction (70 °C).

Avec le réactif de Olah, la température de la réaction est plus basse (25 °C), l'attaque de l'ion fluorure a lieu au niveau du carbocation avant polymérisation.

Les résultats obtenus avec l'aziridine **1c** rappellent tout à fait ceux observés avec les vinyloxiranes [5, 6].

En conclusion, il ressort de cette étude que les aziridines allyliques tétrasubstituées, peu réactives, ne sont ouvertes que dans les conditions A et conduisent aux amines homoallyliques fluorées alors que les aziridines allyliques disubstituées réagissent avec le réactif de Olah (méthode B) et conduisent aux amines fluorées dans lesquelles l'atome de fluor occupe la position homoallylique.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres IR ont été réalisés sur un appareil Perkin-Elmer 681. Les spectres RMN ¹H (CDCl₃/TMS) ont été enregistrés sur un appareil Jeol C-HL 60 et les spectres RMN ¹⁹F (CDCl₃/CFCl₃) sur un appareil Bruker AC 200. Les spectres de masse ont été obtenus au moyen d'un appareil Nermag-Ribermag R-10-10C (IE, 70 ev).

Les aziridines allyliques sont préparées selon les méthodes décrites dans la littérature [7-9].

Préparation des amines fluorées

Méthode A

Dans un erlenmeyer rodé muni d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, on introduit l'aziridine (5 mmol) et le fluorhydrate de triéthylamine triacide (1,62 mL, 10 mmol). Le mélange est agité vigoureusement à la température de 70 °C ou 100 °C (tableau) jusqu'à consommation totale de l'aziridine (CCM plaque gel de silice Fluka 60777, éluant: éther-éther de pétrole 20:80). Le mélange est ensuite dilué dans l'eau glacée. On ajoute un volume égal d'éther et on basifie le milieu par addition lente d'une solution de bicarbonate de sodium. Après plusieurs extractions à l'éther et lavage à l'eau, la phase organique est séchée sur MgSO₄. Après évaporation du solvant sous pression

réduite, le résidu obtenu est purifié par distillation (composé **2a**) ou par chromatographie sur colonne en gel de silice (Fluka 60735, éluant: éther-éther de pétrole 10:90) pour le composé **2b**.

Méthode B

Dans un flacon en polyéthylène muni d'une agitation magnétique, on place une solution d'aziridine (11 mmol) dans le dichlorométhane (4 mL). Après avoir porté le mélange à 0 °C, on ajoute une solution de réactif de Olah (7,5 mL) dans le dichlorométhane (7,5 mL). Après 15 mn d'agitation à 0 °C, on abandonne le mélange à température ambiante pendant 24 h. Il est ensuite traité selon le mode opératoire décrit dans la méthode A.

L'attribution de structure des différents régioisomères a été réalisée grâce aux données de la RMN ¹⁹F. Dans tous les spectres RMN ¹H, la multiplicité des raies due aux couplages vicinaux et à longue distance rend difficile une description détaillée des signaux relatifs aux différents systèmes AB des trois composés étudiés.

• 1-(1-Fluoroisopropyl)-1-phénylbut-3-ényl amine **2a**

IR (CHCl₃): ν(NH₂) 3385, 3330 cm⁻¹; δ(NH₂) 1640 cm⁻¹; ν(C-F) 1150 cm⁻¹. RMN ¹H δ 1,36 (d, 6 H, 2 CH₃, J = 22 Hz), 2,10-3,30 (m, 2 H, CH₂-CH=CH₂), 4,70-5,93 (m, 3 H, CH=CH₂), 7,10-7,66 (m, 5 H, H_{arom}) ppm. RMN ¹⁹F δ -148,4 (h, 1 F, J = 22 Hz) ppm. S.M (m/z, AR %): 166 (50), 146 (100), 129 (24), 104 (48), 91 (23), 77 (24), 41 (35).

• 1-(1-Fluorocyclohexyl)-1-phénylbut-3-ényl amine **2b**

IR (CCl₄): ν(NH₂) 3380, 3310 cm⁻¹; δ(NH₂) 1635 cm⁻¹; ν(C-F) 1150 cm⁻¹. RMN ¹H δ 0,83-2,00 (m, 10 H, (CH₂)₅), 2,20-3,80 (m, 2 H, CH₂-CH=CH₂), 4,70-5,66 (m, 3 H, CH=CH₂), 7,00-7,90 (m, 5 H, H_{arom}) ppm. RMN ¹⁹F δ -172,8 (t, 1 F, J = 38 Hz) ppm. SM (m/z, AR %): 206 (35), 146 (100), 104 (42), 77 (12).

• 2-Fluoro-2-phénylpent-4-ényl amine **3c**

IR (CHCl₃): ν(NH₂) 3400, 3320 cm⁻¹; δ(NH₂) 1645 cm⁻¹; ν(C-F) 1065 cm⁻¹. RMN ¹H δ 2,33-2,84 (m, 2 H, CH₂-CH=CH₂), 3,10 (d, 2 H, CH₂-N, J = 20 Hz), 4,83-6,00 (m, 3 H, CH=CH₂), 7,23 (s, 5 H, H_{arom}) ppm. RMN ¹⁹F δ -167,9 (tt, 1 F, J = 26, 19 Hz) ppm. SM (m/z, AR %): 178 (M-1, 17), 159 (M-HF, 24), 148 (25), 129 (100), 109 (67), 103 (20), 91 (76), 77 (52), 51 (54), 41 (11).

RÉFÉRENCES

- 1 W. E. Meyer et J. H. Mowat, U.S 3. 230. 233 (1966).
- 2 G. Alvernhe, E. Kozłowska-Grams, S. Lacombe-Bar et A. Laurent, Tetrahedron Lett., 52 (1978) 5203.
- 3 T. N. Wade et R. Guedj, Tetrahedron Lett., (1978) 3247.
- 4 G. Alvernhe, S. Lacombe et A. Laurent, Tetrahedron Lett., 21 (1980) 289.
- 5 A. Hedhli et A. Baklouti, J. Fluorine Chem., 70 (1995) 141.
- 6 J. Gorzynski Smith, Synthesis., (1984) 629.
- 7 S. Sato, Bull. Chem. Soc. Jap., 41 (1968) 1440.
- 8 R. Chaabouni, Thèse de Doctorat d'Etat, Université Claude-Bernard-Lyon I (1975) France.
- 9 A. G. Hortmann, D. A. Robertson, B. K. Gillard, J. Org. Chem., 37 (1972) 322.