

Received: May 23, 1978

DETERMINATION DE LA STRUCTURE DE PERFLUOROALCÈNES A CHAINES LONGUES

PAR R.M.N. DU ^{19}F

1ère PARTIE : PERFLUOROALCÈNES-1

Alain BATAIS, Bernard BOUTEVIN

Laboratoire de Chimie Appliquée,
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier,
8 Rue Ecole Normale - 34075 MONTPELLIER Cédex (France)

Patrice MOREAU

Laboratoire de Chimie Organique, E.R.A. 555,
Université des Sciences et Techniques du Languedoc
Place Eugène Bataillon - 34060 - MONTPELLIER Cédex (France)

SUMMARY

After a review of 1-perfluoroalkene $\text{R}_\text{F}-\text{CF}=\text{CF}_2$ syntheses, with $\text{R}_\text{F}=\text{C}_4\text{F}_9$, C_5F_{11} , C_6F_{13} , we have studied their fine structures by ^{19}F N.M.R. This study has led us to first generalize the rules set for the chemical shifts and coupling constants of olefinic fluorine atoms of fluoropropene and their derivatives. Then, we have been able to determinate unambiguously the chemical shifts of the difluoromethylene groups of the perfluorinated chains. We have thus shown, by irradiation, that inversions may take place in the chemical shift of the CF_2 groups at the β and γ position of the double bond.

RESUME

Après avoir mis au point la synthèse des perfluoroalcènes-1 $\text{R}_\text{F}-\text{CF}=\text{CF}_2$ avec $\text{R}_\text{F}=\text{C}_4\text{F}_9$, C_5F_{11} , C_6F_{13} , nous avons étudié leurs structures fines par R.M.N. du ^{19}F . Cette étude nous a permis dans un premier temps de généraliser les règles formulées pour l'hexafluoropropène et ses dérivés, en ce qui concerne les déplacements chimiques et les constantes de couplage des atomes de fluor oléfiniques. Nous avons pu déterminer d'autre part, sans ambiguïté, les déplacements chimiques des groupements difluorométhylènes des chaînes perfluorées. Nous avons montré en particulier, par irradiation, qu'à partir de l'oléfine comportant sept atomes de carbone, des inversions dans le déplacement chimique des groupements CF_2 en β et en γ de la double liaison sont possibles.

I N T R O D U C T I O N

La synthèse d'oléfines perfluorées a fait l'objet de nombreuses études composés ont été principalement préparés par les méthodes suivantes :

- par décarboxylation d'acides (1,2) ou d'anhydrides d'acides (3) perf
- par décomposition de sels de sodium ou de potassium d'acides perfluorés (4,5,6,7,8),
- à partir d'iodures de perfluoroalkyle, soit par action de lithium (9) soit par action d'organomagnésiens (10), ou encore plus récemment par action de couples métalliques du type zinc-cuivre (11).

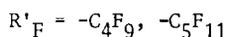
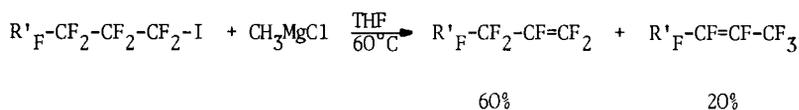
Ces oléfines perfluorées ont été initialement identifiées par spectroscopie infra-rouge (4,5), puis par résonance magnétique nucléaire du ^{19}F . Dans ce domaine déplacements chimiques et les constantes de couplage de l'hexafluoropropène et d'un certain nombre de ses dérivés ont été étudiés de façon très précise (12,13,14,15,

D'autre part, les travaux de JOLLEY et SUTCLIFFE (17) sur le perfluoropyléthylène, et beaucoup plus récemment ceux de CAVAGNA et SCHUMANN (18,19) sur les dimères et trimères de l'hexafluoropropène, ont apporté des renseignements précis sur la structure de ces oléfines perfluorées.

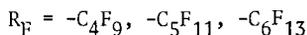
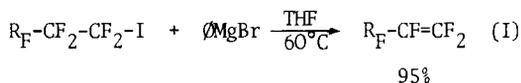
En ce qui concerne les composés de formule générale $\text{R}_F\text{-CF}=\text{CF}_2$ (I) ($\text{R}_F=\text{C}_n$, $n > 1$) seuls les déplacements chimiques des noyaux sont connus (10,11). Ces composés à chaîne relativement longue ayant des propriétés spécifiques, nous étudions leur structure fine par R.M.N. Nous envisageons ainsi les possibilités de normaliser le repère des signaux en fonction de la longueur de la chaîne afin de caractériser ce type de composés de façon systématique. Nous réalisons cette étude sur les composés (I) ($\text{R}_F = -\text{C}_4\text{F}_9, -\text{C}_5\text{F}_{11}, -\text{C}_6\text{F}_{13}$).

R E S U L T A T S E X P E R I M E N T A U XI - S Y N T H E S E D E S P E R F L U O R O A L C E N E S . 1 (I)

Ces perfluoroalcènes ont été obtenus par LO (10), à partir des iodures de perfluoroalkyle correspondants.



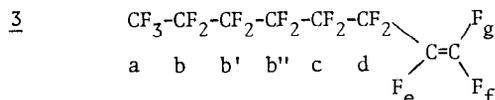
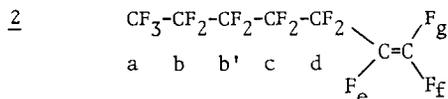
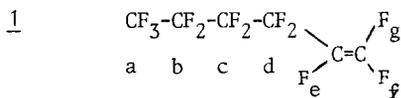
Nous avons quant à nous étudié la fonctionnalisation d'iodures de perfluoroalkyle à chaînes longues par l'intermédiaire d'organométalliques, organomagnésiens (20) et organozinciques (21). Cette étude nous a amenés à utiliser les magnésiens perfluorés pour préparer les oléfines (I) :



Cette réaction nous a conduit de façon quantitative aux perfluoroalcènes-1 correspondants, à l'exclusion de tout autre isomère.

II - CARACTERISTIQUES SPECTROGRAPHIQUES DES PERFLUOROALCENES-1

Les caractéristiques spectrales des perfluoroalcènes (I) sont données dans les tableaux A,B et C. Nous donnons ci-dessous les formules développées des oléfines étudiées avec la référence attribuée à chaque noyau.



Dans le tableau A, nous donnons les déplacements chimiques correspondants aux différents groupements des perfluorooléfines. Les tableaux B et C sont consacrés à l'étude de la structure fine des oléfines 1 et 2. Dans ces deux derniers tableaux la première colonne est réservée aux signaux non irradiés, les lignes correspondantes donnent la nature d'un signal après irradiation de chacun des autres signaux.

TABLEAU A

DEPLACEMENTS CHIMIQUES EN R.M.N. du ^{19}F DES PERFLUOROALCENES-1

groupement δ^*	a	b	b'	b''	c	d	e	f	
<u>1</u>	83,7	129,0			127,0	120,5	193,4	91,7	108
<u>2</u>	83,7	129,5	125,9		126,9	121,1	193,0	91,5	108
<u>3</u>	83,5	129,1	centré à 124,9		126,3	120,7	192,0	91,7	108

* Les déplacements chimiques sont donnés en ppm (10^{-6}) par rapport à CCl_3F avec $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ comme référence externe, et sont comptés positivement à champ croissant.

INTERPRETATION DES RESULTATS

Les résultats obtenus peuvent être interprétés en considérant, d'une part, les atomes de fluor situés sur un carbone oléfinique et, d'autre part, les groupes difluorométhylènes de la chaîne perfluorée.

I - ATOMES DE FLUOR SITUÉS SUR UN CARBONE OLÉFINIQUE

Les déplacements chimiques des atomes de fluor situés sur un carbone oléfinique (Tableau A) et les constantes de couplage entre ces atomes (Tableaux B) sont en accord avec les résultats déjà connus concernant l'hexafluoropropène (12, 14, 15).

L'ordre des déplacements chimiques observés :

$$\delta F_e > \delta F_g > \delta F_f$$

peut s'expliquer par la délocalisation électronique de la double liaison due à la somme des effets inductif $-I$ de la chaîne fluorée et mésomère $+M$ des atomes de fluor oléfiniques (22).

D'autre part, nous observons pour le perfluorohexène-1 que :

$$J_{e-g} \text{ (F-F trans)} \approx 117\text{Hz}, \quad J_{g-f} \text{ (F-F gem)} \approx 52\text{Hz}, \quad J_{e-f} \text{ (F-F cis)} \approx 40\text{Hz}$$

et

$$J_{d-g} \text{ (CF}_2\text{-F cis)} \approx 28\text{Hz}, \quad J_{d-e} \text{ (CF}_2\text{-F gem)} \approx 14\text{Hz}, \quad J_{d-f} \text{ (CF}_2\text{-F trans)} \approx 6\text{Hz}$$

Ces valeurs sont pratiquement identiques dans le cas du perfluoroheptène-1 2 (Tableau C) et du perfluorooctène-1 3. L'ordre de grandeur de ces constantes de couplage est le même que celui observé dans le cas du perfluoropropène substitué ou non (12 à 15).

Ceci nous permet d'étendre aux perfluorooléfines terminales à chaînes longues les séquences observées par RAMEY et BREY (15) dans le cas des perfluoropropènes et d'en dégager une règle générale :

$$J \text{ (F-F trans)} > J \text{ (F-F gem)} > J \text{ (F-F cis)}$$

et

$$J \text{ (CF}_2\text{-F cis)} > J \text{ (CF}_2\text{-F gem)} > J \text{ (CF}_2\text{-F trans)}$$

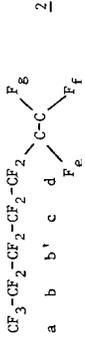
II - GROUPEMENTS DIFLUOROMÉTHYLÈNES DE LA CHAÎNE PERFLUORÉE

Les déplacements chimiques des groupements difluorométhylènes de la chaîne fluorée ont été déterminés sans ambiguïté jusqu'à l'oléfine 1 comportant six atomes de carbone, les signaux se trouvant d'autant plus déblindés qu'ils sont près de la double liaison. L'échelle ainsi établie est généralement admise pour les chaînes perfluorées comportant plus de six atomes de carbone (23), bien que jusqu'à présent aucune preuve n'ait été apportée à ce sujet.

Afin de préciser la position des groupements difluorométhylènes des chaînes perfluorées des oléfines 2 et 3, nous avons étudié chacun des signaux par irradiation successive des divers atomes de fluor.

e	doublet $J_{e-g} = 117,2$ dédoublé $J_{e-f} = 40,2$ détriplé $J_{e-d} = 14,1$ détriplé $J_{e-c} = 7,1$ détriplé $J_{e-b} = 3,6$	$J_{e-a} = 0$	doublet $J_{e-g} = 117,2$ dédoublé $J_{e-f} = 40,2$ détriplé $J_{e-d} = 14,1$ détriplé $J_{e-c} = 7,1$	doublet $J_{e-g} = 117,2$ dédoublé $J_{e-f} = 40,2$ détriplé $J_{e-d} = 14,1$ détriplé $J_{e-b} = 3,6$	doublet $J_{e-g} = 117,2$ dédoublé $J_{e-f} = 40,2$ détriplé $J_{e-c} = 7,1$ détriplé $J_{e-b} = 3,6$
f	doublet $J_{f-g} = 51,8$ dédoublé $J_{f-e} = 40,2$ détriplé $J_{f-d} = 5,8$	$J_{f-a} = 0$	$J_{f-b} = 0$	$J_{f-c} = 0$	doublet $J_{f-g} = 51,8$ dédoublé $J_{f-e} = 40,2$
g	doublet $J_{g-e} = 117,2$ dédoublé $J_{g-f} = 51,8$ détriplé $J_{g-d} = 28,2$ détriplé $J_{g-c} = 4,0$	$J_{g-a} = 0$	$J_{g-b} = 0$	doublet $J_{g-e} = 117,2$ dédoublé $J_{g-f} = 51,8$ détriplé $J_{g-d} = 28,2$	doublet $J_{g-e} = 117,2$ dédoublé $J_{g-f} = 51,8$ détriplé $J_{g-c} = 4,0$

+ Les constantes de couplage J_{x-y} sont données en Hz



T A B L E A U C STRUCTURE FINE DU PERFLUOROHEPTENE-1 (2)

SIGNAUX	NON IRRADIES ⁺	APRES IRRADIATION DE :			
		a	b	b'	c
a	triplet $J_{a-c} = 2,5$ détriplié $J_{a-b'} = 10,1$	$J_{a-b} = 0$	triplet $J_{a-c} = 2,5$	triplet $J_{a-b'} = 10,1$	$J_{a-d} = 0$
b	triplet $J_{b-b'} = 2,5$ détriplié $J_{b-c} = 14,7$ détriplié $J_{b-d} = 3,4$	$J_{b-a} = 0$	triplet $J_{b-c} = 14,7$ détriplié $J_{b-d} = 3,4$	triplet $J_{b-b'} = 2,5$ détriplié $J_{b-d} = 3,4$	triplet $J_{b-b'} = 2,5$ détriplié $J_{b-c} = 14,7$
b'	quadruplet $J_{b'-a} = 10,1$ détriplié $J_{b'-b} = 2,5$ dédoublé $J_{b'-e} = 3,7$	triplet $J_{b'-b} = 2,5$ dédoublé $J_{b'-e} = 3,7$	quadruplet $J_{b'-a} = 10,1$ dédoublé $J_{b'-e} = 3,7$	$J_{b'-c} = 0$	$J_{b'-d} = 0$
c	quadruplet $J_{c-a} = 2,5$ détriplié $J_{c-b} = 14,7$ dédoublé $J_{c-e} = 7,4$ dédoublé $J_{c-g} = 3,8$	triplet $J_{c-b} = 14,7$ dédoublé $J_{c-e} = 7,4$ dédoublé $J_{c-g} = 3,8$	quadruplet $J_{c-a} = 2,5$ dédoublé $J_{c-e} = 7,4$ dédoublé $J_{c-g} = 3,8$	$J_{c-b'} = 0$	$J_{c-d} = 0$

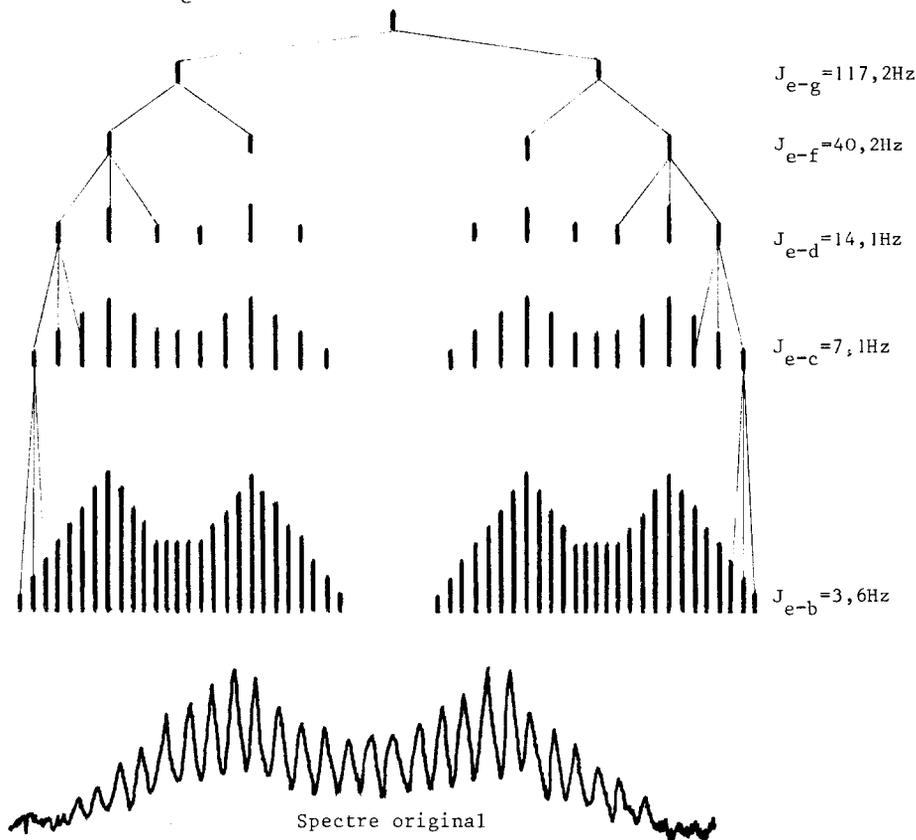
d	triplet $J_{d-b} = 3,4$ dédoublé $J_{d-e} = 14,7$ dédoublé $J_{d-f} = 6,2$ dédoublé $J_{d-g} = 28,2$	$J_{d-a} = 0$	doublet $J_{d-e} = 14,7$ dédoublé $J_{d-f} = 6,2$ dédoublé $J_{d-g} = 28,2$	$J_{d-b'} = 0$	$J_{d-c} = 0$	doublet $J_{e-g} = 117,5$ dédoublé $J_{e-f} = 40,6$ dédoublé $J_{e-d} = 14,7$ dédoublé $J_{e-c} = 7,4$ dédoublé $J_{e-b'} = 3,7$	doublet $J_{e-g} = 117,5$ dédoublé $J_{e-f} = 40,6$ dédoublé $J_{e-d} = 14,7$ dédoublé $J_{e-c} = 7,4$ dédoublé $J_{e-b'} = 3,7$	doublet $J_{e-g} = 117,5$ dédoublé $J_{e-f} = 40,6$ dédoublé $J_{e-d} = 14,7$ dédoublé $J_{e-c} = 7,4$ dédoublé $J_{e-b'} = 3,7$
e	doublet $J_{e-g} = 117,5$ dédoublé $J_{e-f} = 40,6$ dédoublé $J_{e-d} = 14,7$ dédoublé $J_{e-c} = 7,4$ dédoublé $J_{e-b'} = 3,7$	$J_{e-a} = 0$	$J_{e-b} = 0$	doublet $J_{e-g} = 117,5$ dédoublé $J_{e-f} = 40,6$ dédoublé $J_{e-d} = 14,7$ dédoublé $J_{e-c} = 7,4$	doublet $J_{e-g} = 117,5$ dédoublé $J_{e-f} = 40,6$ dédoublé $J_{e-d} = 14,7$ dédoublé $J_{e-c} = 7,4$	doublet $J_{e-g} = 117,5$ dédoublé $J_{e-f} = 40,6$ dédoublé $J_{e-d} = 14,7$ dédoublé $J_{e-c} = 7,4$	doublet $J_{e-g} = 117,5$ dédoublé $J_{e-f} = 40,6$ dédoublé $J_{e-d} = 14,7$ dédoublé $J_{e-c} = 7,4$	doublet $J_{e-g} = 117,5$ dédoublé $J_{e-f} = 40,6$ dédoublé $J_{e-d} = 14,7$ dédoublé $J_{e-c} = 7,4$
f	doublet $J_{f-g} = 53$ dédoublé $J_{f-e} = 40,6$ dédoublé $J_{f-d} = 6,2$	$J_{f-a} = 0$	$J_{f-b} = 0$	$J_{f-b'} = 0$	$J_{f-c} = 0$	doublet $J_{f-g} = 53$ dédoublé $J_{f-e} = 40,6$ dédoublé $J_{f-d} = 6,2$	doublet $J_{f-g} = 53$ dédoublé $J_{f-e} = 40,6$ dédoublé $J_{f-d} = 6,2$	doublet $J_{f-g} = 53$ dédoublé $J_{f-e} = 40,6$ dédoublé $J_{f-d} = 6,2$
g	doublet $J_{g-f} = 53$ dédoublé $J_{g-e} = 117,5$ dédoublé $J_{g-d} = 28,2$ dédoublé $J_{g-c} = 3,8$	$J_{g-a} = 0$	$J_{g-b} = 0$	$J_{g-b'} = 0$	$J_{g-c} = 0$	doublet $J_{g-f} = 53$ dédoublé $J_{g-e} = 117,5$ dédoublé $J_{g-d} = 28,2$ dédoublé $J_{g-c} = 3,8$	doublet $J_{g-f} = 53$ dédoublé $J_{g-e} = 117,5$ dédoublé $J_{g-d} = 28,2$ dédoublé $J_{g-c} = 3,8$	doublet $J_{g-f} = 53$ dédoublé $J_{g-e} = 117,5$ dédoublé $J_{g-d} = 28,2$ dédoublé $J_{g-c} = 3,8$

+ Les constantes de couplage J_{x-y} sont données en Hz

Dans cette étude, l'oléfine 1 dont les déplacements chimiques des trois groupements difluorométhylènes sont parfaitement connus, nous a servi de référence. Nous donnons ainsi à titre d'exemple les résultats obtenus sur le signal F_e de ce-oléfine ; ce signal se présente sous forme d'un multiplet complexe représenté sur schéma I*.

S C H E M A - I

Signal de F_e non irradié

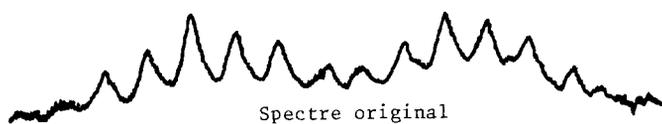
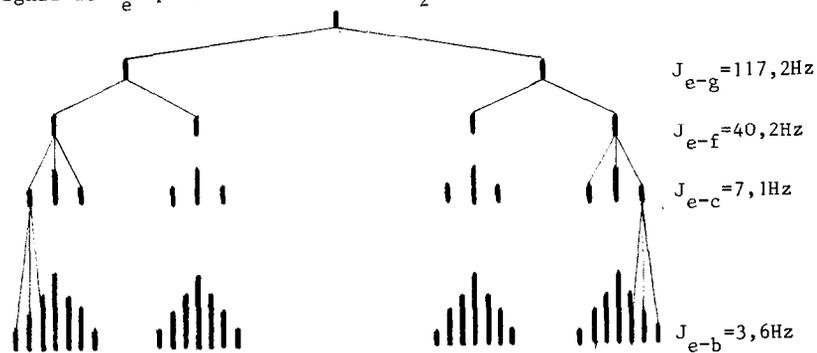


Les irradiations des signaux CF_2d à 120,5ppm (schéma II-1), CF_2c à 127,0ppm (schéma II-2) et CF_2b à 129,0ppm (schéma II-3) font disparaître respectivement les constantes de couplage $J_{e-d} = 14,1 \text{ Hz}$, $J_{e-c} = 7,1 \text{ Hz}$ et $J_{e-b} = 3,6 \text{ Hz}$.

* Les schémas I et II représentent les découplages du noyau F_e . Dans ces schémas on n'a représenté que la moitié des spectres originaux (suppression de la constante de couplage J_{e-g}).

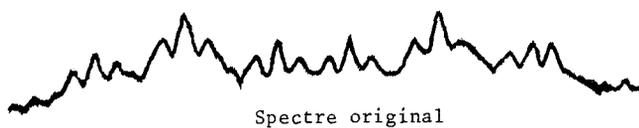
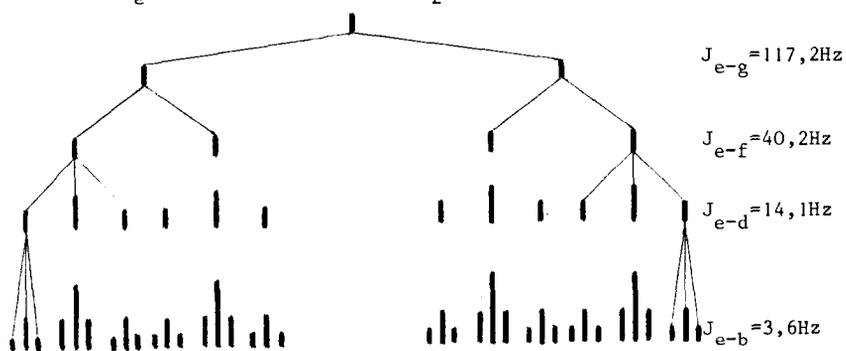
S C H E M A - II-1

Signal de F_e après irradiation de CF_2d



S C H E M A - II-2

Signal de F_e après irradiation de CF_2c



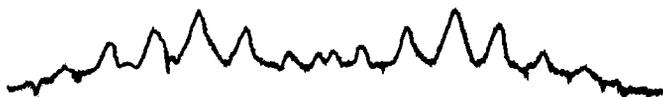
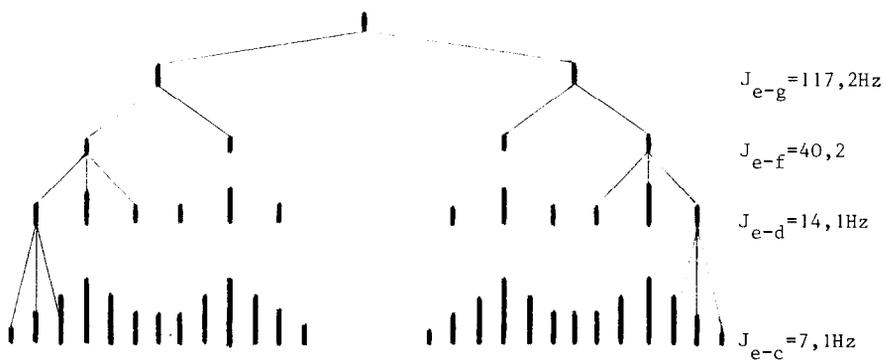
Par conséquent, $J_{e-d} > J_{e-c} > J_{e-b}$, ce qui montre une diminution de la constante de couplage avec l'éloignement du groupement difluorométhylène.

La similitude des signaux F_e des trois oléfines nous permet d'utiliser les résultats précédents pour la détermination des déplacements chimiques des groupes CF_2 des homologues supérieurs.

Ainsi, pour l'oléfine 2, l'irradiation du signal à 121,1ppm donne au signal F_e une allure identique à celle du schéma II-1, avec disparition d'une constante de couplage de 14,7Hz. Par analogie avec les résultats précédents, le signal à 121,1ppm est bien le signal CF_{2d} en α de la double liaison. L'irradiation du signal à 125,9ppm donne pour F_e un signal identique au schéma II-3 avec disparition d'une constante de couplage de 3,7Hz, alors que l'irradiation du signal à 126,9ppm donne pour F_e le schéma II-2, avec disparition d'une constante de couplage de 7,4Hz. Par analogie avec l'oléfine 1, le signal à 126,9ppm doit être attribué au CF_2 en β de la double liaison c'est-à-dire CF_{2c} , et le signal à 125,9ppm au CF_2 en γ de la double liaison, c'est-à-dire CF_{2b} .

S C H E M A - II-3

Signal de F_e après irradiation de CF_{2b}



Spectre original

Par conséquent le groupement difluorométhylène situé en γ de la double liaison est plus déblindé que le groupement difluorométhylène situé en β , contrairement aux données de la littérature concernant plus spécialement ces perfluorooléfines (10), et d'une façon générale les composés perfluoroalkylés fonctionnels à chaîne longue (23).

Cette inversion de déplacement chimique est par ailleurs confirmée, non seulement par l'observation du signal F_g , mais encore par les valeurs des constantes de couplage des groupements difluorométhylènes de la chaîne.

En effet, en accord avec les résultats déjà connus (24,25) où l'on note que $J^4(F-F)$ est toujours supérieure à $J^3(F-F)$, on retrouve bien $J^4(b-c) = 14,7\text{Hz}$ et $J^3(b-b') = 2,5\text{Hz}$, ce qui confirme les positions relatives des signaux attribués respectivement à b', c et b .

Nous pensons qu'une telle inversion est vraisemblable dans l'oléfine 3. Cependant, il ne nous a pas été possible de la mettre en évidence du fait que les signaux b' et b'' résonnent au même champ.

C O N C L U S I O N

Nous avons amélioré la synthèse des perfluoroalcènes-1 (I) $R_F-CF=CF_2$ ($R_F = -C_4F_9, -C_5F_{11}, -C_6F_{13}$) par décomposition thermique des iodures de perfluoroalkyle correspondants en présence de bromure de phényl magnésium. La structure fine de ces oléfines perfluorées a été déterminée par R.M.N. du ^{19}F . Cette étude nous a permis dans un premier temps de généraliser les règles formulées pour l'hexafluoropropène et ses dérivés. Ainsi, nous avons pu montrer pour les atomes de fluor situés sur des carbones oléfiniques que d'une part, $\delta F_e > \delta F_g > \delta F_f$, et que d'autre part :

$$\begin{cases} J(F-F \text{ trans}) > J(F-F \text{ gem}) > J(F-F \text{ cis}) \\ J(CF_2-F \text{ cis}) > J(CF_2-F \text{ gem}) > J(CF_2-F \text{ trans}) \end{cases}$$

En outre, nous avons pu déterminer sans ambiguïté les déplacements chimiques des groupements difluorométhylènes des chaînes perfluorées. Alors que dans le cas de l'oléfine comportant six atomes de carbone, l'identification de ces groupements ne présente pas de difficultés (les CF_2 de la chaîne étant d'autant plus déblindés qu'ils sont plus proches de la double liaison), des inversions sont possibles dans le cas des homologues supérieurs. Nous avons pu montrer par irradiation de certains noyaux, une inversion des signaux au niveau des groupements difluorométhylènes situés en β et en γ de la double liaison.

R.M.N. du ^{19}F

Les spectres ont été enregistrés sur un appareil VARIAN EM 390, travaillant à 84,67MHz.

Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport à CCl_3F , et sont comptés positivement à champ croissant ; les erreurs sont généralement évaluées à 0,2ppm.

Les mesures de double résonance ont été effectuées en présence d'hexafluorobenzène C_6F_6 utilisé comme référence interne ($\delta\text{C}_6\text{F}_6/\text{CFCl}_3 = 164,9\text{ppm}$ (26)

SYNTHESE DES PERFLUOROALCENES-1 $\text{R}_\text{F}-\text{CF}=\text{CF}_2$

La méthode utilisée est dérivée de celle décrite par LO (10).

Une solution de bromure de phénylmagnésium dans le tétrahydrofurane est initialement préparée à partir d'une solution étherée 1M de ce réactif de Grig par distillation de l'éther et addition simultanée de la même quantité de THF anhy on obtient ainsi une solution environ 0,8M.

Dans un appareillage classique (ballon tricol équipé d'agitateur, thermomètre, ampoule à brome et entrée d'azote) relié à un piège refroidi à -40°C , on porte 0,1 mole d'iodure de perfluoroalkyle $\text{R}_\text{F}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{I}$ à une température de 65-70 On arrête alors le chauffage, et on ajoute goutte à goutte 120ml de la solution de MgBr dans le THF fraîchement préparée ; une réaction exothermique se produit dès l'addition des premières gouttes de magnésien.

Les produits de la réaction distillent directement, et se condensent dans le piège refroidi à -40°C . On recueille ainsi, au bout d'une heure, deux phases organiques qui sont séparées. La phase supérieure est essentiellement du THF ; la phase inférieure est constituée par le perfluoroalcène-1 $\text{R}_\text{F}-\text{CF}=\text{CF}_2$, identifié par ses caractéristiques spectrales : RMN du ^{19}F , IR et masse.

R.M.N. ^{19}F : voir tableau A

I.R. : bande $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ très intense à 1780cm^{-1}

caractéristique d'une double liaison à groupement difluorométhylène terminal (4,5).

MASSE : pics $\{\text{M}\}^+$ et $\{\text{M}-\text{F}\}^+$ intenses, avec coupures caractéristiques des chaînes perfluoroalkylées (27).

Les perfluorooléfines terminales ainsi obtenues sont rigoureusement pures, c'est-à-dire exemptes de toute trace d'isomère interne, contrairement à ce qui est décrit par LO (10). Elles peuvent être purifiées par distillation ($R_F = C_4F_9$ $Eb_{760} = 50-51^\circ$; $R_F = C_5F_{11}$: $Eb_{760} = 72^\circ$; $R_F = C_6F_{13}$: $Eb_{760} = 84-86^\circ$), mais peuvent cependant être utilisées sans purification pour des réactions ultérieures.

Les rendements sont de 80 à 90% en perfluoroalcène-1 par rapport à l'iodure de perfluoroalkyle de départ.

Remerciements

Nous remercions Monsieur C. GAUFFIER et Madame M. BRES du Laboratoire de Mesures Physiques de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc pour l'enregistrement des spectres de R.M.N., et la Société des Produits Chimiques Ugine Kuhlmann pour nous avoir fourni les iodures de perfluoroalkyle $C_6F_{13}I$ et $C_8F_{17}I$ de départ.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 R.N. GRIFFIN et M.I. BRO, *J.org.Chem.* **25** (1960), 1068.
- 2 T.S. REID, G.H. SMITH et N.M. PEARLSON, *U.S. Pat.* (1956) 2,746,997. *Chem. Abstr.* **51** (1957), 1260i.
- 3 L.O. MOORE, *J.Org.Chem.* **35** (1970), 3201.
- 4 T.J. BRICE, J.D. LAZERTE, L.J. HALS et W.H. PEARLSON, *J. Amer. Chem. Soc.* **75** (1953), 2698.
- 5 J.D. LAZERTE, L.J. HALS, T.S. REED et G.H. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.* **75** (1953), 4525.
- 6 R.N. HASZELDINE et J.E. OSBORN, *J. Chem. Soc.* (1956), 61.
- 7 R.N. HASZELDINE, *J. Chem. Soc.* (1952), 4259.
- 8 R.N. HASZELDINE, *J. Chem. Soc.* (1954), 1273.
- 9 J.A. BEEL, H.C. CLARK et D. WHYMAN, *J. Chem. Soc.* (1962), 4423.
- 10 E.S. LO, *J.Org.Chem.* **36** (1971), 364.
- 11 H. BLANCOU, P. MOREAU et A. COMMEYRAS, *Tetrahedron*, **33** (1977), 2061.
- 12 H.M. Mc CONNELL, C.A. REILLY et A.D. Mc LEAN, *J. Chem. Phys.* **24** (1956), 479.
- 13 J.D. SWALLEN et C.A. REILLY, *J. Chem. Phys.* **34** (6) (1961), 2122.
- 14 E. PITCHER et F.G.A. STONE, *Spectrochim. Acta.* **17** (1961), 1244.
- 15 K.C. RAMEY et W.S. BREY Jr, *J. Chem. Phys.* **40** (8) (1964), 2349.
- 16 J. REUBEN, Y. SHVO et A. DEMIEL, *J. Amer. Chem. Soc.* **87** (1965), 3995.
- 17 K.W. JOLLEY et L.H. SUJCLIFFE, *Spectrochim. Acta.* **24A** (1968), 1293.
- 18 C. SCHUMANN et F. CAVAGNA, *J. Magn. Resonance.* **18** (1975), 172.
- 19 F. CAVAGNA et C. SCHUMANN, *J. Magn. Resonance.* **22** (1976), 333.
- 20 P. MOREAU, G. DALVERNY et A. COMMEYRAS, *J. Fluorine Chem.* **5** (1975), 265.

- 21 H. BLANCOU, P. MOREAU et A. COMMEYRAS. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1976), 885.
- 22 R. D. CHAMBERS, R. H. HOBBS, *Adv. Fluorine Chem.*, 4 (1965), 50.
- 23 G. SANTINI, M. LE BLANC, J. G. RIESS, *J. Fluorine Chem.* 10 (1977), 363.
- 24 A. SAÏKA, H. S. GUTOWSKY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956), 4818.
- 25 L. PETRAKIS, C. H. SEDERHOLM, *J. Chem. Phys.*, 35 (1961), 1243.
- 26 C. H. DUNGAN et J. R. VAN WAZER. *Compilation of reported ¹⁹F NMR chemical shifts*. Wiley-Interscience, 1970.
- 27 R. J. MAJER. *Adv. Fluorine Chem.* 2 (1961), 55.