

Received: March 28, 1983; accepted: May 9, 1983

REACTIVITE DES F-ALKYL SULFONES α,β -INSATUREES VIS-A-VIS DES
COMPOSES A HYDROGENE MOBILE

E.ABAD, J.FAYN, B.BERTAINA et A.CAMBON

Laboratoire de Chimie Organique du Fluor, U.E.R.-I.M.S.P.,
Université de Nice, Parc Valrose F-06034 Nice-Cédex (France)

SUMMARY

The reactivity of α,β -unsaturated F-alkyl sulfones substituted by aryl groups on β -position was studied towards nucleophilic reagents (Michael's reaction). The selected anions show a large range of nucleophilicity. The system does not seem very reactive : only compounds with very labile hydrogens yield good results.

RESUME

La réactivité des F-alkyl sulfones α,β insaturées substituées par un groupement aromatique en β a été étudiée dans le cadre de la réaction de Michael. Les anions choisis présentent un large domaine de nucléophilicité. Le système apparaît peu réactif : seuls les composés présentant des hydrogènes très mobiles ont conduit à des résultats satisfaisants.

INTRODUCTION

La réactivité des F-alkyl sulfones α,β -insaturées a fait l'objet de peu de travaux [1 à 3] et ce sont essentiellement les dérivés vinyliques qui ont retenu l'attention.

Dans ce domaine, on peut citer notamment :

- l'addition du malonate de diéthyle sur l' α -styril triflone



- l'addition de composés à hydrogène mobile sur la trifluoro-méthylvinyl sulfone



Ce dernier composé apparaît extrêmement réactif à cause de la forte polarisation de la double liaison: les composés maloniques conduisent à des produits de double addition et le nitrométhane à des produits de triple addition (deux ou trois molécules de vinylsulfone).

Nous plaçant dans une perspective beaucoup plus large, nous avons tenté d'évaluer la réactivité générale des F-alkyl sulfones α,β -insaturées substituées par un groupement aromatique en β dans le cadre de la réaction de Michaël.



Pour cela, nous avons choisi des composés à hydrogène mobile présentant un large domaine de nucléophilicité.

RESULTATS

Nous rapportons dans ce travail les résultats obtenus avec divers composés à hydrogène mobile (thiols, thiophénol, composés possédant un hydrogène en α d'un groupement électronégatif ...). La chaîne R_F est une chaîne C_6F_{13} et la nature du groupement Ar peut être homo ou hétérocyclique (α -thiényl, α -furyl, paraanisyl, paratolyl). La réaction est toujours réalisée en présence d'un catalyseur: le triton B.

Des rendements élevés, exclusivement en produit de monoaddition, peuvent être obtenus (cas du thiophénol, thioglycolate de méthyle, nitrométhane, composés maloniques).

Par contre, certains produits ne donnent aucune réaction en présence de triton B.

Nous avons tenté d'expliquer les résultats obtenus en nous basant sur l'évaluation qualitative des paramètres stéréoélectroniques des réactifs.

Action du thiophénol et du cyclohexanethiol (Cf. Tableau I)

Si la réaction donne des rendements très élevés avec le thiophénol (83 à 90%), les produits de départ sont récupérés intégralement dans le cas du cyclohexanethiol. Nous avons attribué cette différence de réactivité à la conjugaison de l'ion thiophénate qui accroit à la fois sa stabilité et sa nucléophilicité.

Thiols fonctionnalisés (Cf. Tableau I)

Pour illustrer cette famille de composés, nous avons choisi de comparer la réactivité du thioglycolate de méthyle ($\text{HSCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$) et du mercapto-3 propionate de méthyle ($\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$). La réaction conduit à des rendements très élevés avec le thioglycolate de méthyle (73 à 82%); par contre les produits de départ sont récupérés intégralement avec son homologue supérieur. Nous avons attribué cette différence de réactivité à la présence d'un écran entre la fonction SH et la fonction électronégative :

- dans le cas du thioglycolate de méthyle, la fonction ester stabilise la charge négative de l'atome de soufre, le thiol donne un anion suffisamment nucléophile pour réagir.

- dans le cas de son homologue supérieur, l'écran plus important (deux chaînons CH_2 au lieu d'un) diminue cette stabilisation et son pouvoir nucléophile.

Un résultat négatif est également obtenu dans le cas du F-hexyl éthanethiol ($\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{SH}$).

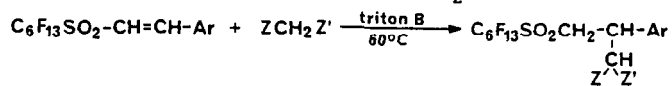
Composés présentant un hydrogène mobile en α d'un carbonyle, d'un cyano ou d'un nitro (Cf. Tableau II)

















Nous avons pris comme exemple l'acétone, l'acétate d'éthyle, l'acétonitrile et le nitrométhane.

Avec le nitrométhane, la réaction conduit, avec de très bons rendements (69 à 81%), au produit issu de la monoaddition. Par contre, avec les trois autres réactifs, les produits de départ sont récupérés intégralement. Nous avons attribué la réactivité particulière du nitrométhane à l'association d'un effet inductif important (le groupement nitro est le plus électronégatif) et d'un effet de conjugaison puissant (il s'étend sur quatre atomes) qui renforce le caractère nucléophile.

TABLEAU II.

Addition de composés présentant un hydrogène en α d'un groupement électro-négatif (Z-CH₂-Z')



Ar	Z	Z'	pro- duits	Rdt %	F °C	solvant* de recristal.
	H	NO ₂	8	72	68	A
			9	69	55	A
			10	81	94	B
	CO ₂ Me	CO ₂ Me	11	92	65	A
			12	71	54	A
			13	80	69	B
	CO ₂ Et	CO ₂ Et	14	73	45	A
			15	82	65-66	B
	COMe	COMe	16	88	89	A
			17	67	77	A
			18	84	104	B
	COMe	CO ₂ Et	19	91	69	A
			20	80	66	B
	CO ₂ Et	CN	21	55	74	A
			22	50	65	A
			23	54	92	B

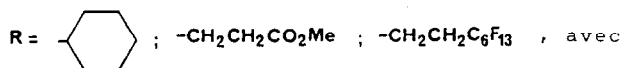
*Solvant de recristallisation : A = éther de pétrole

B = CCl₄

CONCLUSION

Dans des conditions voisines de celles de A.HAAS [5] et avec des composés à hydrogène mobile tels que le thiophénol, le thio-glycolate de méthyle, le nitrométhane et les composés maloniques, les réactions d'addition que nous avons étudiées conduisent uniquement au produit de monoaddition avec de bons rendements.

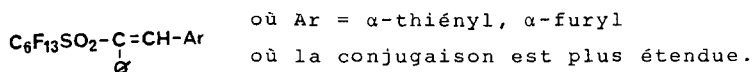
Par contre, avec des thiols RSH, où



l'acétone, l'acétate d'éthyle et l'acétonitrile, les produits de départ sont récupérés intégralement.

Nous pouvons donc constater que seuls les composés présentant les hydrogènes les plus mobiles peuvent s'additionner. Par rapport à la trifluorométhylvinylsulfone, nos alcènes apparaissent peu réactifs. Cette faible réactivité peut être attribuée à la conjugaison du système π éthylénique avec le système π aromatique.

Nous avons tenté de confirmer cette hypothèse en essayant d'additionner les mêmes réactifs nucléophiles sur les F-hexyl sulfones α, β insaturés du type :



Chaque fois, nous avons récupéré intégralement l'alcène de départ. Ces résultats semblent donc confirmer le rôle de la conjugaison, mais il faut se garder de conclure trop rapidement car nous devons également tenir compte des effets stériques exercés par les deux groupements Ø et Ar.

PARTIE EXPERIMENTALE

Tous les réactifs sont accessibles commercialement, excepté les alcènes et le F-hexyl éthanethiol. Ce dernier est préparé suivant une méthode mise au point au laboratoire [8].

Tous les produits obtenus étant des solides, leur pureté a été vérifiée par chromatographie sur couche mince (gel de silice Merck 60 F 254, éluant CHCl_3).

MODE OPERATOIRE GENERAL

Dans un ballon rôdé, surmonté d'un réfrigérant et muni d'un agitateur magnétique, on introduit directement 0,01 mole de vinyl F-hexyl sulfone et 0,02 mole de réactif nucléophile. Quelques gouttes de triton B sont nécessaires pour catalyser la réaction.

Le mélange est chauffé à 60°C pendant une heure trente. Il est ensuite projeté dans de l'eau glacée. Le produit précipite. Il est essoré, lavé à l'eau et séché, puis recristallisé dans un solvant adéquat (Tableaux I et II).

ETUDE SPECTRALE

Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil LEITZ WETZLAR III G (solvant CCl_4), les spectres RMN ^1H et ^{19}F sur un appareil BRUKER à transformée de FOURIER : 90 MHz pour ^1H et 84,67 MHz pour ^{19}F (solvant CDCl_3 avec respectivement TMS et CCl_3F pour références internes).

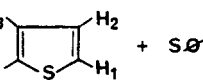
Les spectres de masse ont été effectués sur un appareil NERMAG RIBER R 10-10 QUADRUPOLE (ionisation chimique avec NH_3).

Produit 1 M = 602

Analyse élémentaire* : C% = 35,98(35,91); H% = 1,77(1,82); F% = 41,18(41); S% = 15,78(15,97)

IR (cm^{-1}) : $\nu_{\text{C-H}}$ = 3050; $\nu_{\text{C=C}_{\text{Ar}}}$ = 1470; $\delta_{\text{C-H}}$ = 1430; ν_{SO_2} = 1370;
 $\nu_{\text{C-F}}$ = 1230 à 1100; $\nu_{\text{C-H}_{\text{Ar}}}$ = 690 et 697

RMN ^1H (δ ppm) :



$\text{H}_1 + \phi = 7,37$
 $\text{H}_2 + \text{H}_3 = 6,92$
 $\text{CH}_2\text{-CH}$ syst. AA'X $\delta_{\text{AA}'}$ = 3,85
 δ_{X} = 5,13
 $J_{\text{AX}} + J_{\text{A}'\text{X}}$ = 14,3Hz

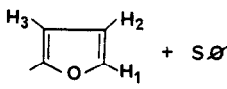
*Analyse élémentaire : valeur trouvée (valeur calculée).

RMN ^{19}F (δppm) $\text{CF}_{2\alpha} = -113,86$; $\text{CF}_{2\beta} = -120,82$; $\text{CF}_{2\gamma} = -122,16$ à
 $-123,25$; $\text{CF}_{2\delta} = -126,77$; $\text{CF}_3 = -81,33$

Produit 2 M = 586

Analyse élémentaire: C% = 36,83 (36,89); H% = 1,90 (1,87) F% =
 42,24 (42,12); S% = 10,90 (10,94)

IR (cm^{-1}) $\nu_{\text{C-H}} = 3050$ à 2910 ; $\nu_{\text{C=C}_{\text{Ar}}} = 1465$; $\delta_{\text{C-H}} = 1430$; $\nu_{\text{SO}_2} = 1370$;
 $\nu_{\text{C-F}} = 1230$ à 1100 ; $\nu_{\text{C-H}_{\text{Ar}}} = 690$

RMN ^1H (δppm)  + SØ
 CH_2CH syst. ABX

$\text{H}_1 + \phi = 7,39$	
$\text{H}_2 + \text{H}_3 = 6,26$	
$\delta_{\text{A}} = 3,72$	$\text{J}_{\text{AX}} = 4,9\text{Hz}$
$\delta_{\text{B}} = 4,06$	$\text{J}_{\text{BX}} = 9,4\text{Hz}$
$\delta_{\text{X}} = 4,89$	$\text{J}_{\text{AB}} = 14,6\text{Hz}$

RMN ^{19}F (δppm) $\text{CF}_{2\alpha} = -113,77$; $\text{CF}_{2\beta} = -120,85$; $\text{CF}_{2\gamma} = -122,30$ à
 $-123,26$; $\text{CF}_{2\delta} = -126,75$; $\text{CF}_3 = -81,30$

Produit 3 M = 610

Analyse élémentaire : C% = 41,07 (41,34); H% = 2,48 (2,45); F% = 40,61
 (40,47); S% = 10,52 (10,51)

IR (cm^{-1}) $\nu_{\text{C-H}} = 3050$ à 2900 ; $\nu_{\text{C=C}_{\text{Ar}}} = 1470$; $\delta_{\text{C-H}} = 1430$; $\nu_{\text{SO}_2} = 1370$;
 $\nu_{\text{C-F}} = 1230$ à 1100 ; $\nu_{\text{C-H}_{\text{Ar}}} = 690$

RMN ^1H (δppm) $2\phi = 7,29$; Me = 2,34
 CH_2CH syst. AA'X $\delta_{\text{AA}'} = 3,75$
 $\delta_{\text{X}} = 4,70$
 $\text{J}_{\text{AX}} + \text{J}_{\text{A}'\text{X}} = 14,3\text{Hz}$

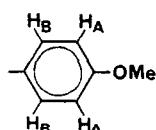
RMN ^{19}F (δppm) $\text{CF}_{2\alpha} = -113,90$; $\text{CF}_{2\beta} = -120,86$; $\text{CF}_{2\gamma} = -122,33$ à
 $-123,33$; $\text{CF}_{2\delta} = -126,70$; $\text{CF}_3 = -81,33$

Produit 4 M = 626

Analyse élémentaire : C%=40,41(40,28); H%=2,37(2,39); F%=39,43
S%=10,13(10,24)

IR (cm⁻¹) ν_{C-H} = 3050 à 2810; $\nu_{C=C_{Ar}}$ = 1600 et 1500;
 δ_{C-H} = 1430; ν_{SO_2} = 1370; ν_{C-F} = 1230 à 1100;
 $\nu_{C-H_{Ar}}$ = 690

RMN ¹H (δppm)



syst. AB H_A = 7,17
 H_B = 6,92
 J_{AB} = 9Hz
OMe = 3,8

$S\phi$ = 7,25

$\delta_{AA'}$ = 3,8
CH₂CH syst. AA'X δ_X = 4,8
 $J_{AX} + J_{A'X}$ = 14,3Hz

RMN ¹⁹F (δppm) $CF_{2\alpha}$ = -113,90; $CF_{2\beta}$ = -120,82; $CF_{2\gamma}$ = -122,26 à
123,19; $CF_{2\delta}$ = -126,65; CF_3 = -81,31

Produit 5 M = 598

Analyse élémentaire : C%=30,01(30,12); H%=1,89(1,83); F%=41,42
(41,28); S%=16,03(16,08)

IR (cm⁻¹) ν_{C-H} = 3050 à 2910; $\nu_{C=C_{Ar}}$ = 1465; δ_{C-H} = 1430; ν_{SO_2} =
1370; ν_{C-F} = 1230 à 1100; $\nu_{C-H_{Ar}}$ = 690

RMN ¹H (δppm)

H_1 = 7,41; $H_2 + H_3$ = 7,11

CH₂CH syst. AA'X $\delta_{AA'}$ = 3,92
 δ_X = 5,10
 $J_{AX} + J_{A'X}$ = 14,3Hz

CH₃ester = 3,74(s); SCH₂CH₂ = 3,20(s)

RMN ¹⁹F (δppm)

$CF_{2\alpha}$ = -113,51; $CF_{2\beta}$ = -120,61; $CF_{2\gamma}$ = -122,21 à
-123,25; $CF_{2\delta}$ = -126,52; CF_3 = -81,33

Produit 6 M = 582

Analyse élémentaire : C%=30,83(30,95); H%=1,86(1,89); F%=42,32
(42,41); S%=11,07(11,01)

IR (cm^{-1}) $\nu_{\text{C-H}}=2990$ à 2940 ; $\nu_{\text{C=O}}=1730$; $\delta_{\text{C-H}}=1430$;
 $\nu_{\text{SO}_2}=1370$; $\nu_{\text{C-F}}=1230$ à 1100

RMN ^1H (δ_{ppm}) $\text{H}_1=7,47$; $\text{H}_2+\text{H}_3=6,41$

CH_2CH syst. ABX $\delta_{\text{A}}=3,85$ $J_{\text{AX}}=5,3\text{Hz}$
 $\delta_{\text{B}}=4,13$ $J_{\text{BX}}=9\text{Hz}$
 $\delta_{\text{X}}=4,87$ $J_{\text{AB}}=14,3\text{Hz}$
 $\text{CH}_3\text{ester}=3,74(\text{s})$; $\text{SCH}_2\text{CO}_2=3,21(\text{s})$

RMN ^{19}F (δ_{ppm}) $\text{CF}_{2\alpha}=-113,46$; $\text{CF}_{2\beta}=-120,60$; $\text{CF}_{2\gamma}=-122,11$ à
 $-123,05$; $\text{CF}_{2\delta}=-126,51$; $\text{CF}_3=-81,17$

Produit 7 M = 622

Analyse élémentaire : C%=34,51(34,75); H%=2,32(2,41); F%=39,75
(39,68); S%=10,41(10,30)

IR (cm^{-1}) $\nu_{\text{C-H}}=3000$ à 2810 ; $\nu_{\text{C=O}}=1725$; $\nu_{\text{C=C}_{\text{Ar}}}=1600$ et
 1500 ; $\delta_{\text{C-H}}=1430$; $\nu_{\text{SO}_2}=1370$; $\nu_{\text{C-F}}=1230$ à 1100 ;

RMN ^1H (δ_{ppm}) $\text{H}_\text{A}=7,15$; $\text{H}_\text{B}=6,93$ ($J_{\text{AB}}=9\text{Hz}$), $\text{OMe}=3,80$

CH_2CH syst. AA'X $\delta_{\text{AA}'}=3,81$
 $\delta_{\text{X}}=4,83$
 $J_{\text{AX}}+J_{\text{A}'\text{X}}=14,3\text{Hz}$

$\text{CH}_3\text{ester}=3,74(\text{s})$; $\text{SCH}_2\text{CO}_2=3,21(\text{s})$

RMN ^{19}F (δ_{ppm}) $\text{CF}_{2\alpha}=-113,76$; $\text{CF}_{2\beta}=-120,79$; $\text{CF}_{2\gamma}=-122,30$ à
 $-123,20$; $\text{CF}_{2\delta}=-126,70$; $\text{CF}_3=-81,40$

Produit 8 M = 553

Analyse élémentaire : C%=28,39(28,23); H%=1,49(1,44); F%=44,69
(44,64); S%=11,42(11,59); N%=2,62(2,53)

IR (cm^{-1})	$\nu_{\text{C-H}}=2970$ à 2900 ; $\nu_{\text{C}=\text{C}_{\text{Ar}}}=1620$; $\nu_{\text{NO}_2}=1530$; $\delta_{\text{C-H}}=1420$; $\nu_{\text{SO}_2}=1370$; $\nu_{\text{C-F}}=1230$ à 1100 ; $\nu_{\text{C-H}_{\text{Ar}}}=695$
RMN ^1H (δppm)	$\text{H}_1=7,33$; $\text{H}_2+\text{H}_3=7,03$; $\text{CH}_2\text{NO}_2=4,91$ et $4,87$ (d.d.); $\text{CH}=4,61$ (q); $\text{CH}_2\text{SO}_2=3,86$ et $3,78$ (d.d.) ($J^3=6,8\text{Hz}$)
RMN ^{19}F (δppm)	$\text{CF}_{2\alpha}=-113,12$; $\text{CF}_{2\beta}=-120,54$; $\text{CF}_{2\gamma}=-122,09$ à $-123,11$; $\text{CF}_{2\delta}=-126,46$; $\text{CF}_3=-81,26$

Produit 9 M = 537

Analyse élémentaire : C%=29,01 (29,07); H%=1,45 (1,48); F%=45,89 (45,97); N%=2,57 (2,60); S%=5,92 (5,97)

IR (cm^{-1})	$\nu_{\text{C-H}}=2990$ à 2810 ; $\nu_{\text{NO}_2}=1530$; $\delta_{\text{C-H}}=1425$; $\nu_{\text{SO}_2}=1370$, $\nu_{\text{C-F}}=1230$ à 1100
RMN ^1H (δppm)	$\text{H}_1=7,42$; $\text{H}_2+\text{H}_3=6,37$; $\text{CH}_2\text{NO}_2=4,85$ et $4,82$ (d.d.) $\text{CH}=4,39$ (q); $\text{CH}_2\text{SO}_2=3,79$ (d) ($J^3=6,8\text{Hz}$)
RMN ^{19}F (δppm)	$\text{CF}_{2\alpha}=-113,19$; $\text{CF}_{2\beta}=-120,65$; $\text{CF}_{2\gamma}=-122,16$ à $-123,15$; $\text{CF}_{2\delta}=-126,60$; $\text{CF}_3=-81,30$

Produit 10 M = 577

Analyse élémentaire : C%=33,23 (33,30); H%=2,15 (2,07); F%=42,75 (42,78); N%=2,39 (2,42); S%=5,49 (5,55)

IR (cm^{-1})	$\nu_{\text{C-H}}=3000$ à 2800 ; $\nu_{\text{C}=\text{C}_{\text{Ar}}}=1600$ et 1500 ; $\text{NO}_2=1530$; $\delta_{\text{C-H}}=1430$; $\nu_{\text{SO}_2}=1370$; $\nu_{\text{C-F}}=1230$ à 1100
RMN ^1H (δppm)	$\text{H}_A=7,12$; $\text{H}_B=6,93$ ($J_{\text{AB}}=9\text{Hz}$), $\text{OCH}_3=3,8$; $\text{CH}_2\text{NO}_2=4,85$ et $4,80$ (d.d.); $\text{CH}=4,22$ (q); $\text{CH}_2\text{SO}_2=3,8$ et $3,67$ (d.d.) ($J^3=6,8\text{Hz}$)
RMN ^{19}F (δppm)	$\text{CF}_{2\alpha}=-113,26$; $\text{CF}_{2\beta}=-120,65$; $\text{CF}_{2\gamma}=-122,25$ à $-123,20$; $\text{CF}_{2\delta}=-126,70$; $\text{CF}_3=-81,33$

Produit 11 M = 624

Analyse élémentaire : C%=32,59(32,71); H%=2,07(2,08); F%=39,73
39,56); S%=10,25(10,27)

IR (cm⁻¹) ν_{C-H} =2990 à 2920; $\nu_{C=O}$ =1725; δ_{C-H} =1430; ν_{SO_2}
1370

ν_{C-F} =1230 à 1100; $\nu_{C-H_{Ar}}$ =698

RMN ¹H (δppm) H₁=7,25; H₂+H₃=7,00; 2CH₃ester=3,72 et 3,76(s);
CH₂(en α du SO₂) + CH(en γ du SO₂)=4(m);
CH(en β du SO₂)=4,49(m)

RMN ¹⁹F (δppm) CF_{2α}=-113,75; CF_{2β}=-120,74; CF_{2γ}=-122,19 à
-123,19; CF_{2δ}=-126,65; CF₃=-81,31

Produit 12 M = 608

Analyse élémentaire : C%=33,77(33,58); H%=2,09(2,13); F%=40,12
(40,60); S%=5,30(5,27)

IR (cm⁻¹) ν_{C-H} =2990 à 2920; $\nu_{C=O}$ =1730; δ_{C-H} =1430;
 ν_{SO_2} =1370; ν_{C-F} =1230 à 1100

RMN ¹H (δppm) H₁=7,38; H₂+H₃=6,31; 2CH₃ester=3,71 et 3,77(s);
CH₂(αSO₂) + CH(γSO₂)=3,95(m); CH(βSO₂)=4,27(m)

RMN ¹⁹F (δppm) CF_{2α}=-113,75; CF_{2β}=-120,82; CF_{2γ}=-122,26 à
-123,19; CF_{2δ}=-126,65; CF₃=-81,24

Produit 13 M = 648

Analyse élémentaire : C%=37,21(37,06); H%=2,65(2,62); F%=37,98
(38,09); S%=4,89(4,94)

IR (cm⁻¹) ν_{C-H} =2990 à 2810; $\nu_{C=O}$ =1725; $\nu_{C=C_{Ar}}$ =1600 et
1500; δ_{C-H} =1430; ν_{SO_2} =1370; ν_{C-F} =1230 à 1100

RMN ¹H (δppm) H_A=7,16; H_B=6,94 (J_{AB}=9Hz), OCH₃=3,79(s);
2CH₃ester=3,62 et 3,74(s); CH₂-CH-CH=3,79(m)

RMN ¹⁹F (δppm) CF_{2α}=-113,90; CF_{2β}=-120,89; CF_{2γ}=-122,26 à
-123,27; CF_{2δ}=-126,65; CF₃=-81,31

Produit 14 M = 636

Analyse élémentaire : C%=36,01(35,87); H%=2,63(2,67); F%=38,76
(38,81); S%=5,02(5,04)

IR (cm^{-1}) $\nu_{\text{C-H}}=2950$; $\nu_{\text{C=O}}=1725$; $\delta_{\text{C-H}}=1430$; $\nu_{\text{SO}_2}=1370$;
 $\nu_{\text{C-F}}=1230$ à 1100

RMN ^1H (δppm) $\text{H}_1=7,38$; $\text{H}_2+\text{H}_3=6,32$; $2\text{CH}_3_{\text{ester}}=1,21$ et $1,26(\text{t})$
($\text{J}=7,5\text{Hz}$) $\nu_{\text{CH}_2_{\text{ester}}+\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}}=3,69$ à $4,43(\text{m})$

RMN ^{19}F (δppm) $\text{CF}_{2\alpha}=-113,82$; $\text{CF}_{2\beta}=-120,74$; $\text{CF}_{2\gamma}=-122,26$ à
 $-123,19$; $\text{CF}_{2\delta}=-126,65$; $\text{CF}_3=-81,31$

Produit 15 M = 676

Analyse élémentaire : C%=39,30(39,08); H%=3,16(3,10); F%=36,37
36,51); S%=4,71(4,74)

IR (cm^{-1}) $\nu_{\text{C-H}}=2950$ à 2890 ; $\nu_{\text{C=O}}=1720$; $\nu_{\text{C=C}}_{\text{Ar}}=1600$ et
 1500 ; $\delta_{\text{C-H}}=1430$; $\nu_{\text{SO}_2}=1360$; $\nu_{\text{C-F}}=1230$ à 1100

RMN ^1H (δppm) $\text{H}_A=7,15$; $\text{H}_B=6,90$; $\text{J}_{\text{AB}}=9\text{Hz}$; $\text{OCH}_3=3,79$; $2\text{CH}_3_{\text{ester}}=$
 $1,12$ et $1,24(\text{t})$ ($\text{J}=7,5\text{Hz}$) $\nu_{\text{CH}_2_{\text{ester}}+\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}}=$
 $3,70$ à $4,34(\text{m})$

RMN ^{19}F (δppm) $\text{CF}_{2\alpha}=-114,04$; $\text{CF}_{2\beta}=-120,82$; $\text{CF}_{2\gamma}=-122,26$ à
 $-123,27$; $\text{CF}_{2\delta}=-126,65$; $\text{CF}_3=-81,31$

Produit 16 M = 592

Analyse élémentaire : C%=34,30(34,48); H%=2,08(2,19); F%=41,85
(41,70); S%=10,83(10,83)

IR (cm^{-1}) $\nu_{\text{C-H}}=2970$ à 2920 ; $\nu_{\text{C=O}}=1725$; $\delta_{\text{C-H}}=1430$; $\nu_{\text{SO}_2}=$
 1370 ; $\nu_{\text{C-F}}=1230$ à 1100

RMN ^1H (δppm) $\text{H}_1=7,23$; $\text{H}_2+\text{H}_3=6,97$; $2\text{CH}_3_{\text{cétone}}=2,12$ et $2,23(\text{s})$;
 $\text{CH}_2\text{SO}_2=3,76(\text{m})$; $\text{CH}-\text{CH}=4,44(\text{m})$

RMN ^{19}F (δppm) $\text{CF}_{2\alpha}=-113,70$; $\text{CF}_{2\beta}=-120,60$; $\text{CF}_{2\gamma}=-122,11$ à
 $-123,05$; $\text{CF}_{2\delta}=-126,51$; $\text{CF}_3=-81,10$

Produit 17 M = 576

Analyse élémentaire : C%=35,57(35,44); H%=2,24(2,25); F%=42,94
(42,85); S%=5,47(5,56)

IR (cm^{-1}) $\nu_{\text{C-H}}=2930$; $\nu_{\text{C=O}}=1690$; $\nu_{\text{SO}_2}=1370$; $\nu_{\text{C-F}}=1230$ à
1100

RMN ^1H (δppm) $\text{H}_1=7,39$; $\text{H}_2+\text{H}_3=6,30$; $2\text{CH}_3\text{cétone}=2,09$ et $2,23(\text{s})$;
 $\text{CH}_2\text{SO}_2=3,72(\text{m})$; $\text{CH-CH}=4,32(\text{m})$

RMN ^{19}F (δppm) $\text{CF}_{2\alpha}=-113,8$; $\text{CF}_{2\beta}=-120,74$; $\text{CF}_{2\gamma}=-122,83$ à $-123,33$;
 $\text{CF}_{2\delta}=-126,65$; $\text{CF}_3=-81,24$

Produit 18 M = 616

Analyse élémentaire : C%=38,83(38,99); H%=2,77(2,75); F%=40,21
(40,07); S%=5,16(5,20)

IR (cm^{-1}) $\nu_{\text{C-H}}=2970$ à 2800 ; $\nu_{\text{C=O}}=1690$; $\nu_{\text{C=C}_{\text{Ar}}}=1600$ et 1495 ;
 $\nu_{\text{SO}_2}=1355$; $\nu_{\text{C-F}}=1230$ à 1100

RMN ^1H (δppm) $\text{H}_A=7,15$; $\text{H}_B=6,94$ ($J_{\text{AB}}=9\text{Hz}$), $\text{OCH}_3=3,78(\text{s})$;
 $2\text{CH}_3\text{cétone}=1,97$ et $2,21(\text{s})$; $\text{CH}_2\text{SO}_2=3,67(\text{m})$;
 $\text{CH-CH}=4,26(\text{m})$

RMN ^{19}F (δppm) $\text{CF}_{2\alpha}=-113,9$; $\text{CF}_{2\beta}=-120,74$; $\text{CF}_{2\gamma}=-122,19$ à $-123,23$;
 $\text{CF}_{2\delta}=-126,65$; $\text{CF}_3=-81,31$

Produit 19 M = 622

Analyse élémentaire : C%=34,63(34,75); H%=2,37(2,41); F%=39,72
(39,68); S%=10,21(10,30)

IR (cm^{-1}) $\nu_{\text{C-H}}=2950$ à 2840 ; $\nu_{\text{C=O}}=1700$; $\nu_{\text{SO}_2}=1360$; $\nu_{\text{C-F}}=1230$
à 1100

RMN ^1H (δppm) 2 formes erythro et thréo : $\text{H}_1=7,31$; $\text{H}_2+\text{H}_3=7,01$;
 $\text{CH}_3\text{cétone}=2,20$ et $2,25(\text{s})$; $\text{CH}_3\text{ester}=1,19$ et $1,25$
(t) ($J=7,5\text{Hz}$), $\text{CH}_2\text{ester}+\text{CH}_2\text{-CH-CH}=3,85$ à $4,70(\text{m})$

RMN ^{19}F (δppm) $\text{CF}_{2\alpha}=-113,97$; $\text{CF}_{2\beta}=-120,75$; $\text{CF}_{2\gamma}=-122,32$ à
 $-123,31$; $\text{CF}_{2\delta}=-81,30$

Produit 20 M = 646

Analyse élémentaire : C%=39,05 (39,04), H%=2,88 (2,94); F%=38,26 (38,21); S%=4,90 (4,96)

IR (cm^{-1}) $\nu_{\text{C-H}}$ =2950 à 2800; $\nu_{\text{C=O}}$ =1700; $\nu_{\text{C=C}_{\text{Ar}}}$ =1600 et 1500;
 $\delta_{\text{C-H}}$ =1430; ν_{SO_2} =1360; $\nu_{\text{C-F}}$ =1230 à 1100

RMN ^1H (δ ppm) 2 formes érythro et thréo : H_A =7,14; H_B =6,88;
 J_{AB} =9Hz; OCH_3 =3,79; CH_3 cétone=2,08 et 2,22 (s);
 CH_3 ester=1,10 et 1,26 (t) (J =7,5Hz), CH_2 ester⁺
 CH_2 -CH-CH = 3,83 à 4,33 (m)

RMN ^{19}F (δ ppm) $\text{CF}_{2\alpha}$ =-114,04; $\text{CF}_{2\beta}$ =-120,79; $\text{CF}_{2\gamma}$ =-122,19 à
-123,25; $\text{CF}_{2\delta}$ =-126,63; CF_3 =-81,33

Produit 21 M = 605

Analyse élémentaire : C%=33,69 (33,74); H%=1,98 (1,98); F%=40,84 (40,80); N%=2,27 (2,31); S%=10,53 (10,59)

IR (cm^{-1}) $\nu_{\text{C-H}}$ =2950 à 2010; $\nu_{\text{C=O}}$ =1730; ν_{SO_2} =1370; $\nu_{\text{C-F}}$ =
1230 à 1100; $\nu_{\text{C-H}_{\text{Ar}}}$ =697

RMN ^1H (δ ppm) 2 formes erythro et thréo : H_1 =7,29; H_2+H_3 =7,07;
 CH_3 ester=1,21 (t) (J =7,5Hz), CH_2 ester⁺ CH_2 -CH-CH=
3,70 à 4,65 (m)

RMN ^{19}F (δ ppm) $\text{CF}_{2\alpha}$ =-112,74; $\text{CF}_{2\beta}$ =-120,53; $\text{CF}_{2\gamma}$ =-121,97 à 123,01;
 $\text{CF}_{2\delta}$ =-126,37; CF_3 =-81,10

Produit 22 M = 589

Analyse élémentaire : C%=34,62 (34,66); H%=1,97 (2,03); F%=41,97 (41,91); N%=2,41 (2,37); S%=5,51 (5,44)

IR (cm^{-1}) $\nu_{\text{C-H}}$ =2950; $\nu_{\text{C=O}}$ =1730; $\delta_{\text{C-H}}$ =1430; ν_{SO_2} =1370;
 $\nu_{\text{C-F}}$ =1230 à 1100

RMN ^1H (δ ppm) 2 formes érythro et thréo : $\text{H}_1=7,45$; $\text{H}_2+\text{H}_3=6,40$;
 $\text{CH}_3\text{ester}=1,27$ et $1,31$ (t) ($\text{J}=7,5\text{Hz}$), $\text{CH}_2\text{ester}^+$
 $\text{CH}_2\text{-CH-CH} = 3,77$ à $4,45$ (m)

RMN ^{19}F (δ ppm) $\text{CF}_{2\alpha}=-113,03$; $\text{CF}_{2\beta}=-120,67$; $\text{CF}_{2\gamma}=-122,19$ à
 $-123,19$; $\text{CF}_{2\delta}=-126,65$; $\text{CF}_3=-81,31$

Produit 23 M = 629

Analyse élémentaire : C%=38,25 (38,18); H%=2,51 (2,54); F%=39,28
 (39,24); N%=2,16 (2,22); S%=5,10 (5,09)

IR (cm^{-1}) $\nu_{\text{C-H}}=2910$ à 2810 ; $\nu_{\text{C=O}}=1725$; $\nu_{\text{C=C}_{\text{Ar}}}=1600$ et
 1495 ; $\delta_{\text{C-H}}=1430$; $\nu_{\text{SO}_2}=1360$; $\nu_{\text{C-F}}=1230$ à 1100

RMN ^1H (δ ppm) 2 formes érythro et thréo : $\text{H}_A=6,89$; $\text{H}_B=6,63$;
 $\text{J}_{AB}=9\text{Hz}$; $\text{OCH}_3=3,80$; $\text{CH}_3\text{ester}=1,15$ et $1,27$ (t)
 ($\text{J}=7,5\text{Hz}$), $\text{CH}_2\text{ester}^++\text{CH}_2\text{-CH-CH}=3,90$ à $4,36$ (m)

RMN ^{19}F (δ ppm) $\text{CF}_{2\alpha}=-113,10$; $\text{CF}_{2\beta}=-120,67$; $\text{CF}_{2\gamma}=-122,19$ à
 $-123,19$; $\text{CF}_{2\delta}=-126,65$; $\text{CF}_3=-81,38$

BIBLIOGRAPHIE

- 1 I. L. KNUNYANTS, I. N. ROSHKOV, A. M. ALEKSANDROV, L. M. YAGUPOL'SKII, Zhr., Obshch. Khim., 37 (1967) 1277
- 2 L. M. YAGUPOL'SKII, A. M. ALEKSANDROV, Khim. Str. Svoistva, Reaktiv-nest Org. Soedin (1969) 27 ; C.A., 72, 100211Z (1970)
- 3 R. A. MITSCH, R. J. KOSHAR, U.S. Patent, 3578718 (1970) ; C.A., 75, 36961b (1971)
- 4 J. B. HENDRICKSON, A. GIGA and J. WAREING, J. Am. Chem. Soc., 96 (1974) 7
- 5 A. HAAS, V. POPOV, J. Fluorine Chem., 20 (1982) 99
- 6 R. SODOYER, E. ABAD, E. ROUVIER et A. CAMBON, J. Fluorine Chem., (à paraître)
- 7 R. SODOYER, E. ROUVIER, R. PASTOR et A. CAMBON, J. Fluorine Chem. (à paraître)
- 8 A. CAMBON, S. DIENG, Brevet Français N°81.22054.