

Les alcènes de ce type sont intéressants à plus d'un titre: d'une part, il est malaisé de placer stéréospécifiquement un fluor en position vinylique sur un F-alkyl éthène substitué, d'autre part ces alcènes peuvent être utilisés comme excellents copolymères de fluorooléfines [4]. Il est possible d'envisager la formation parallèle de 2 et 3 par deux modes d'attaque différents des lithiens: -2 résulte d'une substitution de l'hydrogène acétylénique par Li; -3 aurait comme précurseur le produit d'addition du n-BuLi sur la triple liaison. Bien que ce phénomène soit peu courant en chimie hydrocarbonée [5], nous espérons contrôler sélectivement la réaction soit vers le produit 2, soit vers le produit 3.

Identification (exemple sur 3c): La masse moléculaire déterminée en spectrométrie de masse jointe à l'analyse élémentaire* conduit à la formule brute $C_{14}F_{16}H_{12}$. Le centre d'insaturation est une double liaison substituée par un atome de fluor (en IR, vibration intense à 1720cm^{-1} [6]). Le défaut de fluor par rapport à 1c est révélé par la RMN du ^{19}F : le fluor vinylique (int.rel.1) résonne à $-133,1\text{ppm}$ (référence CCl_3F). La RMN ^1H indique 12 hydrogènes répartis en une chaîne n-pentyle (intégration 11; un seul méthyle) et un proton éthylénique (int.rel.1). Ce proton résonne à $5,6\text{ppm}$ sous forme de doublet ($^3\text{J}_{\text{H-F}}=34\text{Hz}$) de triplet ($^3\text{J}_{\text{F-F}}=7,8\text{Hz}$). La valeur de la constante de couplage du doublet ($\text{J}=34\text{Hz}$) indique une configuration trans pour HF [7]. L'ensemble de tous ces éléments confirme la structure et la stéréochimie attribuée à 3.

* 3c: $M^+=484$; C% 34,92(cal.34,71); F% 62,89(cal.62,81);
H% 2,41(cal.2,48).

REFERENCES

- 1 J.FROISSARD, J.GREINER, R.PASTOR et A.CAMBON, J.Fluorine Chem., 17, 249 (1981).
- 2 La nomenclature utilisée est celle préconisée par J.A. YOUNG, J.Chem.Doc., 14, 98 (1974) et J.Fluorine Chem., 6, 571 (1975).
- 3 Pour l'identification et la caractérisation de 2a-c voir réf. 1.
- 4 S.SMITH dans "Preparation, Properties and Industrial Applications of Organofluorine Compounds" R.E. BANKS (ed. Ellis HORWOOD, Chichester 1982.
J.E.FEARN dans "Fluoropolymers", tome 25, ed.L.A.WALL, Wiley Sciences 1972.
- 5 J.F.NORMANT, A.ALEXAKIS, Synthesis 841 (1981).
- 6 L.J.BELLAMY "The IR Spectra of Complex Molecules", Vol.1, 3^é édition, CHAPMAN and Hall, London 1975.
- 7 L'analyse de la littérature pour J HF confirme les fourchettes (en Hz) suivantes : $72 < J_{gem} < 90$; $12 < J_{trans} < 52$; $3 < J_{cis} < 20$; a) A.DEMIEL, J.Org.Chem., 27, 3500 (1962).
b) V.S.WATTS, J.H.GOLDSTEIN, J.Chem.Phys., 42, 228 (1965).
c) A.E.PEDLER, R.C.SMITH, J.C.TATLOW, J.Fluorine Chem., 1, 337 (1971). d) L.M.JACKMAN, S.STERNHELL "Applications of NMR in Organic Chemistry", Pergamon Press, Braunschweig, 1969.