

Received: May 24, 1977

REGIOSELECTIVITE DES SUBSTITUTIONS NUCLEOPHILES SUR DES FLUORO OLEFINES
FONCTIONNELLES

Thoaï NGUYEN, Michel RUBINSTEIN et Claude WAKSELMAN

*Centre d'Etudes et de Recherches de Chimie Organique Appliquée,
C.N.R.S. - 2 à 8, rue Henry Dunant 94320 Thiais FRANCE.*

RESUME

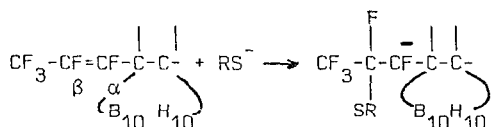
Les oléfines fluorées $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}-\text{Y}$ avec $\text{Y}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$, CONEt_2 , COOC_3H_7 ont été synthétisées. L'attaque de ces composés par un aminolithien ou par l'éthylate de lithium s'est effectuée préférentiellement en α quand $\text{Y}=\text{C}_6\text{H}_5$ ou en β quand $\text{Y}=\text{COOC}_3\text{H}_7$. Quand $\text{Y}=\text{CONEt}_2$, on observe les deux sens d'attaque. Le groupe CF_3 contrebalance donc partiellement le pouvoir polarisant du groupe amide. L'ordre des pouvoirs polarisants observé $\text{C}_6\text{H}_5 \ll \text{CF}_2\text{OR} < \text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$, $\text{CF}_3 < \text{CONEt}_2 \ll \text{COOC}_3\text{H}_7$ montre que l'appauvrissement en électron π par les fluors vinyliques n'a guère d'influence sur les effets électroniques en présence.

SUMMARY

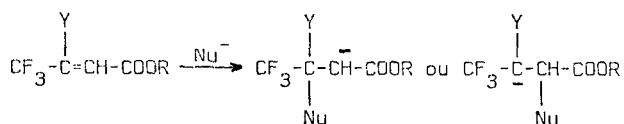
The fluoroolefines $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}-\text{Y}$ where $\text{Y}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$, CONEt_2 , COOC_3H_7 have been synthesized. Diethylaminolithium or lithium ethoxide attack preferentially these olefines at the α position when $\text{Y}=\text{C}_6\text{H}_5$ or exclusively at the β position when $\text{Y}=\text{COOC}_3\text{H}_7$. With $\text{Y}=\text{CONEt}_2$ this regioselectivity is not so neat, therefore the polarising effect of CF_3 group should be not very much weaker than the amide's. The increasing of the electronic effect in the order $\text{C}_6\text{H}_5 \ll \text{CF}_2\text{OR} < \text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$, $\text{CF}_3 < \text{CONEt}_2 \ll \text{COOC}_3\text{H}_7$ show that vinylic fluorine atoms have no influence on the transmission of these electronic effects.

INTRODUCTION

L'attaque nucléophile d'une α oléfine fluorée $CF_2=CFX$ ($X=R_F, Cl, OR, SR$) se fait toujours sur le difluorométhylène terminal (1). Elle conduit à une substitution avec rétention de configuration (2,3). Dans le cas des oléfines disubstituées $XCF=CFY$ cette attaque a été très peu étudiée. Zakharkin et Lebedev (4) décrivent un exemple où le nucléophile RS^- attaque de préférence le carbone porteur du groupe trifluorométhyle :



On conçoit que le pôle d'attaque α ou β est fonction de la polarisation de la liaison éthylénique par les substituants. Walborsky et Schwarz (5) puis Knunyants (6) ont comparé le pouvoir polarisant du CF_3 avec celui des groupes $COOH, COOR$ sur des substrats de type acrylique :



$Y=H, CF_3$; $R=H, Et$

Ils ont trouvé que ce pouvoir varie dans l'ordre suivant :



Il est à remarquer que dans l'exemple possédant deux groupes CF_3 un effet stérique peut également orienter la réaction.

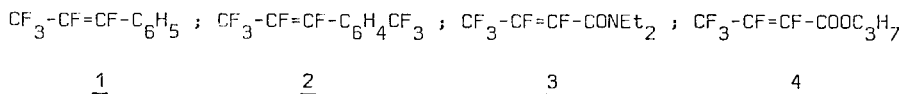
En étudiant la régiosélectivité des substitutions nucléophiles sur des oléfines $CF_3-CF=CF-Y$ variées nous avons tenté de préciser l'importance du pouvoir polarisant du groupe trifluorométhyle par rapport à celui des différents groupes Y , sur une liaison éthylénique appauvrie en électron par les fluors vinyliques.

Nous avons choisi pour substituant Y les groupes $C_6H_5, CF_3C_6H_4, CONR_2, COOR$ et nous avons examiné l'action de l'éthylate de lithium et du diéthylamide de lithium.

RESULTATS ET DISCUSSION

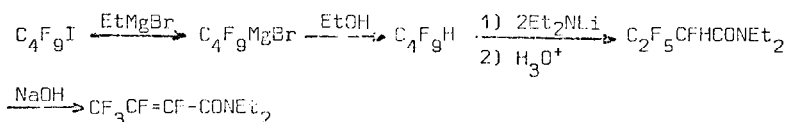
1° - Synthèse des fluoroléfines fonctionnelles

Les molécules que nous avons étudiées sont les suivantes :



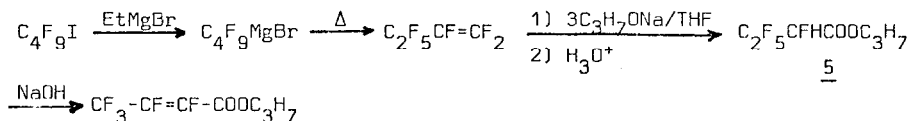
Seul le perfluoropropénylbenzène 1 était connu. Il a été préparé par l'action du phényllithium sur le perfluoropropène (7). Pour préparer le perfluoropropényl-1 trifluorométhyl-4 benzène, nous avons condensé le bromure de paratriméthylbenzène magnésium (8) sur le perfluoropropène. L'appauvrissement en électron du noyau benzénique par le groupe CF_3 rend cet organomagnésien très peu réactif. Le rendement en produit 2 est voisin de 8 % seulement par rapport au $\text{CF}_3\text{-CF=CF}_2$ employé. Le rapport des deux isomères $\frac{Z}{E}$ est égal à $\frac{9}{91}$. Ces derniers sont séparables par chromatographie en phase vapeur (CPV) sur colonne FFAP.

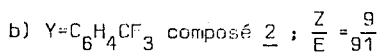
Le perfluorocrotonamide n'était pas connu. Nous l'avons préparé par action du diéthylaminolithium sur le 1-H perfluorobutane selon une méthode de fonctionnalisation que nous avons récemment mise au point (9). Le schéma de la réaction est le suivant en partant de l'iodure de perfluorobutyle :



Le rendement global de la réaction par rapport à $\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$ est de 71 % ($\frac{Z}{E} = \frac{11}{89}$).

Le perfluorocrotonate de propyle, non décrit à notre connaissance, a été préparé par action du propylate de sodium sur le perfluorobutène-1 que nous avons obtenu par décomposition thermique du magnésien $\text{C}_4\text{F}_9\text{MgBr}$ suivant la méthode de E.S. LO (10). Cette décomposition conduit à un mélange de 1-H perfluorobutane et de perfluorobutène-1 ; seul ce dernier réagit avec l'alcoolate. Le schéma de la réaction est le suivant :





Dans le cas où le noyau phényle est substitué en para par un groupe CF_3 , la polarisation de l'oléfine par 2 groupes CF_3 semble être équilibrée car le rapport des attaques de l'aminolithien sur les deux pôles α et β , est 50-50. Il apparaît que le noyau aromatique transmet totalement l'effet attracteur du groupe para CF_3 . Comme dans le cas précédent, le dérivé aminé $CF_3CF=C(NEt_2)C_6H_4CF_3$ peut facilement s'hydrolyser en cétone $CF_3-CFH-CO-C_6H_4CF_3$.



Dans ce cas, l'attaque du nucléophile s'effectue à la fois sur les pôles α et β . La substitution a lieu avec l'aminolithien ou l'éthylate de lithium pour 75 % en β et 25 % en α . Il apparaît que l'effet attracteur du groupe CF_3 n'est que légèrement inférieur à celui du groupe amide puisqu'il arrive à contrecarrer partiellement l'influence de ce dernier.



Ce groupe étant encore plus attracteur que l'amide, l'attaque se fait spécifiquement en β avec l'aminolithien.

Nous regroupons dans le tableau I les résultats de ces réactions nucléophiles.

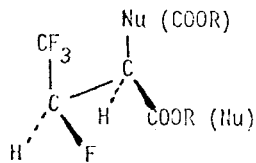
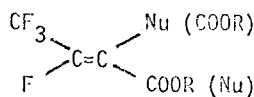
Les composés provenant des attaques en α ou en β sont distingués par leurs spectres RMN ou par ceux de leurs dérivés hydrogénés. Pour une attaque en β menant à une configuration E le couplage entre les groupes CF_3 et F est voisin de 20 Hz (12). Si cette attaque conduisait à un dérivé Z ce couplage serait voisin de 10 Hz, valeur que l'on peut confondre avec un couplage géminale que l'on observe avec les produits issus d'une attaque en α .

Pour distinguer ces deux derniers cas, nous avons réduit la double liaison en présence de charbon palladié. Les composés provenant d'une attaque en α conduisent aux diastéréoisomères A et B, les composés issus d'une attaque en β produisent les diastéréoisomères C et D.

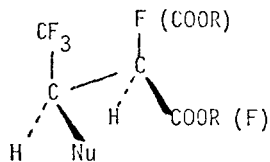
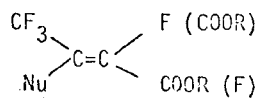
TABLEAU I

Substitutions nucléophiles sur les oléfines $\text{CF}_3\text{-CF}=\text{CF-Y}$ $\beta \quad \alpha$

N°	Oléfine	Nucléophile	Attaque		Produits isolés
			α	β	
1	$\text{CF}_3\text{-CF}=\text{CF-C}_6\text{H}_5$ $\frac{E}{Z} \frac{83}{17}$	Et_2NLi	92 %	8 %	$\text{CF}_3\text{-CF}=\text{C}(\text{NET}_2)\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{CF}_3\text{CFHCOC}_6\text{H}_5$ $\text{CF}_3\text{-C}(\text{NET}_2)=\text{CF-C}_6\text{H}_5$
2	$\text{CF}_3\text{-CF}=\text{CF-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ $\frac{E}{Z} \frac{91}{9}$	Et_2NLi	50	50	$\text{CF}_3\text{CFHCOC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ $\text{CF}_3\text{-C}(\text{NET}_2)=\text{CFC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$
3	$\text{CF}_3\text{-CF}=\text{CF-CO}(\text{NET}_2)$ $\frac{E}{Z} \frac{89}{11}$	Et_2NLi	25	75	$\text{CF}_3\text{-CF}=\text{C}(\text{NET}_2)\text{CO}(\text{NET}_2)$ $\text{CF}_3\text{-C}(\text{NET}_2)=\text{CF-CO}(\text{NET}_2)$ $\text{CF}_3\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)=\text{CFCO}(\text{NET}_2)$ $\text{CF}_3\text{CF}=\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CO}(\text{NET}_2)$
		EtOLi	25	75	
4	$\text{CF}_3\text{-CF}=\text{CF-COOC}_3\text{H}_7$ E pur	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OLi}$	0	100	$\text{CF}_3\text{-C}(\text{OC}_3\text{H}_7)=\text{CF-COOC}_3\text{H}_7$



A et B



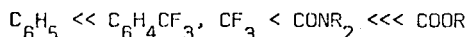
C et D

Dans le cas des composés A et B, la constante de couplage entre l'hydrogène du groupe CHF et le CF_3 est de 6 à 10 Hz ${}^3J(H-F)$. Dans le cas des produits C et D ce couplage est nul ${}^4J(H-F)$.

Du point de vue stéréochimique, nous remarquons que les produits venant d'une attaque en β ont toujours une configuration E, ceux venant d'une attaque en α sont un mélange des 2 isomères E et Z dont les proportions sont différentes des proportions des produits de départ. Si on part des produits ${}^1CF_3CF=CF$ C_6H_5 E ou Z pur, on obtient le même isomère aminé $CF_3CF=C(NEt)_2$ C_6H_5 . Apparemment, la réaction semble être non stéréospécifique. Pour confirmer ce caractère, des études plus poussées sont encore nécessaires.

CONCLUSION

Les résultats groupés dans le tableau I montrent que l'ordre des pouvoirs polarisants des groupes étudiés est le suivant :



On peut ajouter à cet ordre le groupe CF_2OR venant de l'attaque du perfluorobutène par C_3H_7ONa . Cet alcoolate donne une proportion d'attaque $\frac{\beta}{\alpha} = \frac{1}{10}$ sur le composé intermédiaire $CF_3CF=CF-CF_2OC_3H_7$. On peut donc écrire $C_6H_5 < CF_2OR < C_6H_4CF_3, CF_3 < CONR_2 \lll COOR$.

Cet ordre qui correspond à celui trouvé en partie par Knunyants, montre que l'appauvrissement en électron π par les fluors vinyliques n'a guère d'influence sur les effets électroniques en présence. Cette constatation est en accord avec les conclusions tirées par Lutskii et al (13) dans l'étude des polarisabilités des oléfines fluorées par Ultraviolet et Infra-rouge. Ces auteurs ont trouvé que la liaison $CF=CF$ se comporte comme la liaison $CH=CH$ dans la transmission des effets de conjugaison. L'étude des oléfines fonctionnelles montre surtout que le groupe CF_3 peut contrebalancer partiellement l'effet électronique du groupe amide.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les iodures de perfluoroalkyles nous sont fournis par la Société P.C.U.K. Les spectres RMN 1H et RMN ${}^{19}F$ ont été obtenus sur un appareil

Perkin-Elmer R 24 et un appareil Jeol C60 HL avec des échantillons dissous dans le CDCl_3 . Les références internes sont le TMS et le CFCl_3 . Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm, positivement, pour les protons vers les champs faibles, pour les fluors vers les champs forts. Les couplages sont exprimés en Hz. Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer modèle 457. Les chromatographies en phase vapeur ont été faites sur un appareil Varian Aerograph modèle 920.

Perfluoropropényl benzène 1

Ce composé est préparé selon Dixon (7) et séparé en isomère Z et E sur une colonne SE 30 à 120°C $\frac{Z}{E} = \frac{17}{83}$.

Isomère Z, Eb : 139°C .

IR (film) 1715 cm^{-1} (CF=CF); $1600, 1500\text{ cm}^{-1}$ (C_6H_5)

RMN ^1H : 7.5 singulet

RMN ^{19}F : 65.8 (CF_3) doublet x doublet (J=8 et 14) ; 108.4 ($\text{CF}-\text{C}_6\text{H}_5$)

2 quadruplets (J=8 et 8.4) ; 155 (= $\text{CF}-\text{CF}_3$) 2 quadruplets (J=8.4 et 14).

Analyse : Tr. : C, 52.10 ; H, 2.52 ; F, 45.44 %. $\text{C}_9\text{H}_5\text{F}_5$

Calc. : C, 51.92 ; H, 2.40 ; F, 45.67 %.

Isomère E, Eb : 149°C .

IR (film) 1700 cm^{-1} (CF=CF); $1600, 1580\text{ cm}^{-1}$ (C_6H_5)

RMN ^1H : 7.65 multiplet

RMN ^{19}F : 68 CF_3 doublet x doublet (J=8 et 24) ; 145.8 (= $\text{CF}-\text{C}_6\text{H}_5$)

2 quadruplets (J=24 et 119) ; 169.5 (= $\text{CF}-\text{CF}_3$) 2 quadruplets (J=8 et 119).

Analyse : Tr. : C, 52.10 ; H, 2.52 ; F, 45.44 %. $\text{C}_9\text{H}_5\text{F}_5$

Perfluoropropényl-1, trifluorométhyl-4, benzène 2

On prépare une solution de bromure de p-trifluorométhylbenzène magnésium (8) à partir de 23.6 g (0.1 M) de $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ et de 2.7 g de Mg dans 100 ml d'éther. On ajoute 10 ml de THF anhydre à cette solution et on introduit le perfluoropropène par barbottage pendant 6 h en chauffant le mélange de façon à maintenir un léger reflux. On abandonne 48 h à la température ambiante, hydrolyse par HCl dilué jusqu'à réaction acide. On extrait la phase organique et distille l'éther après l'avoir lavée et séchée. On distille sous vide pour obtenir le produit 2 : Eb₁₄ = 85° (3 g). On purifie par CPV sur une colonne de FFAP à 130°C . Le rapport $\frac{Z}{E}$ évalué par RMN ^{19}F est $\frac{9}{91}$.

Isomère Z, Eb : 150°C (nc).

IR (film) 1710 cm^{-1} (CF=CF); 1615, 1595 cm^{-1} (C_6H_4)

RMN ^1H : 7.55 et 7.59 (C_6H_4)

RMN ^{19}F : 62.2 (CF_3) singulet ; 65.0 ($\text{CF}_3\text{-C=}$) doublet x doublet (J=7.6 et 13) ; 100 ($=\text{CF-C}_6\text{H}_4$) quintuplet (J=7.5 et 7.5) ; 150.5 ($=\text{CF-CF}_3$) ; 2 quadruplets (J=7.5 et 13).

Analyse : Tr. : C, 43.60 ; H, 1.56 ; F, 54.55 %. $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{F}_8$

Calc. : C, 43.49 ; H, 1.46 ; F, 55.04 %.

Isomère E, Eb : 163°C (nc).

IR (film) 1700 cm^{-1} (CF=CF) ; 1618, 1560 cm^{-1} (C_6H_4)

RMN ^1H : 7.8 et 7.92 (C_6H_4)

RMN ^{19}F : 64.3 (CF_3) singulet ; 68.4 ($\text{CF}_3\text{-C=}$) doublet x doublet (J=12 et 24) ; 148.5 ($=\text{CF-C}_6\text{H}_4$) ; 2 quadruplets (J=24 et 142) ; 166.5 ($=\text{CF-CF}_3$) ; 2 quadruplets (J=12 et 142).

Analyse : Tr. : C, 43.70 ; H, 1.46 ; F, 54.82 %. $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{F}_8$

N,N diéthyl-perfluorocrotonamide 3

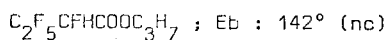
Dans un tricol équipé d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on prépare une solution de bromure d'éthyle magnésium dans l'éther à partir de 7.5 g (0.07 M) de bromure d'éthyle, 2 g de Mg, et 100 ml d'éther. On introduit dans le magnésien à -50° une solution de 24.2 g (0.07 M) de $\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$ dans 30 ml d'éther anhydre. On décompose ensuite le milieu réactionnel par un mélange de 8 g d'éthanol et de 15 ml d'éther. On distille le $\text{C}_4\text{F}_9\text{H}$ formé dans un récepteur refroidi à -70°C . En même temps, on prépare une solution d'aminolithien en ajoutant à -10° dans 126 mM de BuLi (Merck, solution à 1.6 N dans l'hexane) un mélange de 11.3 g (0.158 M) de diéthylamine et de 80 ml d'éther anhydre. On verse goutte à goutte l'aminolithien ainsi préparé sur la solution de $\text{C}_4\text{F}_9\text{H}$ refroidi à -10°C . On laisse sous agitation plusieurs heures à température ambiante puis on hydrolyse par HCl dilué jusqu'à réaction acide. On extrait la phase organique, lave et sèche sur Na_2SO_4 . On évapore l'éther et distille sous vide pour obtenir 12.5 g d'amide $\text{C}_2\text{F}_5\text{CFHCONEt}_2$ ($E_{15} = 75$ à 80°). Cet amide est défluorhydraté par une solution aqueuse de 2 g de NaOH dans 100 ml d'eau pendant une nuit sous agitation à température ambiante. Le produit 3 obtenu ($E_{20} = 110-120^\circ$) est purifié par CPV sur une colonne SE 30 à 165° . Le rapport des isomères $\frac{E}{Z}$ évalué par RMN ^{19}F est de $\frac{89}{11}$.

Isomère E, Eb : 183° (nc).IR (film) 1720 cm^{-1} (CF=CF) ; 1650 cm^{-1} (CONEt₂)RMN ¹H : 1.25 (CH₃) triplet (J=7) ; 3.52 (CH₂) quadruplet (J=7)RMN ¹⁹F : 67 (CF₃) doublet x doublet (J=11 et 21) ; 140.5 (=CF-CONEt₂)2 quadruplets (J=21 et 142) ; 163 (=CF-CF₃) 2 quadruplets (J=11 et 142).Analyse : Tr. : C, 41.80 ; H, 4.39 ; F, 41.06 %. C₁₈H₁₀F₅NO

Calc. : C, 41.55 ; H, 4.33 ; F, 41.12 %.

Isomère Z (nc).RMN ¹H : 1.25 (CH₃) triplet (J=7) ; 3.4 (CH₂) quadrupletRMN ¹⁹F : 67 (CF₃) doublet x doublet (J=5 et 12) ; 127.3 (=CF-CONEt₂)2 quadruplets (J=7 et 5) ; 154 (=CF₂CF₃) 2 quadruplets (J=7 et 12).Perfluorocroconate de propyle 4

On prépare une solution de bromure d'éthyle magnésium à partir de 15 g de bromure d'éthyle, 70 ml de THF et 4 g de Mg. Dans un ballon à trois cols muni d'une agitation magnétique, d'une entrée d'azote, d'une ampoule à brome et d'un long réfrigérant à boule on chauffe à 60°, 27.6 g de IC₄F₉ (80 mM). La sortie du réfrigérant est liée à un piège refroidi dans un mélange acétone carboglace. Par l'ampoule à brome on introduit lentement la solution magnésienne. L'addition terminée, on continue le chauffage pendant 1 h. On recueille dans le piège 15 g d'une solution de perfluorobutène (Eb : 1°) dans le THF. Il y a aussi une faible partie de C₄F₉H (10 % par RMN ¹⁹F). On dissout ce mélange dans 100 ml d'éther refroidi à -15°. On y introduit lentement 200 mM de C₃H₇ONa préparées à partir de 12 g de C₃H₇OH, 9.6 g de NaH et 200 ml de THF. Après 2 h à -15°, on laisse revenir à la température ambiante et abandonne la nuit. On acidifie par une solution de 7 ml de H₂SO₄ dans 300 ml d'eau. On extrait la phase organique et on distille l'éther et le THF. Quand le point d'ébullition dépasse 70° on procède à une distillation rapide sous vide. Le distillat qui passe entre 40 et 140° sous 20 mmHg, ainsi que le contenu du piège sont versés dans l'eau. Il se sépare 14 g d'huile. La quantité théorique en C₂F₅CFHCOOC₃H₇ attendue est de 19 g. Une redistillation soignée de l'huile donne 4.2 g de C₂F₅CFHCOOC₃H₇ (E₂₀ : 55-57°) et 5 g d'un mélange de produits monopropoxylés (E₂₀ : 70-80°). Une séparation par CPV sur colonne SE 30 à 160° permet d'isoler à l'état pur les 3 composés suivants :



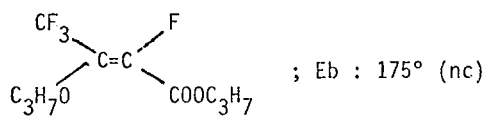
IR (CCl_4) : 1775, 1755 cm^{-1} (C=O)

RMN ^1H : 1 (CH_3) triplet (J=7) ; 1.7 (CH_2) (J=7 et 7) ; 4.32 (CH_2) triplet (J=7) ; 5.28 (CFH) 5.28, doublet x doublet (J=6,16 et 46).

RMN ^{19}F : 81 (CF_3) doublet (J=10.5) ; 1.21 ($\text{CF}-\text{CF}_3$) d.d.d (J=6,12 et 300) ; 126.5 ($\text{CF}-\text{CF}_3$) d.d.d (J=14,16 et 300) ; 206 (CFH) multiplet (J=48, 14 et 12).

Analyse : Tr. : C, 35.60 ; H, 3.37 ; F, 47.52 %. $\text{C}_7\text{H}_8\text{F}_6\text{O}_2$

Calc. : C, 35.30 ; H, 3.38 ; F, 47.67 %.

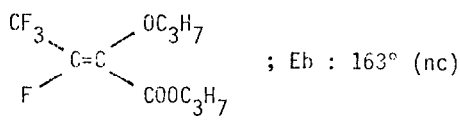


IR (CCl_4) : 1730 cm^{-1} (O-C=O), 1670 cm^{-1} (CF=C)

RMN ^1H : 1 (CH_3) triplet (6H, J=7) ; 1.75 (CH_2) septuplet (4H, J=7),

3.9 (CH_2) triplet (2H, J=6) ; 4.2 (CH_2) triplet (2H, J=6).

RMN ^{19}F : 66.7 (CF_3) doublet (J=20) ; 141.7 (CF) quadruplet (J=20).



IR (CCl_4) : 1730 cm^{-1} (O-C=O) ; 1685 cm^{-1} (CF=C)

RMN ^1H : 0.96 (CH_3) triplet (6H, J=6.5) ; 1.65 (CH_2) septuplet (4H, J=6.5) ;

3.78 (CH_2O) triplet (2H, J=6.5) ; 3.93 (CH_2O) doublet x triplet (2H, J=1.5 et 6.5) ; un deuxième couple de CH_2O : 4.2 (CH_2) triplet (2H, J=6.5) ;

4.15 (CH_2) triplet (2H, J=6.5).

RMN ^{19}F : 2 isomères :

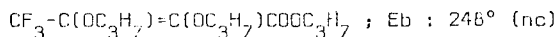
a) 64.5 (CF_3) doublet (J=11) ; 147 (CF) quadruplet (J=11)

b) 65 (CF_3) doublet (J=10) ; 142 (CF) t. quadruplets (J=10 et 1.5).

Analyse : Tr. : C, 46.34 ; H, 5.38 ; F, 29.29 %. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{F}_4\text{O}_3$

Calc. : C, 46.51 ; H, 5.46 ; F, 29.43 %.

Si la réaction est faite dans THF à reflux, on isole principalement un dérivé dipropoxylé. Purifié par CPV sur colonne de FFAP à 190° on a un mélange de 2 isomères dans le rapport $\frac{3}{1}$.



IR : 1725 cm^{-1} (O-C=O) ; 1660 cm^{-1} (C=C)

RMN ^1H : 0.96 (CH₃) triplet (J=6.5) ; 1.65 (CH₂) septuplet (J=6.5) ; 3.8 et 4.25, deux CH₂O, triplet (J=6.5, 75 %) 3.72 et 4.22, deux CH₂O, doublet de triplet (J:6.5 et 1.5, 25 %).

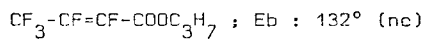
RMN ^{19}F : 67.9 (CF₃) (75 %) ; 69.2 (CF₃) (25 %) singulets

Analyse : Tr. : C, 52.73 ; H, 7.11 ; F, 19.42 %. C₁₃H₂₁F₃O₄

Calc. : C, 52.34 ; H, 7.09 ; F, 19.11 %.

Défluorhydratation de C₂F₅CFHCOOC₃H₇

On agite pendant 5 h à température ambiante un mélange de 4 g d'ester, 50 ml de NaOH $\frac{\text{N}}{3}$ et 200 ml d'éther. On sépare la phase organique, rince à l'eau, puis distille l'éther. L'huile restante contient 10 % de produit de départ. On distille rapidement (Eb : 140°-146°) puis purifie par CPV sur une colonne d'Apiezon à 120°. On obtient 2 g de perfluorocrotonate de propyle trans pur.



IR (CCl₄) : 1740 cm^{-1} (OC=O) ; 1695 cm^{-1} (CF=CF)

RMN ^1H : 1 (CH₃) triplet (J=6.5) ; 1.72 (CH₂) septuplet (J=6.5) ; 4.32 (CH₂O) triplet (J:6.5).

RMN ^{19}F : 62.5 (CF₃) 2 doublets (J=5.5 et 15) ; 150 (=CF-CF₃)

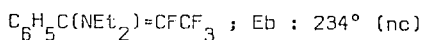
2 quadruplets (J=5.5 et 120) ; 151 (=CF-COO) 2 quadruplets (J=15 et 120).

Analyse : Tr. : C, 38.60 ; H, 3.46 ; F, 43.56 %. C₇H₇F₅O₂.

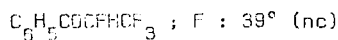
Calc. : C, 38.54 ; H, 3.23 ; F, 43.55 %.

Substitutions nucléophilesAction de Et₂NLi sur C₆H₅CF=CF-CF₃

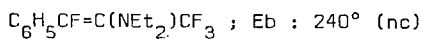
On prépare une solution d'aminolithien en ajoutant lentement à 0°, 2.5 g de diéthylamine (34 mM) dissous dans 20 ml d'éther, dans 14 ml de BuLi 1.6 N (dans hexane, Merck). On verse ensuite goutte à goutte cette solution de lithien dans une solution de 4.5 g (21 mM) de produit 1 dans 10 ml d'éther, à 0°. On agite encore 2 h à 0° et on abandonne une nuit. On acidifie par 60 ml de H₂SO₄ à 10%, extrait à l'éther, lave à neutralité. Après évaporation de l'éther, on recueille 4.3 g d'huile qui distille à E_{0.3} = 55-60°. Cette huile contient quatre produits dont les proportions sont évaluées par RMN ¹⁹F : C₆H₅C(NEt₂)=CF-CF₃ (60 %) ; C₆H₅COCFHCFCF₃ (20 %) ; C₆H₅CF=C(NEt₂)CF₃ (7 %) ; C₆H₅CF=CF-CF₃ (13 %). On les sépare par CPV sur une colonne d'apiezon à 160°.



IR (film) : 3080, 3020 cm⁻¹ (CH aromatiques) ; 1635 cm⁻¹ (C=C)
 RMN ¹H : 1.05 (CH₃) triplet (J=7) ; 3.05 (CH₂) quadruplet (J=7) 7.35 (C₆H₅) singulet.
 RMN ¹⁹F : 63 (CF₃) doublet (J=11.5) ; 160 (CF) quadruplet (J=11.5).
 Analyse : Tr. : C, 59.72 ; H, 5.78 ; N, 5.42 ; F, 28.54 %. C₁₃H₅F₄N
 Calc. : C, 59.76 ; H, 5.78 ; N, 5.36 ; F, 29.09 %.



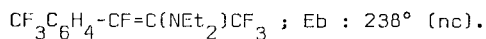
IR (Nujol) : 3100, 3020 cm⁻¹ (CH aromatiques) ; 1700 cm⁻¹ (C=O)
 RMN ¹H : 7.7 et 8.1 (C₆H₅) multiplet ; 5.85 (CHF) double quadruplet (J=6.5 et 48).
 RMN ¹⁹F : 75 (CF₃) deux doublets (J=6.5 et 12) ; 203 (CFH) double quadruplet (J=12 et 48).
 Analyse : Tr. : C, 52.47 ; H, 2.96 ; F, 36.85 %. C₉H₆F₄O.
 Calc. : C, 52.43 ; H, 2.93 ; F, 36.86 %.



IR (film) : 3080, 3020 cm⁻¹ (CH aromatiques) ; 1650 cm⁻¹ (C=C) ; 1600 et 1560 cm⁻¹ (noyau aromatique).
 RMN ¹H : 1.02 (CH₃) triplet (J=7) ; 2.95 (CH₂) quadruplet (J=7) 7.4 et 8.05 (C₆H₅) multiplet.
 RMN ¹⁹F : 61 (CF₃) doublet (J=19.5) ; 115 (CF) quadruplet (J=18.5).

Action de Et₂NLi sur 2

Même procédé qu'avec le produit 1. En partant de 3 g (10.8 mM) de produit 2 on recueille 3 g d'un produit huileux qui distille à E₁ : 70-100°. Par RMN ¹⁹F on trouve qu'il s'agit d'un mélange de 43 % de CF₃C₆H₄CF=C(NEt₂)CF₃ 43 % de CF₃C₆H₄COCHF-CF₃ et 14 % de produit 2. On les sépare par CPV sur une colonne de FFAP à 150°.



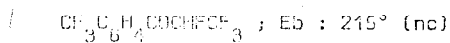
IR (film) : 3100, 3080 cm⁻¹ (CH aromatiques) ; 1653 cm⁻¹ (CF=C) 1615 cm⁻¹ (noyau aromatique).

RMN ¹H : 1.05 (CH₃) triplet (J=6.5) ; 3 (CH₂N) quadruplet (J=6.5) 7.78 et 8.2 (C₆H₄) 2 doublets (J=8).

RMN ¹⁹F : 57 (CF₃-C=) doublet (J=1.7) ; 60 (CF₃C₆H₄) singulet ; 110 (CF=) quadruplet (J=1.7).

Analyse : Tr. : C, 50.86 ; H, 4.26 ; N, 4.36 ; F, 39.67 %. C₁₄H₁₄F₇N.

Calc. : C, 51.07 ; H, 4.28 ; N, 4.25 ; F, 40.39 %.



IR (film) : 3100, 3080 cm⁻¹ (CH aromatiques) ; 1700 cm⁻¹ (C=O) ; 1615, 1580, 1510 cm⁻¹ (noyau aromatique).

RMN ¹H : 7.9 et 8.2 (C₆H₄) 2 doublets (J=0) ; 5.87 (CHF) deux quadruplets (J=4.8 et 6.5).

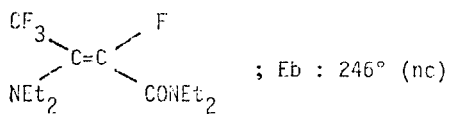
RMN ¹⁹F : 64 (CF₃C₆H₄) singulet ; 75 (CF₃CFH) doublet de doublet (J=1.5 et 6.5) ; 202 (CFH) doublet de quadruplet (J=1.5 et 4.8).

Analyse : Tr. : C, 43.69 ; H, 1.86 ; F, 48.40 %. C₁₀H₅F₇O.

Calc. : C, 43.81 ; H, 1.84 ; F, 48.36 %.

Action de Et₂NLi sur 3

Même méthode que pour le produit 1. A partir de 6.9 g d'amide (30 mM) et à -10°, on obtient 6 g d'une huile qui distille à E₂₅ : 115-135°. Cette huile contient 75 % de produit venant d'une attaque en β et 25 % de produit venant d'une attaque en α. On les sépare par CPV sur SE30 à 210°.



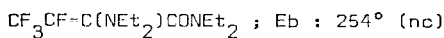
IR film : 1650 cm^{-1} large (N-C=O et C=C).

RMN ^1H : 1 (CH₃) triplet (J=6) ; 1.13 (CH₃) 2 triplets (J=6) ; 2.63 (CH₂) quadruplet (J=6) ; 3.1 et 3.18 (2CH₂) 2 quadruplets (J=6).

RMN ^{19}F : 58 (CF₃) doublet (J=20) ; 121 (CF) quadruplet (J=20).

Analyse : Tr. : C, 50.69 ; H, 7.10 ; N, 10.04 ; F, 26.80 %. C₁₂H₂₀F₄N₂O.

Calc. : C, 50.69 ; H, 7.09 ; N, 9.85 ; F, 26.73 %.



IR (film) : 1650 cm^{-1} (NC=O et C=C).

RMN ^1H : 1 (CH₃) triplet (J=7) ; 1.07 (CH₃) doublet de triplet (J=2 et 7) 2.8 (CH₂) quadruplet, (J=7 et 1.5), donc 2 isomères (proportion \approx 50/50)

RMN ^{19}F : 60 (CF₃) doublet (J=5.6) ; 104 (CF) quadruplet (J=5.6).

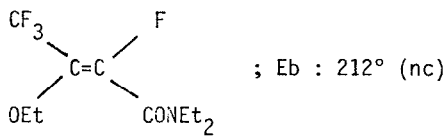
Analyse : Tr. : C, 50.53 ; H, 7.22 ; N, 9.59 ; F, 26.54 %. C₁₂H₂₀F₄N₂O.

Calc. : C, 50.69 ; H, 7.09 ; N, 9.85 ; F, 26.73 %.

Ces énamines fluorées sont stables. Elles ne s'hydrolysent pas avec H₂SO₄ à 20 % à reflux. Elles ne réagissent pas avec EtONa.

Action de EtOLi sur 3

On prépare une solution de EtOLi dans l'éthanol en dissolvant 120 mg. (17 mM) de Li dans 15 ml d'éthanol à reflux. On laisse refroidir et on introduit goutte à goutte cette solution dans un mélange de 2 g de produit 3 (8.5 mM) et 10 ml d'éther anhydre, à 0°. On agite 1 h et on laisse à la température ambiante 10 h. On hydrolyse par 50 ml de H₂SO₄ à 10 % et on extrait la phase organique. On recueille 1.5 g d'huile qui est un mélange de 75 % de produit d'attaque en β et 25 % de produit d'attaque en α (par RMN ^{19}F). On les sépare par CPV sur une colonne SESO à 180°.



IR (CHCl₃) : 1685 cm^{-1} (CF=C), 1645 cm^{-1} large (N-C=O).

RMN ^1H : 1.25 (CH₃) triplet (J=7) ; 1.27 (CH₃) triplet (J=7) ; 3.4 quintuplet (2 CH₂-N) (J=7) ; 3.97 (CH₂O) quadruplet (J=7).

RMN ^{19}F : 66.7 (CF_3) doublet ($J=22$) ; 131 (CF) quadruplet ($J=22$).

Analyse : Tr. : C, 46.69 ; H, 5.87 ; N, 5.44 ; F, 29.54 %. $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{F}_4\text{NO}$.

Calc. : C, 46.77 ; H, 5.95 ; N, 5.53 ; F, 29.27 %.

$\text{CF}_3\text{CF}=\text{C}(\text{OEt})\text{CONEt}_2$; Eb : 234° (nc)

IR (film) : 1690 cm^{-1} (CF=C) ; 1650 cm^{-1} large (NC=O).

RMN ^1H : 1.25 (CH_3) triplet dédoublé ($J=7$ et 1.5) ; 1.4 (CH_3) triplet ($J=7$) ; 3.6 (CH_2N) 2 quadruplets ($J=7$) ; 4.3 (CH_2O) quadruplet ($J=7$).

RMN ^{19}F : 68.3 (CF_3) doublet ($J=8$) ; 126.5 (CF) quadruplet ($J=8$).

Analyse : Tr. : C, 45.82 ; H, 5.61 ; N, 5.79 ; F, 29.18 %. $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{F}_4\text{NO}$.

Action de $\text{C}_3\text{H}_7\text{OLi}$ sur 4

Comme précédemment on prépare une solution de lithien en dissolvant 100 mg de Li (14 mM) dans 15 ml de propanol normal. On fait réagir ce lithien sur une solution de 1.5 g de produit 4 (7 mM) dans 10 ml d'éther à 0°. Après le traitement habituel on recueille 1 g de produit propoxylé en β dont les caractéristiques sont données dans la préparation du perfluorocrotonate de propyle.

Hydrogénation des esters crotoniques alkoxylés.

On dissout dans 10 ml de méthanol 2.1 g d'ester α propoxylé et on hydrogène en présence de 0,5 g de charbon palladié à 10 %. Au bout de 3 h le volume d'hydrogène absorbé est de 230 ml (théorie 180 ml). On filtre le catalyseur sur Büchner, évapore le solvant. L'huile restante est distillée sous vide (E_{15} : 125°). On purifie par CPV sur une colonne SE 30 à 180° pour isoler les produits $\text{CF}_3\text{CHF}-\text{CH}(\text{OC}_3\text{H}_7)\text{COOC}_3\text{H}_7$ (nc). Eb=196°.

IR (film) : 1745 cm^{-1} (OCO).

RMN ^1H : 1 (CH_3) triplet ($J=7$) ; 1.7 (CH_2) septuplet ($J=7$) ; 3.65 (CH_2O) multiplet ; 4.25 (CH_2O) multiplet, 5.15 (CHF) 2 multiplets.

RMN ^{19}F : isomère majoritaire (65 %).

75.7 (CF_3) doublet de doublet ($J=6$ et 10) ; 212 (CHF) multiplet ($J=10$ et 26) $^3\text{J}(\text{HF})$ et 43 $^2\text{J}(\text{HF})$.

Isomère minoritaire (35 %). 63.5 (CF_3) triplet ($J=11$ et 11) ; 206 (CHF) multiplet ($J=11$ et 11) $^3\text{J}(\text{HF})$ et 45 $^2\text{J}(\text{HF})$.

Analyse : Tr. : C, 46.60 ; H, 6.54 ; F, 29.40 %. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{F}_4\text{O}_3$.

Calc. : C, 46.50 ; H, 6.19 ; F, 29.20 %.

On opère de la même façon à partir de l'ester venant d'une attaque en β de $n\text{C}_3\text{H}_7\text{OLi}$ sur le perfluorocrotonate de propyle.

Un seul isomère est isolé $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OC}_3\text{H}_7)\text{-CHFCCOC}_3\text{H}_7$ (nc).

IR (film) : 1735 cm^{-1} (O=C=O).

RMN ^1H : 1 (CH_3) triplet (J=6.5) ; 1.75 (CH_2) multiplet ; 3.8 et 4.28 (CHO et CH_2O) 2 massifs ; 5.2 (CHF) 2 doublets (J=4.9 et 2).

RMN ^{19}F : 73.5 (CF_3) doublet de doublet (J=6 et 10) ; 209.3 (CHF) multiplet (J=10, 26 et 49).

Analyse : Tr. : C, 46.59 ; H, 5.94 %. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{F}_4\text{O}_3$.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R.D. Chambers et R.H. Mobbs, *Advances in Fluorine Chemistry*, Butterworths et Co, Londres, Vol. 4 (1965) p. 50.
- 2 D.C. England, M.A. Dietrich, R.V. Lindsey Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 5116.
- 3 J. Normant, R. Sauvetre, J. Villieras, *Tetrahedron*, 31 (1975) 891.
R. Sauvetre, J. Normant, J. Villieras, *Tetrahedron*, 31 (1975) 897.
- 4 L.I. Zakharkin, V.N. Lebedev, *Zh. Obshch. Khim.*, 42 (1972) 556 ;
Chem. Abstr., 77 (1972) 114468 d.
- 5 H.M. Walborsky, M. Schwarz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 3241.
- 6 I.L. Knunyants, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Seriya Khim* 5 (1974) 1098 ;
Bull. Acad. Sci. USSR (1974) 1046 et références citées.
- 7 S. Dixon, *J. Org. Chem.*, 21 (1956) 400.
S. Andreades, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 864.
- 8 J.D. Park, R. Fontanelli, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 258.
P. Tarrant, D.A. Warner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 1624.
- 9 C. Wakselman, N. Thoai, *J. Org. Chem.*, 42 (1977) 565.
- 10 E.S. Lo, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 364.
- 11 D.C. England, L. Solomon, C.G. Krespan, *J. Fluorine Chem.*, 3 (1973) (1974) 63.
- 12 R. Schumann, *J. Mag. Res.*, 18 (1975) 172.
R. Schumann, *J. Mag. Res.*, 22 (1975) 333.
- 13 A.E. Lutskii, E.M. Obukhova, S.A. Volchenok, L.M. Yagupolskii, YU.A. Fialkov, *Teor. Eksp. Khim.*, 3 (1967) 160 ; *Chem. Abstr.*, 68 (1968) 39917 W.