

Received: July 20, 1978

DETERMINATION DE LA STRUCTURE DE PERFLUOROALCÈNES A CHAINES LONGUES

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

2ème PARTIE : PERFLUOROALCÈNES 2-3 et 4

Alain BATAIS, Bernard BOUTEVIN, Patrice MOREAU *

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

SUMMARY

The fluoride ion induced isomerisation of 1-perfluoroalkenes $\text{R}_F\text{-CF=CF}_2$ ($\text{R}_F = \text{C}_4\text{F}_9$, (I) $-\text{C}_5\text{F}_{11}$ (II), $-\text{C}_6\text{F}_{13}$ (III), $-\text{C}_7\text{F}_{15}$ (IV)) has been studied in the polar solvents DMF and DMSO. The reaction gives a mixture which changes to the thermodynamically stable isomer. ^{19}F n.m.r. spectroscopy allows characterisation of products and shows that all alkenes formed are *cis*-derivatives. The products formed are explained on the basis of a cyclic intermediate involving participation of the metal cation.

RESUME

L'isomérisation de perfluoroalcènes-1 de formule $\text{R}_F\text{-CF=CF}_2$ ($\text{R}_F = \text{C}_4\text{F}_9$, $-\text{C}_5\text{F}_{11}$, $-\text{C}_6\text{F}_{13}$, $-\text{C}_7\text{F}_{15}$) par l'ion fluorure a été étudiée en milieu polaire DMF ou DMSO. Cette réaction conduit à un mélange de composés qui évolue vers l'isomère thermodynamiquement le plus stable. La RMN du ^{19}F nous a permis de mettre en évidence la structure fine de ces perfluorooléfines, de déterminer sans ambiguïté par irradiation la position de la double liaison, et de montrer notamment que les alcènes obtenus ont tous la configuration *cis*. Un mécanisme cyclique avec participation du cation métallique est envisagé pour expliquer la formation stéréosélective de ces isomères.

*Laboratoire de Chimie Organique

E.R.A. N° 555, Université des Sciences et Techniques du Languedoc
Place E. BATAILLON, 34060 MONTPELLIER Cédex (France).

INTRODUCTION

Les oléfines poly et perfluorées constituent des composés accessibles pour la synthèse de nombreux dérivés fluorocarbonés fonctionnels, lesquels, comme les oléfines de départ, présentent un intérêt indéniable du point de vue tant chimique que physicochimique.

Par exemple, un nombre important d'agents tensioactifs et ignifuges, obtenus à partir des télomères du tétrafluoroéthylène et plus spécialement à partir du pentan $(C_2F_5)_2-C(CF_3)-C(CF_3)=C(CF_3)F$ a fait l'objet d'une étude intensive au cours de ces dernières années [1,2,3,4].

L'oligomérisation anionique a permis de préparer les dimères et trimères [5,6,7] de l'hexafluoropropène ; cependant, la détermination de leur structure [8] et l'étude de leur réactivité [9,10,11] ont été réalisées récemment.

Ainsi, des études par R.M.N. du ^{19}F [12,13] et du ^{13}C [14] ont montré la structure hautement ramifiée de ces oligomères.

Il est intéressant de noter que, par contre, en ce qui concerne les perfluoroalcènes à chaîne linéaire, seuls les déplacements chimiques des différents noyaux sont connus [15,16,17].

Dans un précédent mémoire [18], une étude par R.M.N. du ^{19}F nous a permis de préciser, sans ambiguïté, la structure des perfluoroalcènes-1. La poursuite d'une telle étude spectrographique sur les isomères internes de ces oléfines s'avère alors d'autant plus intéressante qu'ils peuvent être obtenus facilement par isomérisation oléfines terminales en présence d'ion fluorure, dans des solvants dissociants [19,20]

Nous rapportons, dans le présent mémoire, les résultats relatifs à l'isomérisation des perfluoroalcènes-1 $R_F-CF=CF_2$ ($R_F = -C_4F_9, -C_5F_{11}, -C_6F_{13}, -C_7F_{15}$) ainsi que l'étude spectrale en R.M.N. du ^{19}F des perfluoroalcènes-2,-3 et -4 obtenus.

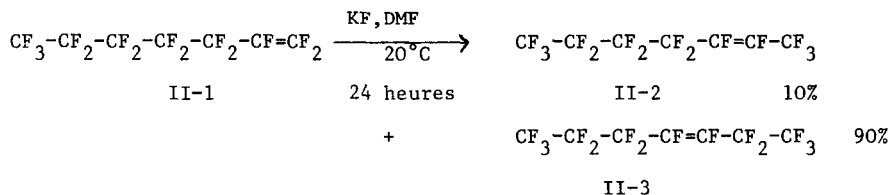
RESULTATS EXPERIMENTAUX

Afin de clarifier la nomenclature des perfluorooléfines que nous avons étudiées, nous appelons (I) les composés à 6 atomes de carbone, (II) ceux à 7, (III) ceux à 8 et (IV) ceux à 9 atomes de carbone ; la position de la double liaison dans la chaîne perfluoroalkyle est fixée par l'indice correspondant. Ainsi, le perfluorohexène-2 : $CF_3-CF_2-CF_2-CF=CF-CF_3$ est le composé I-2.

A - ETUDE DE L'ISOMERISATION DES PERFLUOROALCENES-1

L'isomérisation des perfluoroalcènes-1 a été effectuée, à température ambiante, en présence de fluorures de métaux alcalins CsF, KF ou NaF, dans le DMF ou le DMSO, solvants dissolvants permettant d'effectuer la réaction dans des conditions relativement douces [21].

Cette réaction conduit à un mélange de perfluoroalcènes-2 et -3 dans le cas des oléfines (I) et (II), et à un mélange de perfluoroalcènes-2, -3 et -4 dans le cas des oléfines (III) et IV). Par exemple, pour les composés (II) :



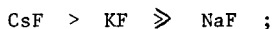
Nous avons suivi la réaction d'isomérisation en R.M.N. du ^{19}F par prélèvements d'échantillons à des temps déterminés.

L'intégration des signaux caractéristiques des groupements fluorés des différentes oléfines identifiés sans ambiguïté par irradiation, comme nous le montrons ultérieurement (voir tableaux A, B et C) permet en effet de calculer le pourcentage respectif de chacun des isomères.

Nous donnons ci-dessous, à titre d'exemple, le spectre d'un mélange de perfluoroheptènes II-2 et II-3 (figure 1) et le diagramme qui représente l'évolution de la réaction en fonction du temps dans le cas de l'isomérisation du perfluoroheptène II-1 par KF/DMF (figure 2).

Des résultats cinétiques obtenus au cours de cette étude (voir partie expérimentale) se dégagent les points essentiels suivants :

- dans un même solvant, la vitesse d'isomérisation varie selon la séquence logique



- pour un même sel, la vitesse d'isomérisation dans le DMF est environ 4 fois supérieure à celle dans le DMSO.

D'autre part, la RMN du ^{19}F permet de mettre en évidence essentiellement la configuration cis des oléfines internes obtenues. Il semblerait donc que, dans le cas des perfluorooléfines à chaîne longue, les isomères cis soient thermodynamiquement plus stables que les isomères trans.

Ce résultat surprenant, étayé cependant par certaines données de la littérature, sera discuté plus loin.

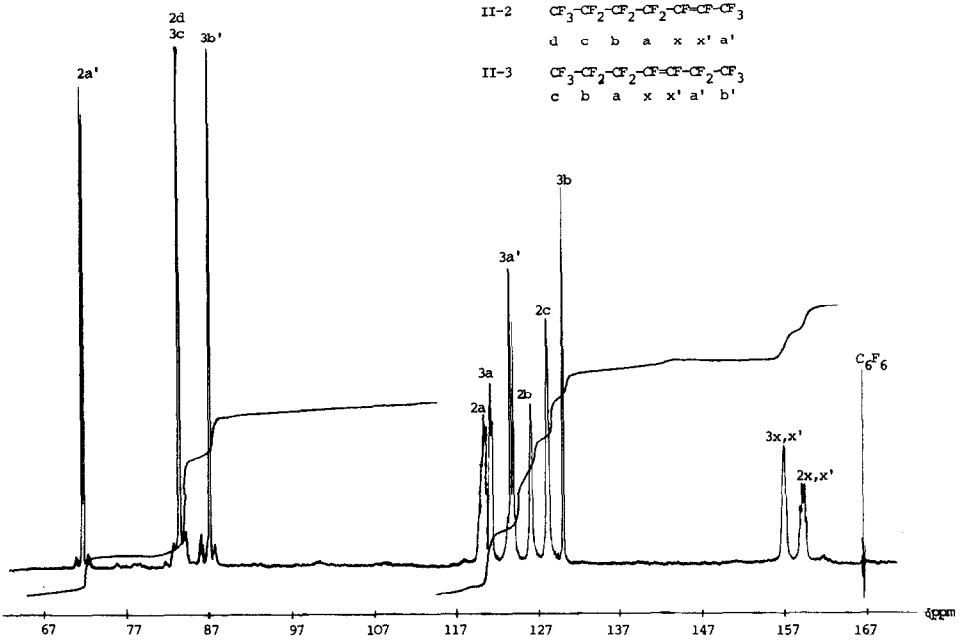


FIGURE 1 : MELANGE DE PERFLUOROHEPTENES-2 et 3

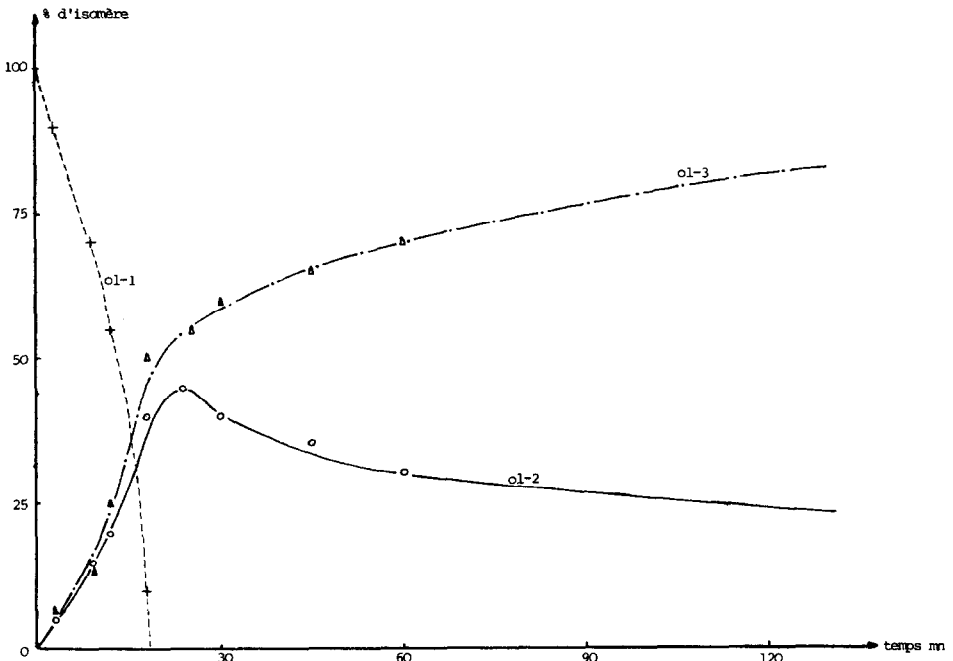
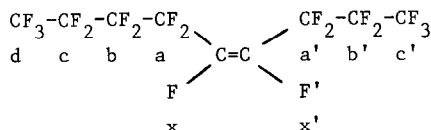


FIGURE 2 : ISOMERISATION DU PERFLUOROHEPTENE-1

B - CARACTERISTIQUES SPECTROGRAPHIQUES

Les caractéristiques spectrales des différents perfluoroalcènes obtenus sont données dans les tableaux A,B et C. Afin de faciliter la lecture et la compréhension de ces tableaux, nous avons adopté la nomenclature suivante :

Les fluors oléfiniques sont affectés des indices x et x'. Les groupements difluorométhylènes symétriquement situés par rapport à la double liaison sont affectés des indices a,b, ... a',b', ... a et a' désignant les groupements difluorométhylènes les plus proches de la double liaison. Les groupements trifluorométhyles ont ainsi l'indice le plus élevé. Le composé IV-4 s'écrit donc :



Nous donnons tout d'abord dans le tableau A, les déplacements chimiques des atomes de fluor des différentes oléfines obtenues.

Les valeurs mentionnées dans ce tableau montrent principalement l'effet de déblindage des divers atomes de fluor en fonction, d'une part de la position de la double liaison (plus l'oléfine est substituée, plus les fluors oléfiniques sont déblindés), d'autre part de la longueur de la chaîne (en particulier, les fluors oléfiniques et les groupements difluorométhylènes en α de la double liaison sont d'autant plus déblindés que la chaîne est plus longue).

Ce déblindage peut s'expliquer, dans les deux cas, par l'augmentation de l'effet attracteur-I avec l'allongement de la chaîne perfluoroalkylée [22].

Les tableaux B et C donnent la nature des signaux des groupements trifluorométhyle et difluorométhylène des oléfines II-2 et II-3, obtenus respectivement sans irradiation (première colonne) et après irradiation de chacun des autres atomes de fluor de la chaîne.

Les composés II-2 et II-3 peuvent être principalement différenciés au niveau du groupement trifluorométhyle de la chaîne secondaire "voisin" de la double liaison.

En effet, le signal de CF_3 a' de II-2 (figure 3) présente une constante de couplage $J_{a',-x}$, de 13,6 Hz, caractéristique d'un couplage $J(\text{CF}_3\text{-F gem})$ [18,23], indiquant que le CF_3 a' est en position allylique.

Par contre, le signal de CF_3 b' de II-3 (figure 4) présente une constante de couplage $J_{b',-x}$, de 5,3 Hz, valeur incompatible avec un CF_3 en α d'une double liaison [18]; le groupement CF_3 b' n'est donc pas en position allylique.

L'interprétation des signaux des groupements difluorométhylènes a et a' de II-2 et II-3 confirme ces attributions.

T A B L E A U A : DEPLACEMENTS CHIMIQUES DES PERFLUOROALCÈNES

| Group oléfine δ | x, x' | a | a' | b | b' | c | c' | d | e |
|---------------------------|-------|-------|-------|--------------------|-------|--------------------|----|-------|------|
| I-2 | 161,7 | 122,3 | 72,5 | 131,3 | | 83,7 | | | |
| I-3 | 160,1 | 124,9 | 124,9 | 87,5 | 87,5 | | | | |
| II-2 | 161,7 | 121,5 | 72,5 | 127,7 | | 129,7 | | 83,7 | |
| II-3 | 159,3 | 122,1 | 124,9 | 131,7 | 87,5 | 83,7 | | | |
| III-2 | 161,5 | 121,1 | 72,1 | 126,5 ⁺ | | 125,5 ⁺ | | 129,5 | 83,5 |
| III-3 | 158,7 | 121,1 | 124,7 | 127,5 | 87,3 | 129,5 | | 83,5 | |
| III-4 | 158,1 | 122,1 | 122,1 | 131,5 | 131,5 | 83,5 | | 83,5 | |
| IV-2 ⁺⁺ | | | 71,5 | | | | | | |
| IV-3 | 157,4 | 121,2 | 124,4 | 125,4 ⁺ | 88,8 | 126,2 ⁺ | | 129,1 | 85,0 |
| IV-4 | 156,5 | 121,2 | 122,1 | 127,1 | 131,1 | 129,1 | | 88,8 | 85,0 |

- 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.

+ Comme nous l'avons montré dans une précédente publication [18], des inversions sont possibles dans les déplacements chimiques des groupements difluorométhylènes d'une chaîne perfluorée comportant plus de 5 atomes de carbone.

++ Nous n'avons pu mettre en évidence les déplacements chimiques des noyaux de cette oléfine, car cet isomère n'est présent qu'à l'état de traces dans le mélange d'oléfines IV-2, IV-3 et IV-4.

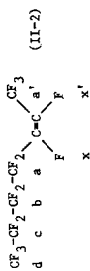


TABLEAU B : STRUCTURE FINE DU PERFLUOROHEPTENE-2 (II-2)

| SIGNAUX | NOM IRRADIES | APRES IRRADIATION DE : | | | | a' |
|---------|--|--|--|--|--|---|
| | | d | c | b | a | |
| d | Triplet $J_{d-b} = 10,5$ Détriplé $J_{d-a} = 2,4$ | | $J_{d-c} = 0$ | Triplet $J_{d-a} = 2,4$ | Triplet $J_{d-b} = 10,5$ | $J_{d-a'} = 0$ |
| c | Triplet $J_{c-b} = 3,7$ Détriplé $J_{c-a} = 12,7$ Dédoublé $J_{c-x} = 2$ Dédoublé $J_{c-x'} = 2$ | $J_{c-d} = 0$ | | Triplet $J_{c-a} = 3,7$ Dédoublé $J_{c-x} = 2$ Dédoublé $J_{c-x'} = 2$ | Triplet $J_{c-b} = 3,7$ Dédoublé $J_{c-x} = 2$ Dédoublé $J_{c-x'} = 2$ | $J_{c-a'} = 0$ |
| b | Quadruplet $J_{b-d} = 10,5$ Détriplé $J_{b-c} = 3,7$ Dédoublé $J_{b-x} = 7,3$ | | Quadruplet $J_{b-d} = 10,5$ Dédoublé $J_{b-x} = 7,3$ | | $J_{b-a} = 0$ | $J_{b-a'} = 0$ |
| a | Quadruplet $J_{a-d} = 2,4$ Détriplé $J_{a-c} = 12,7$ Dédoublé $J_{a-x} = 18,6$ Dédoublé $J_{a-x'} = 5$ | Triplet $J_{a-c} = 12,7$ Dédoublé $J_{a-x} = 18,6$ Dédoublé $J_{a-x'} = 5$ | Quadruplet $J_{a-d} = 2,4$ Dédoublé $J_{a-x} = 18,6$ Dédoublé $J_{a-x'} = 5$ | $J_{a-b} = 0$ | | Quadruplet $J_{a-d} = 2,4$ Détriplé $J_{a-c} = 12,7$ Dédoublé $J_{a-x} = 18,6$ Dédoublé $J_{a-x'} = 5$ |
| a' | Déquadriplé $J_{a-a'} = 1,4$ Triplet $J_{a'-a} = 1,4$ Dédoublé $J_{a'-x} = 2,3$ Dédoublé $J_{a'-x'} = 13,6$ | $J_{a'-d} = 0$ | $J_{a'-c} = 0$ | $J_{a'-b} = 0$ | Doublet $J_{a'-x} = 2,3$ Dédoublé $J_{a'-x'} = 13,6$ | |

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

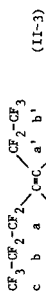


TABLEAU C : STRUCTURE FINE DU PERFLUOROPENTENE-3 (II-3)

| SIGNAUX | NON IRRADIES | APRES IRRADIATION DE : | | | |
|---------|--------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| | | c | b | a | a' b' |
| c | Triplet J _{c-b} = 2 | | | | |
| | Détriplet J _{c-a} = 9 | Triplet J _{c-a} = 9 | | | J _{c-a'} = 0 |
| b | Quadruplet J _{b-c} = 2 | | | Triplet J _{c-b} = 2 | J _{c-b'} = 0 |
| | Détriplet J _{b-a} = 2 | Triplet J _{b-a} = 2 | | Quadruplet J _{b-c} = 2 | |
| | Dédoublet J _{b-x} = 6,7 | Dédoublet J _{b-x} = 6,7 | | Dédoublet J _{b-x} = 6,7 | J _{b-a'} = 0 |
| | Dédoublet J _{b-x'} = 6,7 | Dédoublet J _{b-x'} = 6,7 | | Dédoublet J _{b-x'} = 6,7 | J _{b-b'} = 0 |
| a | Quadruplet J _{a-c} = 9 | Triplet J _{a-c} = 9 | | | |
| | Détriplet J _{a-b} = 2 | Dédoublet J _{a-c} = 9 | | | J _{a-a'} = 0 |
| | Dédoublet J _{a-x} = 18 | Dédoublet J _{a-x} = 18 | | | |
| | Dédoublet J _{a-x'} = 5 | Dédoublet J _{a-x'} = 5 | | | J _{a-b'} = 0 |
| a' | Doublet J _{a'-x} = 5 | J _{a'-c} = 0 | J _{a'-b} = 0 | J _{a'-a} = 0 | Doublet J _{a'-x} = 5 |
| | Dédoublet J _{a'-x'} = 18 | | | | Dédoublet J _{a'-x'} = 18 |
| | Déquadrupté J _{a'-b'} = 2,3 | | | | |
| b' | Doublet J _{b'-x} = 5,3 | J _{b'-c} = 0 | J _{b'-b} = 0 | J _{b'-a} = 0 | Doublet J _{b'-x} = 5,3 |
| | Dédoublet J _{b'-x'} = 5,3 | | | | Dédoublet J _{b'-x'} = 5,3 |
| | Détriplet J _{b'-a'} = 2,3 | | | | Dédoublet J _{b'-x'} = 5,3 |

+ Les constantes de couplage J_{xy} sont données en Hz.

Cette étude par double résonance nous a en outre permis de mettre en évidence la configuration *cis* des perfluoroalcènes internes obtenus.

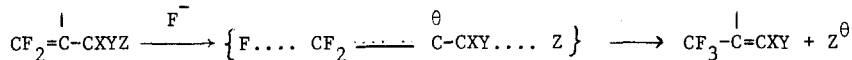
Bien que les signaux des fluors oléfiniques x et x' ne puissent être interprété du fait de leurs déplacements chimiques trop voisins, la largeur du signal, dans tous la cas inférieurs à 90 Hz, et la multiplicité des couplages de ces deux noyaux avec leurs voisins, impliquent une valeur de $J_{x-x'}$, inférieure à 40 Hz, valeur caractéristique d'un couplage (F-F *cis*) [23,24]. En aucun cas, une constante J(F-F) de l'ordre de 130 Hz caractéristique d'un couplage (F-F *trans*), n'a été mise en évidence.

D'autre part, la valeur de 2,3 Hz observée pour le couplage a'-x' dans le composé II-2, correspondant à J(CF₃-F *trans*) [18,23], et les valeurs de 5Hz et 18Hz attribuées respectivement aux couplages a'-x et a'-x' du composé II-3, apportent une preuve supplémentaire de la configuration *cis* des deux atomes de fluor oléfiniques.

D I S C U S S I O N

L'obtention stéréosélective d'oléfines *cis* nous a conduit à envisager les divers mécanismes possibles pour expliquer la réaction d'isomérisation.

D'une façon très générale, un mécanisme de type SN₂¹, faisant intervenir un état de transition carbanionique de faible énergie, est invoqué pour expliquer l'isomérisation catalysée par l'ion fluorure F[⊖] d'oléfines per et polyfluorées [19,20]



Cependant, l'ensemble des travaux effectués dans ce domaine conduit à des résultats divergeants en ce qui concerne la structure des perfluoroaléfines obtenues [16,19,20,25 à 28] comme le montre le tableau D ci-après pour quelques exemples caractéristiques.

T A B L E A U D

| PRODUIT DE DEPART | CONDITIONS D'ISOMERISATION | PRODUIT D'ARRIVEE | REFERENCES |
|--|----------------------------|---|------------|
| CF ₃ -CH=CF-CF ₃ <i>cis</i> et <i>trans</i> | KF/N.M.P. 185° C (a) | 95% <i>trans</i> | 28 |
| CF ₃ -CF=CF-CF ₃ | KF/N.M.P. 185°C (a) | <i>cis</i> + <i>trans</i> mêmes proportions | 28 |
| CF ₂ =CF-CF ₃ | CsF 100° C phase gaz | (CF ₃) ₂ -CF-CF=CF-CF ₃ 87% <i>cis</i> | 6 |
| CF ₂ =CF-CF ₃ | KF DABCO DMSO 20°C | (CF ₃) ₂ -CF-CF=CF-CF ₃ 95% <i>trans</i> | 8 |

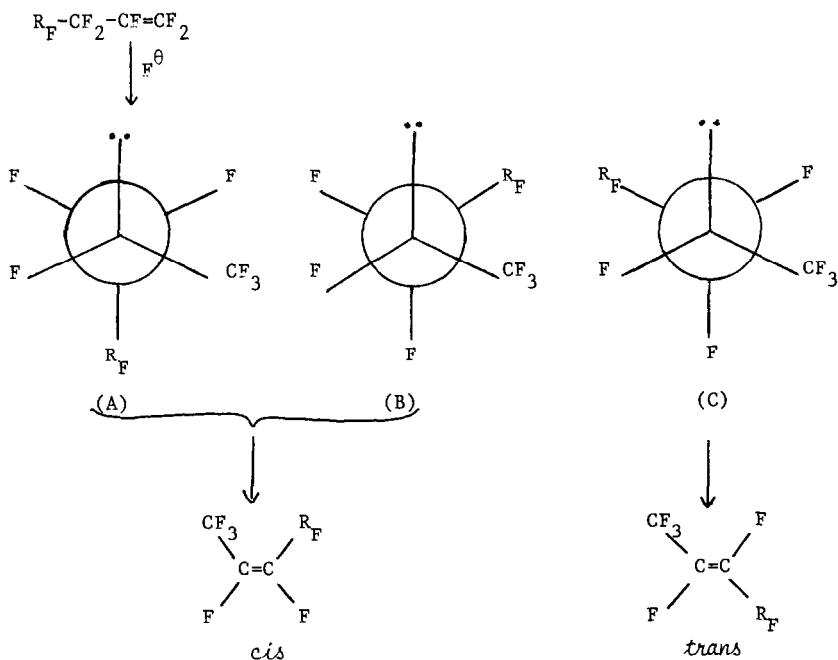
(a) KF/N méthyl pyrrolidone à 185°C.

De plus, dans certains cas, aucune preuve formelle de la configuration cis ou trans des oléfines internes n'est apportée [16,25,26].

Or, pour expliquer la formation prédominante de l'isomère cis dans le cas du phényl-2 heptafluorobutène-2, BURTON et HERKES [27] proposent un état de transition du type suivant :

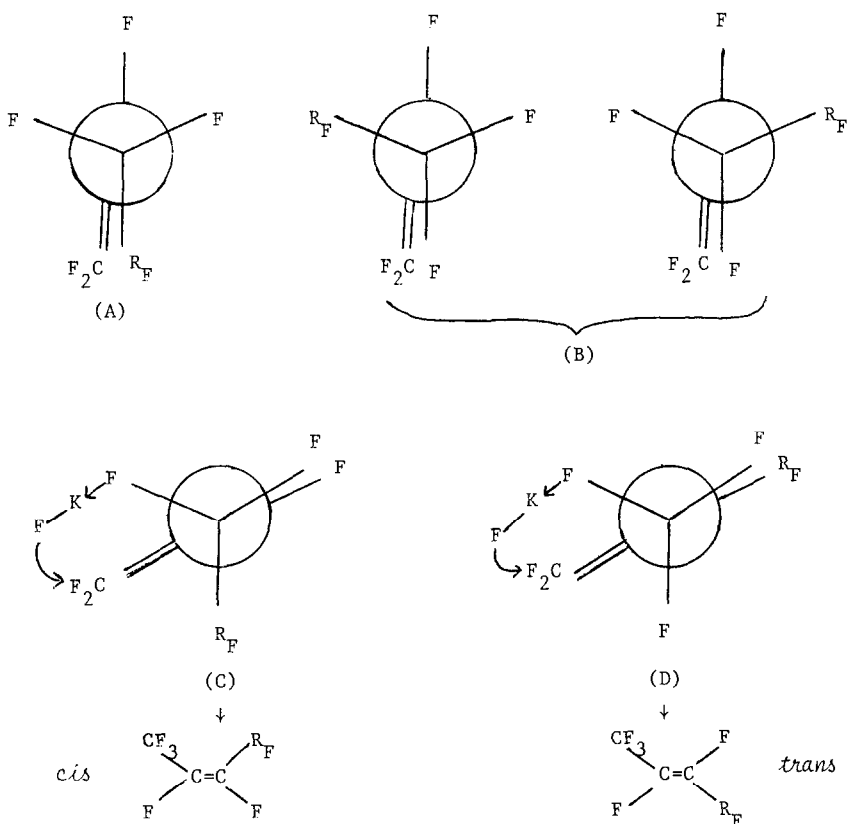


Ces deux mécanismes peuvent être envisagés pour interpréter nos résultats. En ce qui concerne le mécanisme carbanionique classique plusieurs intermédiaires sont possibles.



Parmi ces trois conformères, l'intermédiaire (C) est le plus stable du fait des interactions minima entre les groupes R_F et CF_3 . Un tel mécanisme devrait conduire préférentiellement à l'isomère trans.

Dans le cas du mécanisme cyclique, les états de transition sont les suivants :



Parmi ces états de transitions, les formes (A) et (B) sont nettement défavorisées à cause des interactions entre la double liaison et le groupement R_F ou l'atome de fluor en position éclipsée. De la même façon, la forme (D) est défavorisée par rapport à (C) du fait de l'interaction $F-R_F$. Un tel mécanisme doit donc conduire préférentiellement à la structure *cis*.

Compte tenu de nos résultats spectrographiques, il nous semble logique de considérer l'intervention d'un tel mécanisme cyclique pour expliquer la formation sélective des oléfines *cis*.

C O N C L U S I O N

La cinétique d'isomérisation de perfluoroalcènes-1 de formule générale $R_F-CF=CF_2$ ($R_F = -C_4F_9, -C_5F_{12}, -C_6F_{13}, -C_7F_{15}$), a été étudiée en présence de CsF, KF ou NaF dans le DMF ou le DMSO à température ambiante. Cette réaction conduit à un mélange de perfluoroalcènes internes de configuration *cis*.

La RMN du ^{19}F permet de déterminer sans ambiguïté les déplacements chimiques des groupements difluorométhylènes des chaînes perfluorées et par conséquent, de préciser avec certitude la position de la double liaison dans un isomère donné.

L'intervention d'un intermédiaire cyclique à 6 membres est envisagée pour expliquer l'obtention stéréosélective des oléfines *cis*.

PARTIE EXPERIMENTALER.M.N. du ^{19}F

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

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 0,2 ppm.

Les mesures de double résonance ont été effectuées en présence d'hexafluorobenzène C_6F_6 utilisé comme référence interne ($\delta C_6F_6/CFCl_3 = 164,9$ ppm) [29].

Les perfluoroalcènes-1 sont préparés à partir des iodures de perfluoroalkyles correspondants suivant une méthode précédemment décrite [18].

Les oléfines internes sont obtenues à partir des perfluoroalcènes-1 correspondants, par isomérisation en milieu fluorure de césium, de potassium, ou de sodium/diméthylformamide ou diméthylsulfoxyde.

Les tableaux suivants donnent les pourcentages des isomères-1, -2 et -3 du perfluorohexène I en fonction du temps, selon la nature du sel et du solvant.

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

ISOMERISATION DU PERFLUOROHÉXÈNE-1 PAR MF/DMF ou DMSO.

| CsF - DMSO | | | CsF - DMF | | | KF - DMF | | | | | | | | |
|------------|------|-----|-----------|-----|------|----------|-----|-----|-----|---------|---------|-----|-----|-----|
| t mm | % oL | I-1 | I-2 | I-3 | t mm | % oL | I-1 | I-2 | I-3 | t | % oL | I-1 | I-2 | I-3 |
| | | 1 | 95 | 5 | | | 0 | 0 | 1 | | | 13 | 38 | 49 |
| 4 | 32 | 25 | 43 | 0 | 3 | 0 | 26 | 74 | 20 | 3' | 3' | 20 | 30 | 50 |
| 10 | 0 | 25 | 75 | 0 | 6 | 0 | 17 | 83 | 0 | 6' | 6' | 0 | 43 | 57 |
| 25 | 0 | 16 | 84 | 0 | 10 | 0 | 9 | 91 | 0 | 15' | 15' | 0 | 36 | 64 |
| 45 | 0 | 8 | 92 | 0 | 30 | 0 | 4 | 96 | 0 | 60' | 60' | 0 | 26 | 74 |
| 60 | 0 | 6 | 94 | 0 | | | | | 0 | 120' | 120' | 0 | 23 | 77 |
| 120 | 0 | 4 | 96 | 0 | | | | | 0 | 4 H 30' | 4 H 30' | 0 | 22 | 78 |
| | | | | | | | | | 0 | 24 H | 24 H | 0 | 10 | 90 |

. Conditions expérimentales : perfluorohéxène-1 : 0,02 mole ; MF : 0,02 mole ; solvant : 10 ml ; t° ambiante.

. En ce qui concerne NaF, la réaction d'isomérisation ne s'effectue pas à température ambiante ; elle est initiée par chauffage à 60-70°.

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

- 1 H.C. FIELDING, W.R. DEEM, L.E. HOUGHTON et J. HUTCHINSON, *Ger Offen*, (1973)2215385.
- 2 J. HUTCHINSON, *Ger Offen*, (1973), 2244028.
- 3 L.E. HOUGHTON, *Ger Offen*, (1972), 2215388.
- 4 J. HUTCHINSON, *Fette, Söfen, Anstrichm.* 76, (1974), 158.
- 5 W.J. BREHM, K.G. BREMMER, H.S. ELEUTERIO et R.W. MESCHKE, *U.S. Patent*, (1959), 2918501.
- 6 R.D. DRESDNER, F.N. TLUMAC et J.A. YOUNG, *J. Org. Chem*, 30, (1965), 3524.
- 7 W. BRUNSKILL, W.T. FLOWERS, R. GREGORY et R.N. HASZELDINE, *Chem. Comm.* (1970), 1444.
- 8 T. MARTINI et S.P. VON. HALASZ, *Tetrahedron Letters*, 24 (1974), 2129.
- 9 D.C. ENGLAND, *Ange. Chem. Internat. Ed*, 12, (1973), 1023.
- 10 N. ISHIKIWA et A. NAGASHIMA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 49, (1976), 502.
- 11 N. ISHIKAWA et M. MARUTA, *Chem. Lett*, (1977), 967.
- 12 C. SCHUMANN et F. CAVAGNA, *J. Magn. Resonance*, 18, (1975), 172.
- 13 F. CAVAGNA et C. SCHUMANN, *J. Magn. Resonance*, 22, (1976), 333.
- 14 N. ISHIKAWA et M. MARUTA, *Nippon Kagaku Kaishi*, 10, (1977), 1411.
- 15 E.S. LO, *J. Org. Chem*, 36, (1971), 364.
- 16 E.S. LO, J. D. READIO et H. ISERSON, *J. Org. Chem*, 35, (1970), 2051.
- 17 H. BLANCOU, P. MOREAU et A. COMMEYRAS, *Tetrahedron*, 33, (1977), 2061.
- 18 A. BATAIS, B. BOUTEVIN et P. MOREAU, *J. Fluorine. Chem*, 12, (1978), 481.
- 19 W.T. MILLER Jr, J.H. FRIED et H. GOLDWHITE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, (1960), 3091.
- 20 J.A. YOUNG, *Fluorine Chem. Rev*, 1, (1967), 359.
- 21 N. ISHIKAWA et A. SEKIYA, *Nippon Kagaku Kaishi*, 11, (1972), 2214.
- 22 R.D. CHAMBERS et R.H. MOBBS, *Adv. Fluorine. Chem*, 4, (1965), 50.
- 23 K.C. RAMEY et W.S. BREV Jr, *J. Chem. Phys*, 40 (8), (1964), 2349.
- 24 E. PITCHER et F.G.A. STONE, *Spectroch. Acta*, 17, (1961), 1244.
- 25 A. H. FAINBERG et W.T. MILLER Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957), 4164 ; 4170.
- 26 J. H. FRIED et W.T. MILLER Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, (1959), 2078.
- 27 D.J. BURTON et F.E. HERKES, *J. Org. Chem*, 33, (1968), 1854.
- 28 R.D. CHAMBERS et A.J. PALMER, *Tetrahedron*, 25, (1969), 4217.
- 29 C.H. DUNGAN, J.R. VAN WAZER, *Compilation of reported ¹⁹F N.M.R. Chemical Shifts Wiley Interscience 1970.*