

Received: July 13, 1982; accepted: December 30, 1982

SYNTHESE DE NOUVELLES SULFONES F-ALKYLÉES SATUREES ET  $\alpha,\beta$ -INSATUREES

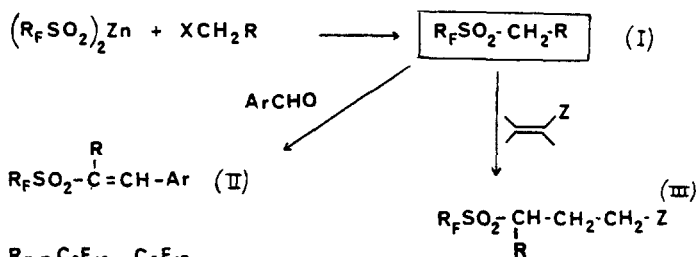
Régis SODOYER, Emile ABAD, Emile ROUVIER et Aimé CAMBON

Laboratoire de Chimie Organique du Fluor, Université de Nice, Parc Valrose, 06034 Nice Cedex (France)

## SUMMARY

Different kinds of F-alkyl sulfones were obtained from zinc or potassium F-alkyl sulfinates as starting material:

- Exchange reaction with alkyl halides leads to saturated F-alkyl sulfones (I).
- Condensation with homo or heterocyclic aromatic aldehydes in a basic medium gives  $\alpha,\beta$  unsaturated F-alkyl sulfones (II).
- Michaël addition of (I) to activated alkenes leads to functionalized F-alkyl sulfones (III).

 $R_F = C_6F_{13}, C_8F_{17}$  $X = I, Br$  $R = H, \emptyset, Me$  $Z = CN, COCH_3, COOEt$ 

## I- SYNTHESE DE F-ALKYL SULFONES SATUREES

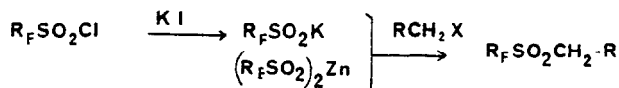
La synthèse de la première trifluorométhylsulfone, remonte à 1952 (1). Elle résulte d'une longue suite de réactions à partir du diméthyl sulfure. En 1972, R.N.HASZELDINE obtint les F-alkyl sulfones par oxydation des F-alkyl sulfures correspon-

dants {2,3,4}, obtenus par réaction d'échange ou par voie photochimique. KOSHAR [5] a décrit par ailleurs une série de F-alkyl disulfones symétriques obtenues par réaction d'organométalliques sur les fluorures de sulfonyle perfluorés.

La fluoration électrochimique des alkyl sulfones {6} est une voie de synthèse peu rentable (rendement 26% dans le cas de la diéthylsulfone {7}).

Une méthode plus générale de synthèse des triflones par action du trifluorométhylsulfinate de potassium sur des halogénures a été proposée par HENDRICKSON [8], mais les temps de réaction sont généralement longs (jusqu'à 7 jours).

Disposant des sulfinates de potassium et de zinc\* à chaîne perfluorée longue, nous nous sommes basés sur cette méthode; nous sommes ainsi en mesure d'obtenir une grande variété de sulfones avec un temps de contact beaucoup plus court (quelques heures) :



## RESULTATS

### Choix du solvant

En raison de la faible solubilité des sulfinates dans les solvants organiques les plus courants, nous avons utilisé le DMSO.

### Choix de l'halogénure

Les iodures d'alkyle primaires et le bromure de benzyle ont donné d'excellents rendements (de l'ordre de 80%). Les halogénures secondaires ou tertiaires (chlorures ou bromures), n'ont donné que des rendements beaucoup plus modestes.

---

\* Produits aimablement fournis par la Société P.C.U.K. que nous remercions.

Choix du sulfinate

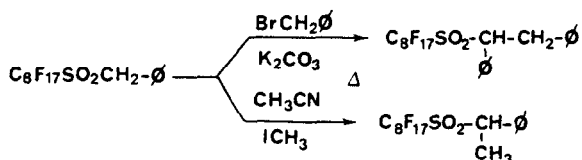
Pour un halogénure donné, les rendements obtenus avec le sulfinate de zinc sont supérieurs à ceux obtenus avec le sulfinate de potassium (70-80% contre 60%). Or, c'est le sulfinate de zinc qui industriellement est à l'origine du sulfinate de potassium. D'où le double avantage de le choisir comme matériau de départ. Les produits obtenus et leurs caractéristiques physiques sont regroupés dans le Tableau I.

TABLEAU I

*Sulfones synthétisées - Rendements - Points de fusion et solvants de recristallisation*

SULFINATE	RX	SULFONE	Rdt %	F °C	SOL-VANT
$C_6F_{13}SO_2K$	$ICH_3$	$C_6F_{13}SO_2Me$	76	75	$CCl_4$
$[C_8F_{17}SO_2]_2Zn$	$ICH_3$	$C_8F_{17}SO_2Me$	72	105	$CCl_4$
$C_6F_{13}SO_2K$	$IEt$	$C_6F_{13}SO_2Et$	76	37	$CCl_4$
$[C_8F_{17}SO_2]_2Zn$	$IEt$	$C_8F_{17}SO_2Et$	69	72	$CCl_4$
$C_6F_{13}SO_2K$	$BrCH_2\emptyset$	$C_6F_{13}SO_2CH_2\emptyset$	79	120	$CCl_4$
$[C_8F_{17}SO_2]_2Zn$	$BrCH_2\emptyset$	$C_8F_{17}SO_2CH_2\emptyset$	83	137	$EtOH$
$[C_8F_{17}SO_2]_2Zn$	$ICH_2CH_2C_2F_5$	$C_8F_{17}SO_2CH_2CH_2C_2F_5$	43	107	$EtOH$

L'alkylation de ces F-alkyl sulfones en milieu basique faible est aisée et peut permettre d'atteindre une grande variété de F-alkyl sulfones. Par exemple, à partir de la F-octyl benzyl sulfone, nous avons préparé deux sulfones (Cf. partie expérimentale).



## II- SYNTHÈSE DE F-ALKYL SULFONES $\alpha, \beta$ -INSATURÉES

Quelques méthodes d'obtention de F-alkyl sulfones  $\alpha, \beta$ -insaturés ont déjà été décrites dans la littérature :

- Déshydratation de  $\beta$ -hydroxy F-alkyl sulfones {9-14}
- Hydrogénation catalytique de sulfones  $\alpha, \beta$ -acétyléniques {10}
- Action du magnésien d'une méthyl F-alkyl sulfone sur un dérivé carbonylé et déshydratation {11,12,13}.

Dans presque tous les cas, on a passage par une  $\beta$ -hydroxy-sulfone et une déshydratation ultérieure.

Nous présentons une synthèse plus simple de composés homologues : Elle consiste à condenser le carbanion d'une F-alkyl sulfone avec un aldéhyde aromatique homo ou hétérocyclique. La réaction s'effectue en une seule étape et les rendements sont excellents (Cf. Tableau III).

### RESULTATS

#### - Base utilisée

La base utilisée est la soude dans l'éthanol.

#### - Produits obtenus

Nous donnons à titre d'exemple la condensation des méthyl et benzyl F-alkyl sulfones sur le benzaldéhyde et deux de ses dérivés substitués en para ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ ) et sur deux aldéhydes hétérocycliques (thiophène-2 carboxaldéhyde; furane-2 carboxaldéhyde).

Le thiophène-2 carboxaldéhyde a été condensé sur presque toute la gamme de F-alkyl sulfones disponibles afin de généraliser les résultats obtenus. Dans les autres cas, nous avons utilisé une méthyl sulfone et une benzyl sulfone avec chacun des aldéhydes considérés.

La condensation est plus rapide et nécessite des conditions opératoires plus douces avec les benzyl sulfones qu'avec les méthyl sulfones : ceci est lié à la plus grande stabilisation du carbanion en  $\alpha$  du  $\text{SO}_2$ .

#### -Limites de la réaction

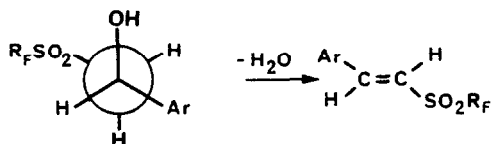
Les cétones aliphatiques et aromatiques et les aldéhydes aliphatiques ne donnent pas de résultats positifs. Pour obtenir les F-alkyl sulfones correspondantes, il est nécessaire de passer par la voie magnésienne (Cf.12,14).

Avec le formol et les benzyl sulfones, on obtient des F-alkyl cyclopropyl sulfones (Cf. publication suivante).

#### -Détermination de la configuration des alcènes

Pour les alcènes disubstitués, la configuration peut être déterminée par RMN du proton. La détermination de la constante de couplage  $J(\text{H-H})$  du système éthylénique donne la position Z ou E des hydrogènes correspondants ( $6 < J(\text{H-H}) < 10 \rightarrow \text{Z}$ ,  $12 < J(\text{H-H}) \rightarrow \text{E}$ ). Sans exception, nos F-alkyl sulfones  $\alpha, \beta$ -insaturés (Cf. partie expérimentale), donnent en RMN  $^1\text{H}$  une constante de couplage  $J(\text{H-H})$  dont la valeur absolue est comprise entre 14,8 et 15,7Hz, on peut donc en conclure que leur configuration est E.

Nous pouvons interpréter ceci en supposant que l'intermédiaire réactionnel est une  $\beta$ -hydroxy sulfone non isolée qui se déshydraterait. Le conformère privilégié de ce composé serait :



qui par déshydratation (trans élimination) conduit à l'isomère E.

### III- SYNTHÈSE DE F-ALKYL SULFONES FONCTIONNALISÉES

L'étude de la réactivité des F-alkyl sulfones  $\alpha,\beta$ -insaturées nous a conduit à la mise au point d'une synthèse de F-alkyl sulfones fonctionnalisées du type  $\text{R}_F\text{SO}_2\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Z}$  ( $\text{R}=\text{H}, \emptyset, \text{CH}_3$ ;  $\text{Z}=\text{CN}, \text{COCH}_3, \text{CO}_2\text{Et}$ ).

Dans la littérature, on ne trouve que quelques travaux concernant l'addition de composés à hydrogène mobile sur des trifluorométhyl, vinyl sulfones {15,16}, et l'addition de triflones sur des alcènes activés {8}.

### RESULTATS

Nous avons réalisé une addition type Michaël de F-alkyl sulfones sur des alcènes activés et avons choisi à titre d'exemple trois F-alkyl sulfones ( $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{CH}_2\emptyset$ ,  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{CH}_3$ ) qui ont été additionnées sur trois alcènes activés (acrylonitrile, acrylate d'éthyle et méthyl vinyl cétone). Nous avons tenté d'optimiser les rendements et les conditions opératoires. Le catalyseur utilisé est l'hydroxyde de benzyl-triméthylammonium (Triton B).

Les rendements sont globalement bons (supérieurs à 70% en produit récupéré). La méthode est générale.

Les composés préparés sont regroupés dans le Tableau II.

TABLEAU II

Sulfones synthétisées - Rendements - Points de fusion et Solvants de recristallisation

SULFONE OBTENUE	Rdt %	F°C	SOLVANT
$C_8F_{17}SO_2\underset{\text{Ø}}{\text{CH}}[CH_2]_2CN$	78	109	EtOH/CH <sub>3</sub> CN 1/1
$C_6F_{13}SO_2[CH_2]_3CN$	71	46	CHCl <sub>3</sub>
$C_8F_{17}SO_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}[CH_2]_2CO_2Et$	73	57	ETHER de PETROLE
$C_6F_{13}SO_2[CH_2]_3CO_2Et$	86	50	ETHER de PETROLE
$C_8F_{17}SO_2\underset{\text{Ø}}{\text{CH}}[CH_2]_2COCH_3$	82	79	CHCl <sub>3</sub>
$C_6F_{13}SO_2[CH_2]_3COCH_3$	70	71	CHCl <sub>3</sub>

## PARTIE EXPERIMENTALE

a) Synthèse des F-alkyl sulfones saturées

Dans un ballon de 100cc équipé d'un agitateur magnétique chauffant, sont introduits 0,01 mole de sulfinat de potassium (ou 0,005 mole de sulfinat de Zn), quelques cristaux d'iodure de potassium et environ 20cc de DMSO fraîchement distillé. A cette solution, un large excès d'halogénure d'alkyle (0,03 mole) en solution dans 20cc de DMSO est ajouté goutte à goutte. La température est augmentée progressivement jusqu'à 60-70°C (si le point d'ébullition de l'halogénure le permet) et la réaction est maintenue à cette température durant 6 heures. Le mélange est ensuite décanté avec 100cc d'éther éthylique et 150cc d'une solution aqueuse saturée de thiosulfate de sodium. La solution est extraite 3 fois à l'éther éthylique. Les

phases étherées sont ensuite lavées à l'eau saturée en NaCl et séchées sur sulfate de sodium. Le solide, après évaporation de l'éther est séché et recristallisé (Cf. Tableau I).

#### Réaction d'alkylation

Dans un ballon rodé de 100cc, surmonté d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on introduit 20cc d'acétonitrile fraîchement distillé et 1,4g (0,01 mole) de carbonate de potassium. Puis, on ajoute 0,003 mole de benzyl sulfone. Enfin, une solution de 0,003 mole d'halogénure d'alkyle dans 10cc d'acétonitrile est additionnée goutte à goutte. La température est élevée progressivement jusqu'au reflux de l'acétonitrile (dans la mesure où le point d'ébullition de l'halogénure le permet) et maintenue constante pendant 12 heures.

Le mélange réactionnel est ensuite hydrolysé avec une solution d'HCl diluée, jusqu'à pH neutre. Un précipité apparaît, il est filtré, lavé à l'eau, séché et recristallisé. Si aucun précipité n'apparaît, il suffit d'extraire à l'éther.

#### Résultats spectroscopiques\*

- Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil LEITZ-WETZLAR IIIG (solvant  $\text{CCl}_4$  ou  $\text{CHCl}_3$ ), pour les composés solubles et sur un PERKIN-ELMER 577 (en pastille de KBr pour les solides non solubles).

- Les spectres RMN -du proton : BRUKER 90MHz, référence interne TMS, solvant  $\text{CDCl}_3$ .  
-du fluor : BRUKER 84,67MHz, référence interne  $\text{CCl}_3\text{F}$ , solvant  $\text{CDCl}_3$ . Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport à  $\text{CCl}_3\text{F}$ .

---

\* Tous les composés, à l'exception des méthyl sulfones, sont nouveaux.



- $C_6F_{13}SO_2CH_3$  : IR ( $cm^{-1}$ )  $\nu(C-H) = 3020-3000-2920$ ;  $\nu(SO_2) = 1370$   
 $\nu(C-F) = 1250$  à  $1100$   
 RMN  $^1H$   $\delta ppm$   $CH_3 = 3,18$  (triplet de triplets  
 $J_{HF\alpha} = 2Hz$ ;  $J_{HF\beta} = 0,7Hz$ )  
 RMN  $^{19}F$  ppm  $CF_{2\alpha} = -114,4$ ;  $CF_{2\beta}$  et  $\gamma = -120,3$  à  
 $-123,3$ ;  $CF_{2\delta} = -126,7$ ;  $CF_{3\omega} = -81,4$
- $C_8F_{17}SO_2CH_3$  : IR ( $cm^{-1}$ )  $\nu C-H = 3010-3000-2320$ ;  $\nu C-H = 1405-$   
 $1320$ ;  $\nu SO_2 = 1370$  ;  $\nu_{CF} = 1250$  à  $1100$   
 RMN  $^1H$   $\delta ppm$   $CH_3 = 3,59$  (triplet de triplets  
 $J_{HF\alpha} = 2Hz$ ;  $J_{HF\beta} = 0,7Hz$ )  
 RMN  $^{19}F$  ppm  $CF_{2\alpha} = -114,3$ ;  $CF_{2\beta}$  et  $\gamma = -120,0$  à  
 $-122,3$ ;  $CF_{2\delta} = -125,9$ ;  $CF_{3\omega} = -80,7$
- $C_6F_{13}SO_2Et$  : C% = 23,15 (23,32) F% = 59,03 (59,95) H% = 0,97  
 (1,2) S% 7,51 (7,76)  
 IR ( $cm^{-1}$ )  $\nu C-H = 2970-2310$ ;  $\nu C-H = 1455$ ;  $\nu SO_2 =$   
 $1365$ ;  $\nu C-F = 1250$  à  $1100$   
 RMN  $^1H$   $\delta ppm$   $CH_3 = 1,51$  (t);  $CH_2 = 3,28$  (quad.  
 élargi)  
 RMN  $^{19}F$  ppm  $CF_{2\alpha} = 113,4$ ;  $CF_{2\beta}$  et  $\gamma = -120,9$  à  
 $-123,3$ ;  $CF_{2\delta} = -126,5$ ;  $CF_{3\omega} = -81,5$
- $C_8F_{17}SO_2Et$  : C% = 23,20 (23,45) F% = 62,17 (63,08) H% = 1,07  
 (0,98) S% 5,97 (6,28)  
 IR ( $cm^{-1}$ )  $\nu C-H = 2380-2930$ ;  $\nu C-H = 1455$ ;  $\nu SO_2 =$   
 $1365$ ;  $\delta C-F = 1250$  à  $1100$   
 RMN  $^1H$   $\delta ppm$   $CH_3 = 1,31$ ;  $CH_2 = 3,28$  (quad. élargi)  
 RMN  $^{19}F$  ppm  $CF_{2\alpha} = -113,4$ ;  $CF_{2\beta}$  et  $\gamma = -120,3$   
 à  $-123,2$ ;  $CF_{2\delta} = -126,5$ ;  $CF_{3\omega} = -81,4$
- $C_6F_{13}SO_2CH_2\phi$  : C% = 32,17 (32,33) F% = 51,08 (52,10) H% = 1,27  
 (1,48) S% = 7,08 (6,73)  
 IR ( $cm^{-1}$ )  $\nu C-H = 3010-2995$ ;  $\nu C-H = 1455$ ;  $\nu SO_2 =$   
 $1375$ ;  $\nu C-F = 1230$  à  $1100$   
 RMN  $^1H$   $\delta ppm$   $CH_2 = 4,53$  (s élargi)  $\phi = 7,45$  (s)  
 RMN  $^{19}F$  ppm  $CF_{2\alpha} = -112,5$ ;  $CF_{2\beta}$  et  $\gamma = -120,7$  à  
 $-123,4$ ;  $CF_{2\delta} = -126,6$ ;  $CF_{3\omega} = -81,3$

$C_8F_{17}SO_2CH_2\phi$  : C% = 32,04 (31,38) F% = 55,22 (56,27) H% = -1,04  
 (1,22) S% = 5,13 (5,58)  
 IR ( $cm^{-1}$ )  $\nu_{C-H}$  = 3010-2960;  $\nu_{C-H}$  = 1455;  $\nu_{SO_2}$  =  
 1375;  $\nu_{C-F}$  = 1250 à 1100  
 RMN  $^1H$   $\delta_{ppm}$   $CH_2$  = 5,15 (s élargi)  $\phi$  = 7,65 (s)  
 RMN  $^{19}F$  ppm  $CF_{2\alpha}$  = -112,1;  $CF_{2\beta}$  et  $\gamma$  = -119,7 à  
 -122,0;  $CF_{2\delta}$  = -125,7;  $CF_{3\omega}$  = -80,7

$C_8F_{17}SO_2CH_2CH_2C_2F_5$  : C% = 21,47(22,87) F% = 68,02(66,34) H% =  
 0,52(0,64) S% = 4,86(5,08)  
 IR ( $cm^{-1}$ )  $\nu_{C-H}$  = 3020-2960;  $\nu_{C-H}$  = 1450-1420;  
 $\nu_{SO_2}$  = 1365;  $\nu_{CF}$  = 1270 à 1100  
 RMN  $^1H$   $\delta_{ppm}$   $2CH_2$  = 2,71 à 3,56 (massif)  
 RMN  $^{19}F$  ppm  $CF_{2\alpha}$  { = -112,5 ( $C_8$ );  $CF_{2\beta}$  et  $\gamma$  =  
 -118,5 ( $C_2$ )  
 -120,6 à -123,0;  $CF_{2\delta}$  = -126,5  
 $CF_{3\omega}$  { = -81,3 ( $C_8$ )  
 -85,7 ( $C_2$ )

$C_8F_{17}SO_2\underset{\phi}{\underset{\phi}{CHCO_2}}$  : C% = 39,11(39,79) F% = 47,32(48,64) H% = 2,07  
 (1,97) S% = 5,11(4,82)  
 IR ( $cm^{-1}$ )  $\nu_{C-H}$  = 3080 à 2960 C-C(arom.);  $\nu_{1480}$   
 $\nu_{SO_2}$  = 1360;  $\nu_{C-F}$  = 1250 à 1100  
 RMN  $^1H$  ppm  $\nu_A$  = 4,68  $J_{AB}$  = 3,25Hz  $\phi_\alpha$  = 7,37  
 $\nu_B$  = 3,8  $J_{AC}$  = 11,5Hz  $\phi_\beta$  = 7,02  
 $\nu_C$  = 3,4  $J_{BC}$  = 13,5Hz  
 RMN  $^{19}F$  ppm  $CF_{2\alpha}$  = -108,6;  $CF_{2\beta}$  = -120,5 ( $CF_2$ )<sub>n</sub>  $\gamma$  =  
 -122,2 à -123,2  
 $CF_{2\delta}$  = -126,6;  $CF_{3\omega}$  = -81,4

$C_8F_{17}SO_2\underset{CH_3}{\underset{\phi}{CH}}$  : C% = 33,21(32,68) F% = 55,39(54,94) H% = 1,30  
 (1,54) S% = 5,38(5,45)  
 IR ( $cm^{-1}$ )  $\nu_{C-H}$  = 3080 à 2960 C-C (arom.) =  
 1480;  $\nu_{SO_2}$  = 1360;  $\nu_{C-F}$  = 1250 à 1100  
 RMN  $^1H$  ppm  $\phi$  = 7,43;  $CH_\alpha$  = 4,67 (quad.);  $CH_3$  =  
 1,83ppm (doublet)

$$\begin{aligned} \text{RMN } ^{19}\text{F ppm } \text{CF}_{2\alpha} &= -109,1; \text{CF}_{2\beta} = -120,3; \\ (\text{CF}_2)_n\gamma &= -122,2 \text{ à } -122,9; \text{CF}_{2\delta} = -126,6; \\ \text{CF}_{3\omega} &= -81,3 \end{aligned}$$

b) Synthèse des F-alkyl sulfones  $\alpha,\beta$ -insaturées

Nous avons utilisé plusieurs variantes au niveau de la température et du temps de réaction, selon la nature de l'aldéhyde.

Méthode A : Exemple Réaction de  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{-CH}_2\emptyset$  sur la benzaldéhyde.

5,74g ( $10^{-2}$  mole) de benzyl sulfone en solution dans 20cc d'EtOH sont introduits dans un ballon de 250cc. A cette solution, un mélange de 4cc de soude 4N dans 10cc d'éthanol est ensuite additionné goutte à goutte à température ambiante, puis 1,06g ( $10^{-2}$  mole) de benzaldéhyde en solution dans 10cc d'éthanol. Le mélange réactionnel est agité durant 4 heures à température ambiante, puis hydrolysé avec 150cc d'eau. Le précipité apparu est essoré, séché et recristallisé.

Méthode B : Identique à la méthode A, mais l'addition de l'aldéhyde s'effectue à  $0^\circ\text{C}$ , puis le mélange est agité à température ambiante.

Méthode C : Identique à B, il faut cependant ajouter quelques cristaux d'hydroquinone avant l'addition de l'aldéhyde.

Méthode D : Identique à A, mais il est nécessaire de chauffer à  $50\text{-}60^\circ\text{C}$  pendant 4 à 5 heures.

Méthode E : Identique à D, mais le solvant utilisé est le dioxanne et la température de réaction  $90^\circ\text{C}$ .

Dans le Tableau III, nous avons rassemblé les résultats expérimentaux des sulfones  $\alpha,\beta$ -insaturées.

TABLEAU III

Sulfones  $\alpha, \beta$ -insaturées - Rendement - Point de fusion et Solvant de recristallisation

Sulfones	Aldéhydes	Produits obtenus	Rdt	F° C	Rec.	Méthode
$C_6F_{13}SO_2CH_3$		$C_6F_{13}SO_2-CH=CH-\langle S \rangle$	91 %	83 - 84	EtOH	B
$C_8F_{17}SO_2CH_3$		$C_8F_{17}SO_2-CH=CH-\langle S \rangle$	92 %	109 - 110	Ether de pétrole	B
$C_8F_{17}SO_2CH_2\phi$		$C_8F_{17}SO_2-C=CH-\langle S \rangle$ $\phi$	90 %	93	$CCl_4$	B
$C_6F_{13}SO_2CH_2\phi$		$C_6F_{13}SO_2-C=CH-\langle S \rangle$ $\phi$	84 %	94	Ether de pétrole	B
$C_8F_{17}SO_2CH_2CH_3$		$C_8F_{17}SO_2-C=CH-\langle S \rangle$ $CH_3$	79 %	78 - 79	Ether de pétrole	B
$C_6F_{13}SO_2CH_3$		$C_6F_{13}SO_2-CH=CH-\langle O \rangle$	88 %	80 - 81	Ether de pétrole	C
$C_8F_{17}SO_2CH_2\phi$		$C_8F_{17}SO_2-C=CH-\langle O \rangle$ $\phi$	76 %	82 - 83	Ether de pétrole	C
$C_8F_{17}SO_2CH_2\phi$		$C_8F_{17}SO_2-C=CH-\langle \phi \rangle$ $\phi$	87 %	122 - 124	EtOH	A
$C_6F_{13}SO_2CH_3$		$C_6F_{13}SO_2-CH=CH-\langle \phi \rangle$ -Me	86 %	79	Hexane	E
$C_6F_{13}SO_2CH_3$		$C_6F_{13}SO_2-CH=CH-\langle \phi \rangle$ -OMe	84 %	71	Hexane	E
$C_8F_{17}SO_2CH_2\phi$		$C_8F_{17}SO_2-C=CH-\langle \phi \rangle$ -OMe	62 %	135 decomp.	Ether de pétrole	D

c) Synthèse des F-alkyl sulfones fonctionnalisées

Dans un ballon rodé muni d'un agitateur magnétique sont introduits 5,73g ( $10^{-3}$  mole) de F-octyl benzyl sulfone, puis 2,65g ( $5 \times 10^{-3}$  mole) d'acrylonitrile mélangés à quelques gouttes de triton B. Le mélange est agité 3h à température ambiante, puis l'excès d'alcène est évaporé. On recueille un solide coloré qui est lavé à l'eau, séché et recristallisé.

Températures et temps de réaction des autres synthèses :

$C_6F_{13}SO_2-(CH_2)_3-CN$	24h	60°C
$C_6F_{13}SO_2(CH_2)_3-CO_2Et$	4h	50°C
$C_8F_{17}SO_2-\underset{\substack{  \\ CH_3}}{CH}-(CH_2)_2-CO_2Et$	4h	50°C
$C_8F_{17}SO_2-\underset{\substack{  \\ \emptyset}}{CH}-(CH_2)_2-CO-CH_3$	4h	40°C
$C_6F_{13}SO_2-(CH_2)_3-CO-CH_3$	24h	60°C

Résultats spectroscopiques des sulfones  $\alpha, \beta$ -insaturées\*

$C_8F_{17}SO_2-\underset{\substack{\alpha \quad \beta \\   \\ \emptyset}}{C=CH-\emptyset}$	C% = 40,38 (39,91 F% = 49,06 (48,73) H% = 1,52 (1,67) S% = 4,62 (4,84)
	IR ( $cm^{-1}$ ) $\nu_{C-H}$ = 3045-3010-2940; $\nu_{C-H}$ = 1445; $\nu_{C=C}$ = 1610; $\nu_{C=C}$ arom. = 1490; $\nu_{SO_2}$ = 1360; $\nu_{C-F}$ = 1250 à 1100
	RMN $^1H$ $\delta_{ppm}$ $\emptyset_{\alpha}$ = 7,5 $\emptyset_{\beta}$ = 7,2; CH = 7,36
	RMN $^{19}F$ $\delta_{ppm}$ $CF_{2\alpha}$ = -107,2; $CF_{2\beta}$ et $\gamma$ = -118,2 à -121,0; $CF_{2\delta}$ = -124,5; $CF_{3\omega}$ = -80,0

$C_8F_{17}SO_2-\underset{\substack{  \\ \emptyset}}{C=CH}-\langle \bigcirc \rangle-Ome$	C% = 40,28 (39,91 F% = 47,04 (46,67) H% = 1,70 (1,89) S% = 4,42 (4,63)
	IR ( $cm^{-1}$ ) $\nu_{C-H}$ = 3050-3005-2340-2875-2835;

\* Tous les composés sont nouveaux.

$\nu_{C-H} = 1440-1420$ ;  $\nu_{C=C} = 1590$ ;  $\nu_{C=C \text{ arom.}} = 1505$ ;  $\nu_{SO_2} = 1360$ ;  $\nu_{CF} = 1250 \text{ \AA } 1100$

RMN  $^1H$   $\delta_{ppm}$   $\phi_{\alpha} = 7,48$ ;  $\phi_{\beta} = (H_a = 7,9 \quad H_b = 6,74$ ;  $J_{H_a H_b} = 9,7\text{Hz}$ ;  $CH_{\beta} = 7,94$ ;  $CH_3 = 3,79$

RMN  $^{19}F$   $\delta_{ppm}$   $CF_{2\alpha} = -109,3$ ;  $CF_{2\beta}$  et  $\gamma = -120,4 \text{ \AA } -123,2$ ;  $CF_{2\delta} = -126,7$ ;  $CF_{3\omega} = -81,3$

$C_6F_{13}SO_2CH=CH-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Me}$  : C% = 35,84(36,03) F% = 49,87(49,40) H% = 1,67(1,81) S% = 6,17(6,44)

IR ( $cm^{-1}$ )  $\nu_{C-H} = 3050-3020-2315$ ;  $\nu_{CH} = 1410$ ;  $\nu_{C=C} = 1600$ ;  $\nu_{C=C \text{ arom.}} = 1500$   $SO_2 = 1370$ ;  $\nu_{C-F} = 1250 \text{ \AA } 1100$

RMN  $^1H$   $\delta_{ppm}$   $H_a = 7,55$ ;  $H_b = 7,22$  ( $J_{H_a H_b} = 9,75\text{Hz}$ );  $H_{\alpha} = 6,72$ ;  $H_{\beta} = 7,77$  ( $J_{H_{\alpha} H_{\beta}} = 15,7\text{Hz}$ );  $CH_3 = 2,42$

RMN  $^{19}F$   $\delta_{ppm}$   $CF_{2\alpha} = -113,4$ ;  $CF_{2\beta}$  et  $\gamma = -120,5 \text{ \AA } -123,1$ ;  $CF_{2\delta} = -126,5$ ;  $CF_{3\omega} = -81,4$

$C_6F_{13}SO_2CH=CH-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OMe}$  : C% 35,29(34,91) F% = 46,89(47,86); H% = 1,89(1,75); S% = 6,47(6,21)

IR ( $cm^{-1}$ )  $\nu_{C-H} = 3030-3011-2925$ ;  $\nu_{C-H} = 1460$ ;  $C=C = 1590$ ;  $\nu_{C=C \text{ arom.}} = 1510$ ;  $\nu_{SO_2} = 1370$ ;  $\nu_{C-F} = 1290 \text{ \AA } 1100$

RMN  $^1H$   $\delta_{ppm}$   $H_a = 7,13$ ;  $H_b = 6,81$  ( $J_{H_a H_b} = 9,7\text{Hz}$ );  $H_{\alpha} = 6,73$ ;  $H_{\beta} = 7,81$  ( $J_{H_{\alpha} H_{\beta}} = 15,6\text{Hz}$ );  $CH_3 = 3,78$

RMN  $^{19}F$   $\delta_{ppm}$   $CF_{2\alpha} = -113,4$ ;  $CF_{2\beta}$  et  $\gamma = -120,6 \text{ \AA } -123,2$ ;  $CF_{2\delta} = -126,6$ ;  $CF_{3\omega} = -81,4$

$C_6F_{13}SO_2CH=CH-\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$  : C% = 29,03(29,29) F% = 49,67(50,20) H% = 0,96(1,02) S% = 12,84(13,03)

IR ( $cm^{-1}$ )  $\nu_{C-H} = 3075-3030$ ;  $\nu_{C-H} = 1410$ ;  $\nu_{C=H} = 1590$ ;  $\nu_{SO_2} = 1370$ ;  $\nu_{C-F} = 1250 \text{ \AA } 1100$

RMN  $^1\text{H}$   $\delta_{\text{ppm}}$   $\text{H}_\alpha = 6,60$ ;  $\text{H}_\beta = 7,98$  ( $J_{\text{H}\alpha \text{H}\beta} = 15,0\text{Hz}$ )

$\text{H}_1 = 7,66$ ;  $\text{H}_2 = 7,19$ ;  $\text{H}_3 = 7,51$  ( $J_{1-2} = 5,3\text{Hz}$ ;  $J_{2-3} = 3,5\text{Hz}$ )

RMN  $^{19}\text{F}$   $\delta_{\text{ppm}}$   $\text{CF}_{2\alpha} = -113,3$ ;  $\text{CF}_{2\beta}$  et  $\gamma = -120,4$  à  $-123,2$ ;  $\text{CF}_{2\delta} = -126,7$ ;  $\text{CF}_{3\omega} = -81,3$

$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_5\text{H}_4\text{S}$  :  $\text{C}\% = 28,72(28,40)$   $\text{F}\% = 53,63(54,56)$   $\text{H}\% = 0,91(0,85)$   $\text{S}\% = 10,69(10,83)$   
 IR ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{C-H}} = 3050$ ;  $\nu_{\text{C-H}} = 1415$ ;  $\nu_{\text{C=C}} = 1590$ ;  $\nu_{\text{SO}_2} = 1370$ ;  $\nu_{\text{C-F}} = 1250$  à  $1100$   
 RMN  $^1\text{H}$   $\delta_{\text{ppm}}$   $\text{H}_\alpha = 6,59$ ;  $\text{H}_\beta = 7,97$  ( $J_{\text{H}\alpha \text{H}\beta} = 15,3\text{Hz}$ )  $\text{H}_1 = 7,67$ ;  $\text{H}_2 = 7,18$ ;  $\text{H}_3 = 7,52$  ( $J_{1-2} = 5,1\text{Hz}$   $J_{2-3} = 3,7\text{Hz}$ )  
 RMN  $^{19}\text{F}$   $\delta_{\text{ppm}}$   $\text{CF}_{2\alpha} = -113,3$ ;  $\text{CF}_{2\beta}$  et  $\gamma = -120,5$  à  $-123,0$ ;  $\text{CF}_{2\delta} = -126,6$ ;  $\text{CF}_{3\omega} = -81,3$

$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}=\text{CH}-\text{C}_5\text{H}_4\text{S}$  :  $\text{C}\% = 37,69(38,05)$   $\text{F}\% = 43,97(43,48)$   $\text{H}\% = 1,63(1,59)$   $\text{S}\% = 11,57(11,29)$   
 IR ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{C-H}} = 3050-2960$   $\nu_{\text{C-H}} = 1410$   
 $\text{C=C} = 1600$ ;  $\text{SO}_2 = 1360$ ;  $\nu_{\text{C-F}} = 1250$  à  $1100$   
 RMN  $^1\text{H}$   $\delta_{\text{ppm}}$   $\emptyset = 7,4$  à  $7,6$ ;  $\text{H}_\beta = 8,19$ ;  $\text{H}_1 = 7,4$  à  $7,6$ ;  $\text{H}_2 = 7,04$ ;  $\text{H}_3 = 7,4$  à  $7,6$  ( $J_{1-2} = 5,0\text{Hz}$ ;  $J_{2-3} = 4,0\text{Hz}$ )  
 RMN  $^{19}\text{F}$   $\delta_{\text{ppm}}$   $\text{CF}_{2\alpha} = -109,2$ ;  $\text{CF}_{2\beta}$  et  $\gamma = -120,2$  à  $-123,2$ ;  $\text{CF}_{2\delta} = -126,7$ ;  $\text{CF}_{3\omega} = -81,4$

$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{C}_5\text{H}_4\text{S}$  :  $\text{C}\% = 36,47(35,95)$   $\text{F}\% = 48,79(48,35)$   $\text{H}\% = 1,28(1,35)$   $\text{S}\% = 9,92(9,60)$   
 IR ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{C-H}} = 3030$ ;  $\nu_{\text{C-H}} = 1410$ ;  $\nu_{\text{C=C}} = 1590$ ;  $\nu_{\text{SO}_2} = 1360$ ;  $\nu_{\text{C-F}} = 1250$  à  $1100$   
 RMN  $^1\text{H}$   $\delta_{\text{ppm}}$   $\emptyset = 7,4$  à  $7,6$   $\text{H}_\beta = 8,19$ ;  $\text{H}_1 = 7,4$  à  $7,6$ ;  $\text{H}_2 = 7,04$ ;  $\text{H}_3 = 7,4$  à  $7,6$  ( $J_{1-2} = 7,8\text{Hz}$   $J_{2-3} = 3,8\text{Hz}$ )

RMN  $^{19}\text{F}$   $\delta$ ppm  $\text{CF}_{2\alpha} = -109,3$ ;  $\text{CF}_{2\beta}$  et  $\gamma = -120,4$  à  $-123,2$ ;  $\text{CF}_2\text{S} = 126,6$ ;  $\text{CF}_{3\omega} = -81,3$

$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$  : C% = 30,02(29,72) F% = 52,84(53,30) H% = 1,08(1,16) S% = 10,84(10,58)

IR ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu\text{C-H} = 3095-3030-2940-2910-2840$ ;  $\nu\text{C-H} = 1410$ ;  $\nu\text{C=C}=1605$ ;  $\nu\text{SO}_2 = 1370$ ;  $\nu\text{C-F} = 1250$  à  $1100$

RMN  $^1\text{H}$   $\delta$ ppm  $\text{CH}_3 = 2,44$ ;  $\text{H}_\beta = 8,0$ ;  $\text{H}_1 = 7,7$   
 $\text{H}_2 = 7,24$ ;  $\text{H}_3 = 7,52$  ( $\text{J}_{1-2} = 5,3\text{Hz}$ ;  $\text{J}_{2-3} = 3,8\text{Hz}$ )

RMN  $^{19}\text{F}$   $\delta$ ppm  $\text{CF}_{2\alpha} = -111,9$ ;  $\text{CF}_{2\beta}$  et  $\gamma = -120,7$  à  $-123,2$ ;  $\text{CF}_2\text{S} = -126,7$ ;  $\text{CF}_{3\omega} = -81,4$

$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$  : C% = 23,84(30,27) F% = 52,28(51,83) H% = 0,33(1,05) S% = 6,87(6,73)

IR ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu\text{C-H} = 3125-3050$ ;  $\nu\text{C=C} = 1605$ ;  $\nu\text{SO}_2 = 1370$ ;  $\nu\text{C-F} = 1250$  à  $1100$

RMN  $^1\text{H}$   $\delta$ ppm  $\text{H}_\alpha = 6,68$ ;  $\text{H}_\beta = 7,60$  ( $\text{J}_{\text{H}_\alpha \text{H}_\beta} = 14,8\text{Hz}$ );  $\text{H}_1 = 7,70$ ;  $\text{H}_2 = 6,61$ ;  $\text{H}_3 = 6,97$   
 ( $\text{J}_{1-2} = 1,8\text{Hz}$ ;  $\text{J}_{2-3} = 3,6\text{Hz}$ )

RMN  $^{19}\text{F}$   $\delta$ ppm  $\text{CF}_{2\alpha} = -113,4$ ;  $\text{CF}_{2\beta}$  et  $\gamma = -120,6$  à  $-123,0$ ;  $\text{CF}_{2\delta} = -126,7$ ;  $\text{CF}_{3\omega} = -81,4$

$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2-\underset{\emptyset}{\text{C}}=\text{CH}-\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$  : C% = 37,12(36,84) F% = 50,03(43,53) H% = 1,36(1,39) S% = 5,04(4,91)

IR ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu\text{C-H} = 3030-2940$ ;  $\nu\text{C=C} = 1605$ ;  $\nu\text{SO}_2 = 1360$ ;  $\nu\text{C-F} = 1250$  à  $1100$

RMN  $^1\text{H}$   $\delta$ ppm  $\emptyset = 7,48$ ;  $\text{H}_\beta = 7,87$ ;  $\text{H}_1 = 7,54$ ;  $\text{H}_2 = 6,40$ ;  $\text{H}_3 = 6,29$  ( $\text{J}_{1-2} = 1,8\text{Hz}$ ;  
 $\text{J}_{2-3} = 3,75\text{Hz}$ )

RMN  $^{19}\text{F}$   $\text{CF}_{2\alpha} = -109,3$ ;  $\text{CF}_{2\beta}$  et  $\gamma = -120,4$  à  $-123,2$ ;  $\text{CF}_2 = -126,6$ ;  $\text{CF}_{3\omega} = -81,4$



$C_8F_{17}SO_2-\underset{\text{Ø}}{\underset{|}{CH}}-(CH_2)_2-CN$  : C% = 34,12(34,47) F% = 50,48(51,51) H% = 1,52(1,60) S% = 4,96(5,11)

IR( $cm^{-1}$ )  $\nu_{C-H}$  = 3050-2930;  $\nu_{C=C}$  = 1490;  
 $\nu_{SO_2}$  = 1365;  $\nu_{C-F}$  = 1250 à 1100;  $\nu_{C\equiv N}$  = 2220

RMN  $^1H$   $\delta_{ppm}$  CH = 4,62;  $CH_2$  = 2,0 à 2,3;  
 $\phi_\alpha$  = 7,47

RMN  $^{19}F$   $\delta_{ppm}$   $CF_{2\alpha}$  = -108,7;  $CF_{2\beta}$  et  $\gamma$  = -120,4 à -123,2;  $CF_{2\delta}$  = -126,6;  $CF_{3\omega}$  = -81,4

$C_6F_{13}SO_2(CCl_2)_3-CN$  : C% = 26,33(26,62) F% = 54,07(54,76)

H% = 1,28(1,34) S% = 6,98(7,10)

IR( $cm^{-1}$ )  $\nu_{C-H}$  = 2980-2945;  $\nu_{SO_2}$  = 1390;  
 $\nu_{C-F}$  = 1250 à 1100;  $\nu_{C\equiv N}$  2240

RMN  $^1H$   $\delta_{ppm}$   $CH_2$  = 2,25 à 2,75

RMN  $^{19}F$   $\delta_{ppm}$   $CF_{2\alpha}$  = -106,1;  $CF_{2\beta}$  et  $\gamma$  = -120,3 à -123,3;  $CF_{2\delta}$  = -126,5;  $CF_{3\omega}$  = -81,4

*Résultats spectroscopiques des sulfones fonctionnalisées :*

$C_8F_{17}SO_2-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-(CH_2)_2CO_2Et$  : C% = 23,71(29,43) F% = 52,08(52,77)

H% = 2,24(2,14) S% = 5,04(5,23)

IR( $cm^{-1}$ )  $\nu_{C-H}$  = 2950;  $\nu_{SO_2}$  = 1350;  
 $\nu_{C-F}$  = 1250 à 1100;  $\nu_{C=O}$  = 1710

RMN  $^1H$   $\delta_{ppm}$  CH = 4,68;  $CH_2$  = 2,3 à 2,8;  $CH_{3\alpha}$  = 1,91;  $CH_2$  ester = 4,15;  
 $CH_3$  ester = 1,26

RMN  $^{19}F$   $\delta_{ppm}$   $CF_{2\alpha}$  = -104,9;  $CF_{2\beta}$  et  $\gamma$  = -120,2 à -123,3;  $CF_{2\delta}$  = -126,6;  $CF_{3\omega}$  = -81,3

$C_6F_{19}SO_2-(CH_2)_3-CO_2Et$  : C% = 28,36(28,93) F% = 48,76(49,59)

H% 2,04(2,22) S% = 6,57(6,43)

IR( $cm^{-1}$ )  $\nu_{C-H}$  = 2920;  $\nu_{SO_2}$  = 1350;  
 $\nu_{C-F}$  = 1290 à 1100;  $\nu_{C=O}$  = 1720

RMN  $^1\text{H}$   $\delta$ ppm  $\text{CH}_2 = 2,1 \text{ à } 2,7$ ;  $\text{CH}_2$  ester =  
4,16;  $\text{CH}_3$  ester = 1,28

RMN  $^{19}\text{F}$   $\delta$ ppm  $\text{CF}_{2\alpha} = -105,9$ ;  $\text{CF}_{2\beta}$  et  $\gamma =$   
 $-120,1 \text{ à } -123,1$ ;  $\text{CF}_{2\delta} = -126,6$ ;  $\text{CF}_{3\omega} =$   
 $-81,4$

$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{-}\underset{\text{Ø}}{\text{CH}}\text{-(CH}_2)_2\text{-COCH}_3$ : C% = 35,12(35,43) F% = 49,68(50,15)  
H% = 1,96(2,03) S% = 5,11(4,97)  
IR( $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu\text{C-H} = 3000$ ;  $\nu\text{C=C} = 1470$ ;  
 $\nu\text{SO}_2 = 1360$ ;  $\nu\text{C-F} = 1250 \text{ à } 1100$ ;  $\nu\text{C=O} =$   
1700;  
RMN  $^1\text{H}$   $\delta$ ppm CH = 4,75;  $\text{CH}_2 = 2,0 \text{ à } 2,6$ ;  $\text{Ø}_\alpha = 7,36$ ;  $\text{CH}_3 = 1,97$   
RMN  $^{19}\text{F}$   $\delta$ ppm  $\text{CF}_{2\alpha} = -108,9$ ;  $\text{CF}_{2\beta}$  et  $\gamma =$   
 $-120,4 \text{ à } -123,2$ ;  $\text{CF}_{2\delta} = -126,7$ ;  $\text{CF}_{3\omega} =$   
 $-81,3$

$\text{C}_6\text{F}_{19}\text{SO}_2\text{-(CH}_2)_3\text{-CO-CH}_3$ : C% = 28,54(28,22) F% = 53,01(52,77)  
H% = 1,83(1,93) S% = 6,59(6,85)  
IR( $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu\text{C-H} = 3040\text{-}2820$ ;  $\nu\text{SO}_2 =$   
1360;  $\nu\text{C-F} = 1250 \text{ à } 1100$ ;  $\nu\text{C=O} = 1700$   
RMN  $^1\text{H}$   $\delta$ ppm  $\text{CH}_2 = 2,1 \text{ à } 2,7$ ;  $\text{CH}_3 =$   
1,34  
RMN  $^{19}\text{F}$   $\delta$ ppm  $\text{CF}_{2\alpha} = -105,9$ ;  $\text{CF}_{2\beta}$  et  $\gamma =$   
 $-120,1 \text{ à } -129,1$ ;  $\text{CF}_{2\delta} = -126,9$ ;  $\text{CF}_{3\omega} =$   
 $-81,4$

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 W.E. TRUCE, G.H. BIRUM, McBEE, J. Am. Chem. Soc., 74(1952) 3594
- 2 R.N. HASZELDINE, R.B. RIGBY, A.E. TIPPING, J. Chem. Soc., Perkin I (1972) 676
- 3 R.N. HASZELDINE, B. HEWISTON, A.E. TIPPING, J. Chem. Soc., Perkin I (1974) 1706
- 4 R.N. HASZELDINE, A.E. TIPPING, Ger. Offen. 223 84 58/1973
- 5 R.J. KOSCHAR, R.A. MITSCH, J. Org. Chem., 38(1973) 19
- 6 V. BEYL, H. NIEDERPRUEM, P. VOSS, Annalen. 731(1970) 58

- 7 I. N. ROZHKOVA, A. V. BUKHTIAROVA, I. L. KNYNYANTS, *Izvest. Akad. Nauk., S. S. R., Ser. Khim.* (1969) 945.
- 8 J. B. HENDRICKSON, A. GIGA, J. WAREING, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 7.
- 9 R. A. HITSCH, R. J. KOSHAR, *U. S. Patent*, 3 (1972) 700 737.
- 10 R. S. GLASS, D. L. SMITH, *J. Org. Chem.*, 39 (1974) 3712.
- 11 L. M. YAGUPOL'SKII, A. G. PANTELEIMONDV, V. V. ORDA, *J. Ger. Chem. U. S. S. R.*, 34 (1964) 3438.
- 12 M. HANACK, K. LAPING, *Tetrahedron Letters*, 51 (1977) 4493.
- 13 K. LAPING, M. HANACK, *Tetrahedron Letters*, 15 (1979) 1309.
- 14 L. M. YAGUPOL'SKII, A. G. PANTELEIMONOV, *J. Ger. Chem., U. S. S. R.*, 36 (1966) 433.
- 15 I. L. KNUNYANTS, I. N. ROSHKO, A. M. ALEKSANDROV, L. M. YAGUPOL'SKII, *Zhr. Obshch. Khim.*, 37 (1967) 1277.
- 16 A. HAAS, V. POPOV, *J. Fluorine Chem.*, 20 (1982) 99.