

Received: April 15, 1986; accepted: August 5, 1986

SYNTHESES DE CETONES A CHAINE F-ALKYLEE.

Patrice MOREAU*, Naïma NAJI et Auguste COMMEYRAS.

Laboratoire de Chimie Organique, U.A. CNRS N°1097, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place E. Bataillon, 34060 Montpellier Cedex, (France)

SUMMARY

Hemifluorinated ketones $R-CO-R_F$, in which an F-alkyl chain (C_8F_{17} or C_6F_{13}) is directly bound to the carbonyl group, were prepared from F-alkyl Grignard reagents. The reaction of acyl anhydrides $(RCO)_2O$ upon these organometallic derivatives constitutes a particularly competitive route to these ketones, compared to that of the corresponding acyl chlorides. The methyl (F-alkyl) ketones were also obtained by the mercuric sulfate catalyzed hydration of (F-alkyl) alkynes $R_F-C\equiv C-H$.

We also prepared a number of ketones $R-CO(CH_2)_nR_F$, in which one or two methylene groups separate the R_F chain from the carbonyl, and various types of α - β unsaturated polyfluorinated ketones, which are different by the positions of respectively the double bond and the carbonyl group versus the F-alkyl group, for example $R_F-CO-CH=CH-CH_3$ and $R_F-CH=CH-CO-CH_3$.

The present paper deals with the description of the various routes used in the synthesis of these polyfluorinated ketones, some of them constitute a hitherto unknown class of carbonyl compounds.

RESUME

Diverses cétones hémifluorées $R-CO-R_F$, dans lesquelles un groupement F-alkyle, C_8F_{17} ou C_6F_{13} , est directement lié au carbone du groupement carbonyle, ont été préparées à partir des organomagnésiens F-alkylés. L'action des anhydrides d'acides $(RCO)_2O$ sur ces organométalliques constitue une voie d'accès à ces cétones particulièrement compétitive, comparativement à celle des chlorures d'acyle correspondants. Les méthyl(F-alkyl)cétones CH_3-CO-R_F sont également obtenues par hydratation, catalysée par le sulfate mercurique, des (F-alkyl) alcynes.

Nous avons également préparé un certain nombre de cétones du type $R-CO(CH_2)_nR_F$ dans lesquelles un ou deux groupements méthylènes séparent la chaîne R_F du carbonyle, et divers types de cétones α - β insaturées polyfluorées qui se différencient par les positions respectives de la double liaison et du groupement carbonyle par rapport à la chaîne F-alkyle, par exemple $R_F-CO-CH=CH-CH_3$ et $R_F-CH=CH-CO-CH_3$.

Le présent mémoire est consacré à la description des différentes voies de synthèses de ces cétones polyfluorées, dont certaines constituent une classe nouvelle de composés carbonylés.

INTRODUCTION

Les cétones hémifluorées $R-CO-R_F$, où R est un groupement simple alkyle ou aryle et R_F un groupement F-alkyle C_nF_{2n+1} (essentiellement $n=1$ à 3) ou F-aryle C_6F_5 , ont été décrites dès les années 1950. Une réaction de Friedel-Crafts d'hydrocarbures aromatiques par les chlorures de F-acyle [1] ou encore une acylation de Claisen de nitriles [2], cétones [3] ou esters [4] par les esters d'acides F-alkyl-carboxyliques constituent des exemples ponctuels de préparation de ces cétones, qui n'ont pas été reproduits par la suite. Par contre, malgré les rendements souvent faibles auxquels elle donne lieu et la formation quasi-constante de produits secondaires, la voie organométallique a été, d'une façon générale, l'une des voies les plus utilisées pour atteindre ce type de cétones. Les réactions des organométalliques hydrocarbonés (magnésiens, lithiens et même cadmiens) sur des acides F-alkylcarboxyliques et dérivés [5 à 7] ou inversement celles d'organométalliques F-alkylés (magnésiens, lithiens, zinciques) sur les esters ou chlorures d'acides [8 à 14] ont été alors, en effet, simultanément étudiées.

Quelques-unes de ces réactions ont été reprises plus récemment pour la préparation de cétones R_F-CO-R , dans lesquelles R_F est constitué par un groupement F-alkyle à chaîne longue. C'est le cas, plus particulièrement de la réaction du phényllithium sur divers esters d'acides F-alkyl carboxyliques R_FCO_2R [15], dans laquelle les phényl(F-alkyl) cétones sont obtenues, simultanément avec les alcools d'addition et de réduction correspondants, avec des rendements très variables en fonction des conditions expérimentales. L'action des magnésiens [16] ou encore d'organocuvieux générés *in situ* [17] sur les dérivés d'acides F-alkyl-carboxyliques a été également réexaminée.

Malgré le regain d'intérêt qui s'est manifesté récemment, soit au niveau de la synthèse de ces cétones hémifluorées [18], soit au niveau de l'étude des mécanismes d'action des organométalliques F-alkylés [15,19,20], les analogues à chaîne R_F longue n'ont fait l'objet, jusqu'à ce jour, que de très peu d'études au plan de leur réactivité [21].

Les propriétés des cétones hémifluorées $R-CO-R_F$ ($R_F=CF_3$, C_3F_7 , $R=CH_3$) [22] se situent entre celles des cétones hydrocarbonées $R-CO-R'$ et celles des analogues totalement fluorées $R_F-CO-R'_F$ dont l'hexafluoroacétone constitue l'élément le plus représentatif et le plus étudié [23,24], mais pour lesquelles les homologues supérieurs n'ont pas fait l'objet d'études intensives, du fait de leur difficulté d'accès [10,25 à 30].

La présence d'un groupement F-alkyle R_F à chaîne longue dans des composés carbonylés du type $R-CO-R_F$ peut conduire à des différences potentielles, tant au niveau des propriétés physiques (solubilité, hydrophobie...) que des propriétés chimiques (hydratation, action vis-à-vis des nucléophiles,...) de telles molécules, ainsi que le montrent quelques exemples dans le cas de la méthyl-trifluorométhylcétone $CH_3-CO-CF_3$ (2,4,22,31 à 34).

Ces considérations nous ont conduits à envisager la mise au point de synthèses de telles cétones hémifluorées $R-CO-R_F$ à chaîne R_F longue ($R_F=C_nF_{2n+1}$, $n=4,6,8$), afin de pouvoir développer l'étude de leur réactivité.

Le présent mémoire est consacré à la description des diverses méthodes de préparation de ces cétones, ainsi que de leurs caractéristiques spectrales. Les mécanismes des réactions mises en jeu sont également discutés.

RESULTATS ET DISCUSSION

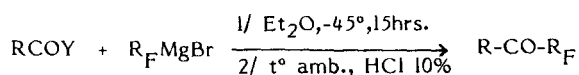
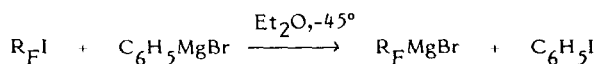
Alkyl (F-alkyl) cétones R_H-CO-R_F .

a-Synthèses à partir des organomagnésiens F-alkylés

L'intérêt que nous portons au laboratoire depuis plusieurs années à la stabilité et à la réactivité des magnésiens F-alkylés à chaîne longue [20,35], nous a amenés à considérer, en premier lieu, l'utilisation de ces organométalliques comme intermédiaires dans la synthèse des cétones hémifluorées.

En dépit des résultats décevants obtenus à partir des analogues à chaîne courte (principalement CF_3), nous avons étudié l'action des magnésiens F-alkylés $R_F-Mg-Br$ ($R_F=C_6F_{13}$, C_8F_{17}) sur un certain nombre de chlorures et anhydrides d'acides carboxyliques.

Compte-tenu des conditions de formation du magnésien R_F-MgBr à partir d'une réaction d'échange halogène-métal à basse température [35], les réactions sont effectuées, dans tous les cas, par addition, en quantité stoechiométrique, de l'halogénure ou de l'anhydride sur le Grignard :



Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU 1

Réactions des bromures de F-allyl magnésium sur les halogénures et anhydrides d'acides carboxyliques



| R | R _F | Cétone R - CO - R _F | Rdt. en cétone % | |
|-----------------------------------|--------------------------------|--|------------------|----------|
| | | | Y = Cl | Y = OCOR |
| CH ₃ | C ₆ F ₁₃ | CH ₃ -CO-C ₆ F ₁₃ | 40 | 65 |
| C ₂ H ₅ | " | C ₂ H ₅ -CO-C ₆ F ₁₃ | 40 | 64 |
| CH ₃ | C ₈ F ₁₇ | CH ₃ -CO-C ₈ F ₁₇ | 35 | 65 |
| C ₂ H ₅ | " | C ₂ H ₅ -CO-C ₈ F ₁₇ | 38 | 75 |
| CH(CH ₃) ₂ | " | (CH ₃) ₂ CH-CO-C ₈ F ₁₇ | 35 | 68 |
| CH=CH-CH ₃ | " | CH ₃ -CH=CH-CO-C ₈ F ₁₇ | - | 70 |
| C ₆ H ₅ | C ₆ F ₁₃ | C ₆ H ₅ -CO-C ₆ F ₁₃ | - | 70 |
| " | C ₈ F ₁₇ | C ₆ H ₅ -CO-C ₈ F ₁₇ | - | 65 |

Ces résultats sont assez surprenants dans la mesure où la nature du réactif influence considérablement le rendement en cétone hémifluorée. Ainsi, les anhydrides d'acides, même encombrés (par exemple $R=CH(CH_3)_2$) conduisent à de bons rendements, alors que les chlorures correspondants ne permettent d'obtenir que des rendements moyens, jamais supérieurs à 40%. Une telle limitation a déjà été observée au niveau de l'iodure de F-propylmagnésium et du lithien correspondant dont l'action sur les chlorures d'acides n'a permis d'isoler les cétones $R-CO-C_3F_7$ qu'avec des rendements inférieurs à 20% [10] ; dans ce cas, l'action des anhydrides n'a pas été étudiée. Par ailleurs, il est remarquable de constater que nous n'observons, à aucun moment, la formation, soit d'alcool secondaire pouvant provenir de la réduction de cette cétone, soit d'alcool tertiaire susceptible de résulter de l'action d'un excès de R_FMgBr sur la cétone formée.

Ce dernier résultat s'explique par le fait que les cétones hémifluorées, du fait du renforcement des propriétés électrophiles du groupement carbonyle par l'effet électroattracteur de la chaîne R_F , réagissent beaucoup plus difficilement et plus lentement qu'une cétone non substituée sur un éventuel excès de Grignard F-alkylé présentant lui-même un certain caractère électrophile [35].

En série hydrocarbonée, la réaction des acides carboxyliques et de leurs dérivés avec les réactifs de Grignard représente, en principe, une des méthodes les plus logiques d'accès aux cétones ; elle reste néanmoins d'un intérêt très limité, du fait, précisément, de la formation simultanée d'alcools secondaires et (ou) tertiaires [36]. Une addition inverse des réactifs ou l'utilisation de très basses températures peuvent toutefois, dans certains cas, minimiser le pourcentage de produits secondaires dans la réaction [37,38,39]. Par ailleurs, une catalyse par les halogénures métalliques, $FeCl_3$ [40,41], $CuCl$ [42 à 46] ou CuI [47] peut s'avérer efficace dans la réaction des chlorures d'acides pour améliorer les rendements en cétones.

Nous avons donc repris, plus précisément, l'étude de la réaction du chlorure de propionyle sur le bromure de F-octylmagnésium, en présence de ces halogénures métalliques à différentes concentrations. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau II.

TABLEAU II

Influence des halogénures métalliques sur le rendement en éthyl(F-octyl)cétone $C_2H_5-CO-C_8F_{17}$ (4) dans la réaction $C_2H_5COCl + C_8F_{17}MgBr$.

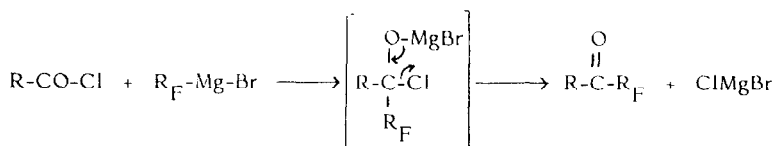
| Halogénure | Pourcentage utilisé par rapport à $RCOCl$ | Rendement en cétone |
|-------------------|--|------------------------|
| CuCl | 0 | 40 |
| | 5 | 46 |
| | 10 | 38 |
| | 50 | 15 |
| CuI | 0 | 40 |
| | 5 | 31 |
| | 10 | 41 |
| FeCl ₃ | 0 | 40 |
| | 5 | 40 |
| | 10 | 35 |

Il apparaît, à la lumière de ces résultats, que ces sels ne jouent pas un rôle significatif de catalyseur dans une telle réaction, puisqu'ils ne permettent pas d'améliorer les rendements en cétone, contrairement à ce que l'on pourrait attendre.

Nous noterons par ailleurs que l'utilisation d'un excès de chlorure d'acide (en présence ou en l'absence de catalyseurs) par rapport au magnésien ne permet pas d'améliorer le rendement en cétone.

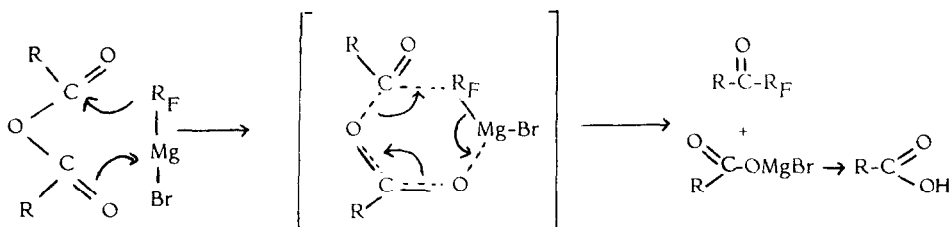
Des résultats significatifs obtenus au cours de réactions de chlorures d'acides sur des magnésiens hydrocarbonés en présence d'halogénures métalliques ont pu être interprétés par l'intervention d'un mécanisme radicalaire initié par les ions métalliques [42] ou encore par une complexation du chlorure d'acide par l'halogénure métallique favorisant un état de transition cyclique [40,43]. Un cuprate mixte du type $[RCu.MgXX']$ pourrait être également un intermédiaire possible, réagissant sous forme ionique $[RCuX][MgX']^+$ [44] ou initiant un mécanisme radicalaire par décomposition [45].

L'absence évidente d'une quelconque catalyse dans le cas des magnésiens F-alkylés $R_F\text{-Mg-X}$ nous conduit à éliminer ces différentes possibilités et à conclure à une réaction classique d'addition-élimination entre le chlorure d'acide et le Grignard :



Le magnésien F-alkylé ne subit donc pas, en particulier, de rupture homolytique, ce qui confirme les résultats déjà observés au cours de la décomposition thermique de cet organométallique [35].

Les anhydrides d'acides réagissent selon un processus identique qui conduit, dans ce cas, à un intermédiaire cyclique à six chaînons, stabilisé par les deux sites réactionnels de la fonction anhydride :



Un tel intermédiaire conduit aisément à la cétone hémifluorée et à la formation d'un équivalent d'acide carboxylique ; la mise en évidence et l'isolement de cet acide, dans tous les cas, et en particulier dans le cas de l'anhydride benzoïque (voir partie expérimentale), confirment un tel processus cyclique.

b-Préparation de méthyl(F-alkyl)cétones par hydratation de (F-alkyl)alcynes $R_F\text{-C}\equiv\text{C-H}$.

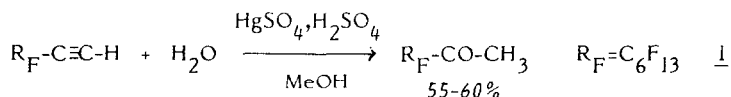
L'hydratation des alcynes $R\text{-C}\equiv\text{C-H}$, catalysée généralement par le sulfate mercurique, constitue une voie d'accès aux méthylcétones $R\text{-CO-CH}_3$ utilisée dans un certain nombre de cas en série hydrocarbonée [50]. Dans le cas

* Pour cette raison, et compte-tenu des bons résultats obtenus à partir des anhydrides nous n'avons pas développé cette étude. Nous n'avons pas, en particulier, effectué de réactions en présence de catalyseurs à base de Nickel, tels que $\text{Ni}(\text{dppf})\text{Cl}_2$, ou en présence de tris-acétylacétonate) de fer, catalyseurs récemment utilisés dans la synthèse de cétones à partir de chlorures d'acides [48,49].

du trifluoropropyne $\text{CF}_3\text{-C}\equiv\text{C-H}$ [51,52], cette réaction a conduit à l'obtention d'un mélange de trifluoroacétone $\text{CF}_3\text{-CO-CH}_3$ et de trifluoro-3,3,3 propionaldéhyde $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CHO}$ dans la proportion de 2/1.

L'accès désormais aisé [53] aux (F-alkyl) alcyne $\text{R}_F\text{-C}\equiv\text{C-H}$ nous a conduits à développer leur réactivité [54,55], et, entre autres, leur hydratation.

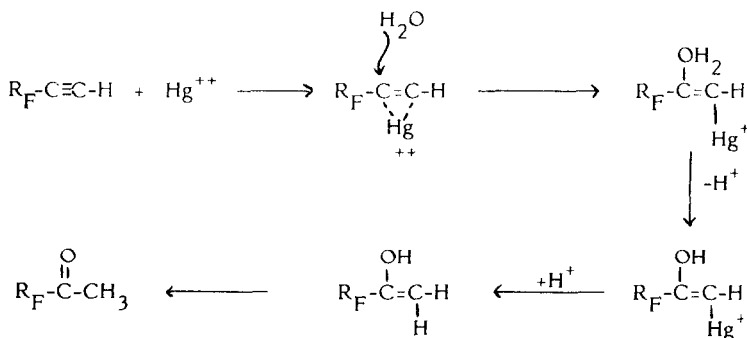
Une telle réaction, catalysée par le sulfate mercurique en présence d'acide sulfurique, conduit à l'obtention exclusive des méthyl(F-alkyl) cétones correspondantes :



aucune trace de l'aldéhyde résultant d'une addition inverse n'a pu être détectée dans cette réaction.

La formation exclusive de la méthyl (F-alkyl)cétone pourrait s'interpréter par le passage par un acétylure mercurique intermédiaire mixte du type $\text{R}_F\text{-C}\equiv\text{C-Hg(HSO}_4)$ ou symétrique $(\text{R}_F\text{-C}\equiv\text{C})_2\text{Hg}$, dans lequel l'atome de mercure directement lié au carbone acétylénique facilite l'addition sur la triple liaison dans le sens voulu. Le changement de couleur observé pendant la réaction, du jaune, caractéristique d'un complexe bis-(acétylène)-mercure [56], au gris, d'une part, et le fait que l'acétylure symétrique $(\text{R}_F\text{-C}\equiv\text{C})_2\text{Hg}$ peut être isolé par action directe de sels mercuriques sur l'alcyne $\text{R}_F\text{-C}\equiv\text{C-H}$ [57], d'autre part, pourraient être des éléments en faveur de cette hypothèse.

Néanmoins, on ne peut pas écarter la possibilité de la formation d'un ion mercurinium classique envisagé généralement dans de telles réactions, à partir duquel l'attaque de H_2O sur le carbone acétylénique le plus positif conduit, selon un processus de type $\text{S}_\text{N}2$, à la cétone mixte.



Il est cependant difficile de trancher pour l'une ou l'autre de ces hypothèses, dans la mesure où il n'a pas été possible d'isoler le complexe intermédiaire.

Malgré cela, un tel résultat confirme ceux précédemment obtenus relativement à la polarité de la triple liaison dans les acétyléniques F-alkylés $R_F-C\equiv C-H$ [54] ou $C_6F_5-C\equiv C-H$ [58].

Cétones polyfluorées $R-CO(CH_2)_n-R_F$

Les cétones hémifluorées $R-CO-R_F$, dans lesquelles la chaîne F-alkyle est directement liée au groupement carbonyle ont donc pu être préparées, avec des rendements généralement convenables, par des voies de synthèses usuelles.

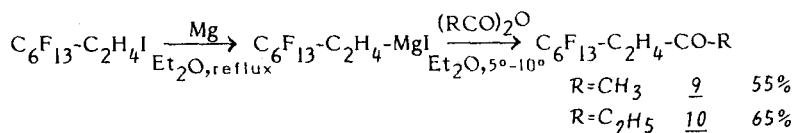
Il nous a semblé également intéressant de synthétiser des cétones polyfluorées du type $R-CO(CH_2)_n-R_F$, dans lesquelles la chaîne R_F serait séparée du groupement carbonyle par un ou plusieurs groupements méthylènes. Ces cétones peuvent s'apparenter à des cétones hydrocarbonées par l'effet d'écran des CH_2 et, par là, la comparaison des propriétés de ces divers types de cétones doit nous permettre d'étudier l'influence de la proximité du groupement F-alkyle sur la réactivité du groupement carbonyle.

Nous avons ainsi préparé respectivement les cétones polyfluorées $R-CO(CH_2)_2-R_F$ et $R-CO-CH_2-R_F$, ainsi que quelques analogues insaturés ; nous nous sommes limités dans ce cas précis à l'exemple où $R_F=C_6F_{13}$.

F-hexyl-1 butanone-3 et pentanone-3 (9 et 10)

Elles s'obtiennent aisément à partir du F-hexyl iodoéthane

$C_6F_{13}-CH_2-CH_2-I$ par action du magnésien correspondant sur respectivement l'anhydride acétique et l'anhydride propionique, dans des conditions standard.

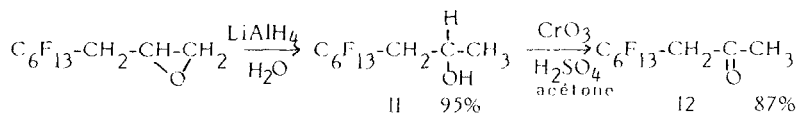


Nous n'avons pas, dans ce cas précis, cherché à optimiser les rendements.

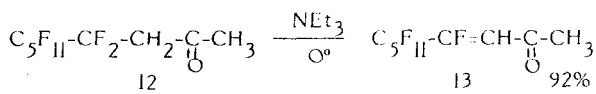
F-hexyl-1 propanone-2 (12)

La réduction par $LiAlH_4$ du F-hexyl-1 époxy-1,2 propane [59] conduit aisément à l'alcool secondaire correspondant, lequel, par oxydation chromique

à l'aide du réactif de Jones, permet d'obtenir la cétone avec un excellent rendement

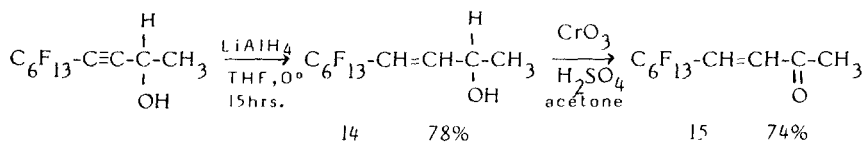


L'action de la triéthylamine à basse température [60,61], sur cette dernière conduit à une deshydrofluoration aisée pour donner la cétone insaturée correspondante :



F-hexyl-1 butène-2 one-3 (5)

Le *F*-hexyl-1 butyne-1 ol-3, obtenu au laboratoire par voie électrochimique [53], peut être réduit sélectivement par l'hydruure d'aluminium lithium, dans le THF à basse température, pour donner l'alcool α - β éthylénique secondaire. L'oxydation chromique par le réactif de Jones permet d'obtenir la cétone insaturée correspondante



. L'oxydation chromique de l'alcool acétylénique conduit, dans des conditions particulières et avec de faibles rendements, à la cétone acétylénique

$\text{C}_6\text{F}_{13}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_3$ (16); néanmoins, il faut noter que, dans la plupart des cas, l'oxydation de cet alcool donne lieu essentiellement à la formation de l'acide carboxylique $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CO}_2\text{H}$.

Remarques sur les données spectroscopiques des cétones polyfluorées obtenues

Les différentes cétones ainsi préparées ont été identifiées sans ambiguïté par leurs caractéristiques spectrales en RMN du proton et du fluor, en infra-rouge et en spectrométrie de masse (voir partie expérimentale).

Deux remarques peuvent être faites au niveau de ces données :

a/ En infra-rouge, il est intéressant de noter, dans le cas des cétones α - β insaturées, l'influence de la position du groupement *F*-alkyle par rapport

respectivement au groupement carbonyle et à la double liaison non seulement sur la fréquence d'absorption de ces liaisons, mais aussi sur l'intensité des bandes correspondantes. On voit, en particulier (tableau III) qu'une chaîne R_F directement liée à une double liaison conduit à un accroissement important de la fréquence d'absorption de celle-ci de l'ordre de 60 à 80 cm^{-1} (cétones (13) et (15)).

TABLEAU III

| Cétone | Structure | Ref. | $\nu_{C=O}$ cm^{-1} | $\nu_{C=C}$ cm^{-1} |
|-----------|---|---------------|------------------------------|------------------------------|
| | $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{R}'$ | [62] | 1685-1665 | 1620 |
| <u>7</u> | $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}_8\text{F}_{17}$ | ce travail | 1730 | 1630 |
| <u>15</u> | $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{F}_{13}$ | | 1715 | 1690 |
| <u>13</u> | $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CF}-\text{C}_6\text{F}_{13}$ | | 1730 | 1695 |
| | $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CF}=\text{CF}-\text{C}_8\text{F}_{17}$ | [20] | 1775 | 1720 |

b/ En spectrométrie de masse, si les fragmentations caractéristiques des chaînes F-alkylées ($\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$), ($\text{C}_n\text{F}_{2n-1}$) et (C_nF_{2n}) [63] sont généralement présentes dans tous les spectres obtenus, il n'est par contre pas possible de dégager une règle générale de fragmentation de ce type de cétones, aussi bien des cétones hémifluorées $\text{R}-\text{CO}-\text{R}_F$ que des cétones polyfluorées $\text{R}-\text{CO}(\text{CH}_2)_n-\text{R}_F$.

On notera toutefois, pour les cétones $\text{R}-\text{CO}-\text{R}_F$, la présence du pic correspondant au fragment $[\text{R}-\text{CO}-\text{CF}_2]$ résultant de la rupture du groupement F-alkyle en β du carbonyle ; les fragments $[\text{M} - \text{F}]$ et $[\text{M} - \text{CH}_3]$ dans le cas des méthylcétones sont également observés, bien que d'inégale intensité.

CONCLUSION

Nous avons pu préparer, au cours de ce travail, un certain nombre de cétones polyfluorées, susceptibles de présenter, du fait de leur structure, une réactivité et des propriétés particulières.

Les cétones hémifluorées $R-CO-R_F$, dans lesquelles un groupement F-alkyle C_6F_{13} ou C_8F_{17} est directement lié au carbone du groupement carbonyle, ont été obtenues à partir des organomagnésiens F-alkylés ; l'action des anhydrides d'acides sur ces magnésiens s'est révélée tout à fait intéressante, contrairement à celle des chlorures correspondants qui ne donnent lieu qu'à des rendements en cétones inférieurs à 50%. Les cétones polyfluorées $R-CO(CH_2)_n R_F$, dans lesquelles un ou deux groupements méthylènes séparent la chaîne R_F du carbonyle, ont été également préparées avec de bons rendements.

Par ailleurs, divers types de cétones $\alpha - \beta$ insaturées polyfluorées, dans lesquelles les positions respectives de la double liaison et du groupement carbonyle par rapport à la chaîne R_F sont différentes, ont été synthétisées. C'est ainsi que nous avons préparé respectivement les cétones $R_F-CO-CH=CH-CH_3$, $R_F-CH=CH-CO-CH_3$ et $R_F-CF=CH-CO-CH_3$.

La comparaison des propriétés de l'ensemble de ces composés carbonyles devrait pouvoir permettre de déterminer l'influence d'un groupement F-alkyle, non seulement sur la réactivité du groupement carbonyle, mais également sur celle de la double liaison dans le cas des cétones $\alpha - \beta$ insaturées. Des résultats partiels, qui vont dans ce sens, ont déjà été obtenus [64].

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN ont été obtenus sur un appareil VARIAN EM 360 (proton à 60 MHz, fluor à 56,4 MHz) ou VARIAN EM 390 (proton à 90 MHz, fluor à 84,7 MHz) ; les déplacements chimiques sont donnés positivement en ppm (proton vers les champs forts, fluor vers les champs faibles) à partir des références TMS et $CFCl_3$ respectivement ; les constantes de couplage sont données en Hz.

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectromètre Perkin Elmer 1420 (liquide pur, ou en solvant CCl_4) ; pour tous les composés obtenus, $\nu_{C-F} = 1100-1200 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_{C-H} = 2800-3100 \text{ cm}^{-1}$.

Les spectres de masse ont été obtenus au moyen d'un appareil JEOL JMS D100 (courant d'ionisation 100A, énergie d'ionisation 70eV) ; les fragments caractéristiques des chaînes perfluoroalkylées ($C_n F_{2n+1}$), ($C_n F_{2n-1}$), ($C_n F_{2n}$) sont présents dans tous les spectres.

La pureté des produits est vérifiée par chromatographie en phase vapeur à l'aide d'un appareil Girdel 3000 à ionisation de flamme équipée d'une colonne OV 210 (trifluoropropylsilicone), de longueur 10 pieds, de diamètre 1/8 de pouce.

Cétones hémifluorées

Processus général de préparation des cétones hémifluorées par voie magnésienne.

Dans un ballon tricol, préalablement séché, muni d'un réfrigérant, d'une agitation, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome à compensation, on introduit 0,1 mole de R_F-I ($C_6F_{13}I$ ou $C_8F_{17}I$) dans 400 ml d'éther anhydre. Le ballon étant maintenu sous azote sec à $-45^\circ C$, on ajoute goutte à goutte 120 ml d'une solution éthérée $\approx 1M$ de bromure de phénylmagnésium fraîchement préparée. Le mélange réactionnel est ensuite agité à $-45^\circ C$ pendant 5 heures, temps au bout duquel une solution de 0,12 mole du chlorure d'acide ou de l'anhydride d'acide dans 40 ml d'éther est ajoutée.

On laisse agiter à -45° pendant environ 15 heures, puis le ballon est ramené progressivement à température ambiante. Après agitation à cette température pendant 3 heures, une hydrolyse acide est effectuée par addition de 40 ml d'une solution aqueuse à 10% d'HCl.

La phase organique est extraite dans les conditions usuelles, puis séchée sur SO_4Na_2 , et le solvant évaporé par distillation à la pression atmosphérique. Le produit est isolé par distillation sous pression réduite.

Dans le cas des réactions des chlorures d'acides effectuées en présence d'halogénures métalliques, le catalyseur est introduit, en quantités telles qu'indiquées dans le tableau II, juste avant l'addition du chlorure d'acide.

Les caractéristiques essentielles des différentes cétones ainsi obtenues sont indiquées ci-après (pour les rendements, voir le tableau I).

Méthyl(F-hexyl)-cétone : $CH_3-CO-C_6F_{13}$ (1)

- . Eb_{760} : $90^\circ C$ liquide incolore
- . RMN^1H : 2,42 (s, 3H, CH_3)
- . $RMN^{19}F$: 81,5 (CF_3) ; 120,4 ($CF_2\alpha$) ; 122,7 ($CF_2\beta$) ; 122,7 ($CF_2\gamma$ δ) ; 122,4 ($CF_2\omega$)
- . IR : $\nu_{C=O} = 1760\text{ cm}^{-1}$
- . Masse : $M^+ = 362$.

Ethyl(F-hexyl)-cétone : $C_2H_5-CO-C_6F_{13}$ (2)

- . Eb_{20} : $70^\circ C$.
- . RMN^1H : 1,18 (t, 3H, CH_3) ; 2,78 (q, 2H, CH_2)

- . RMN ^{19}F : 81,5 (CF_3) ; 120,4 ($\text{CF}_2\alpha$) ; 121,8 ($\text{CF}_2\beta$) ; 122,8 ($\text{CF}_2\gamma\delta$) ; 126,5 ($\text{CF}_2\omega$)
- . IR : $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1760 \text{ cm}^{-1}$
- . Masse : $M^+ = 376$

Méthyl (F-octyl)-cétone : $\text{CH}_3\text{-CO-C}_8\text{F}_{17}$ (3)

- . Eb_{20} : 70°C
- . RMN ^1H : 2,45 (s, 3H, CH_3)
- . RMN ^{19}F : 81,5 (CF_3) ; 120,8 ($\text{CF}_2\alpha$) ; 122,1 ($\text{CF}_2\beta+\zeta$) ; 126,4 ($\text{CF}_2\omega$)
- . IR : $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1760 \text{ cm}^{-1}$
- . Masse : $M^+ = 462$.

Ethyl (F-octyl)-cétone : $\text{C}_2\text{H}_5\text{-CO-C}_8\text{F}_{17}$ (4)

- . Eb_{20} : 72°C
- . RMN ^1H : 1,17 (t, 3H, CH_3) ; 2,80 (q, 2H, CH_2)
- . RMN ^{19}F : 81,5 (CF_3) ; 120,5 ($\text{CF}_2\alpha$) ; 121,8 ($\text{CF}_2\beta$) ; 122,8 ($\text{CF}_2\gamma+\zeta$) ; 126,5 ($\text{CF}_2\omega$).
- . IR : $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1760 \text{ cm}^{-1}$
- . Masse : $M^+ = 476$.

Isopropyl(F-octyl)cétone $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CO-C}_8\text{F}_{17}$ (5)

- . Eb_{25} : 81°C liquide incolore
- . RMN ^1H : 1,22 (d, 6H, CH_3) ; $J_{\text{CH}_3\text{H}} = 7\text{Hz}$; 3,14 (q, 1H, H)
- . RMN ^{19}F : 81,5 (CF_3) ; 119,5 ($\text{CF}_2\alpha$) ; 122,0 ($\text{CF}_2\beta+\zeta$) ; 126,5 ($\text{CF}_2\omega$)
- . IR : $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1755 \text{ cm}^{-1}$
- . Masse : $M^+ = 490$.

Propenyl(F-octyl)cetone $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CO-C}_8\text{F}_{17}$ (6)

- . $\text{Eb}_{2,5}$: 79°C liquide incolore
- . RMN ^1H : 2,00 (dd, 3H, CH_3) ; $J_{\text{CH}_3\text{H}} = 7\text{Hz}$, $J_{\text{CH}_3\text{H}} = 2 \text{ Hz}$, multiplets centrés respectivement à 6,50 et 7,28 (2H, $\text{CH}=\text{CH}$)
- . RMN ^{19}F : 81,5 (CF_3) ; 121,2 et 122,2 ($\text{CF}_2\alpha+\zeta$) ; 126,5 ($\text{CF}_2\omega$)
- . IR : $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1720 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1630 \text{ cm}^{-1}$
- . Masse : $M^+ = 488$.

Phenyl(F-hexyl)-cétone $C_6H_5-CO-C_6F_{13}$ (7)

- . Eb₂₀ : 58°C
- . RMN ¹H : 7,25(m,5H,C₆H₅)
- . RMN ¹⁹F : 81,5 (CF₃) ; 113,1(CF₂α) ; 121,4 (CF₂β γ) ; 123,5 (CF₂δ) ; 126,8 (CF₂ω)
- . IR : ν_{C=O} = 1710 cm⁻¹
- . Masse : M⁺ = 424.

Phenyl(F-octyl)-cétone $C_6H_5-CO-C_8F_{17}$ (8)

- . Eb₂₀ : 65°C
- . RMN ¹H : 7,8(m,5H, C₆H₅)
- . RMN ¹⁹F : 81,5 (CF₃) ; 113,1 (CF₂α) ; 121,4 et 122,2, (CF₂β+γ) ; 126,45(CF₂ω)
- . IR : ν_{C=O} = 1710 cm⁻¹
- . Masse : M⁺ = 524.

Dans le cas des réactions avec l'anhydride benzoïque, il est nécessaire, afin d'éliminer l'acide benzoïque formé, d'effectuer une extraction en milieu basique (CO₃Na₂). Un tel traitement permet d'améliorer considérablement le rendement en phényl cétone.

Préparation de la méthyl(F-hexyl)cétone(1) par hydratation du F-octyne-1

Dans un ballon tricol équipé comme précédemment, on ajoute, à une suspension de 2,5 g (0,008 mole) de sulfate mercurique dans 50 ml de méthanol aqueux à 75% additionnée de 2 ml d'acide sulfurique et portée à 50°, 12 g (0,035 mole) de F-octyne-1 C₆F₁₃-C≡C-H [53]. Le mélange réactionnel est ensuite agité à 70° pendant 7 heures, temps au bout duquel la réaction est totalement terminée (réaction suivie par RMN du ¹⁹F au niveau du CF₂α). Le milieu réactionnel, jaune brillant au début, devient progressivement verdâtre, puis gris ; il est constitué de deux phases bien distinctes, qui sont séparées après refroidissement.

La phase organique, après filtration sur coton, est reprise par deux fois 50 ml d'éther anhydre et lavée à l'eau. Après évaporation du solvant par distillation à la pression atmosphérique, le produit brut est distillé.

On obtient ainsi 7,6 g (Rdt. = 60%) de méthyl (F-hexyl)cétone dont les caractéristiques sont tout à fait en accord avec celles de la cétone correspondante obtenue par voie magnésienne.

Cétones polyfluorées**F-hexyl-I butanone-3 et pentanone-3 (9) et (10)**

A 1,21 g (0,05 atome/g) de magnésium dans 5 ml d'éther anhydre, on ajoute goutte à goutte une solution de 23,7 g (0,05 mole) de F-hexyl iodoéthane $C_6F_{13}-C_2H_4-I$ dans 50 ml d'éther anhydre ; la réaction initiée par l'addition de quelques gouttes d'iodure pur démarre aussitôt. Le reflux de l'éther pendant l'addition est ensuite maintenu pendant 3 heures.

Après refroidissement, le magnésien fraîchement préparé est ajouté goutte à goutte à une solution de 0,05 mole d'anhydride acétique (5,1 g) ou d'anhydride propionique (6,5 g) dans 50 ml d'éther, refroidie à +5°. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 15 heures, puis hydrolysé par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 10%, puis extrait dans les conditions usuelles.

Après évaporation du solvant à la pression atmosphérique, le produit de la réaction est distillé.

F-hexyl-I butanone-3 $C_6F_{13}-CH_2-CH_2-CO-CH_3$ (9)

- . Eb_3 : 58°C liquide incolore Rdt. : 55%
- . RMN 1H : 2,18 (s, 3H, CH_3) ; 2,70 (m. compl., 4H, CH_2-CH_2)
- . RMN ^{19}F : 81,5 (CF_3) ; 114,5 (CF_2^α) ; 121,8 (CF_2^β) ; 123,5 ($CF_2^{\gamma+\delta}$) ; 126,5 (CF_2^ω)
- . IR : $\nu_{C=O} = 1725\text{ cm}^{-1}$
- . Masse : $M^+ = 390$.

F-hexyl-I pentanone-3 $C_6F_{13}-CH_2-CH_2-CO-CH_2-CH_3$ (10)

- . $Eb_{2,5}$: 72°C liquide incolore Rdt. = 65%.
- . RMN 1H : 1,08 (t, 3H, CH_3) ; 2,30 (mult. large, 6H, $CH_2-CH_2 + CH_2CH_3$)
- . RMN ^{19}F : 81,5 (CF_3) ; 114,7 (CF_2^α) ; 121,8 (CF_2^β) ; 123,5 ($CF_2^\gamma \delta$) ; 126,5 (CF_2^ω)
- . IR : $\nu_{C=O} = 1720\text{ cm}^{-1}$
- . Masse : $M^+ = 404$.

F-hexyl-1 propanone-2 $C_6F_{13}-CH_2-CO-CH_3$ (12)

a- F-hexyl-1 propanol-2 $C_6F_{13}-CH_2-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}-CH_3$ (11)

Dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, d'une agitation, et d'une ampoule à brome, on ajoute, à une suspension de 3,8 g (0,1 mole) de $LiAlH_4$ dans 200 ml d'éther anhydre une solution de 18,8 g (0,05 mole) de F-hexyl-1 époxy-1,2 propane dans 75 ml d'éther. L'addition est effectuée de façon à maintenir un léger reflux, qui est ensuite poursuivi pendant 10 hrs. Après refroidissement, l'excès d'hydrure est détruit par addition à 0°, de 30 ml d'une solution aqueuse à 10% d'HCl. Les deux phases limpides sont ensuite extraites de façon usuelle.

Après évaporation du solvant et distillation, on obtient 17,8 g de liquide incolore.

. $E_{b_{0,3}}$: 70°C Rdt. : 95%

. RMN 1H : 1,35(d,3H,CH₃ ; J_{CH_3H} =6Hz) ; 2,24(t,2H,CH₂ ; J_{HF} =34,8 Hz) ; 3,50-(s,1H,OH) ; 4,48(m,1H,H).

. RMN ^{19}F : 81,5(CF₃) ; 113,2(CF₂^α) ; 121,8(CF₂^β) ; 123,2 (CF₂^γ) ; 124,0 (CF₂^δ) ; 126,5 (CF₂^ω)

. IR : $\nu_{OH \text{ libre}}$ = 3600 cm^{-1}

. Masse : M^* = 378.

b-F-hexyl-1 propanone-2 (12)

A une solution de 18,9 g (0,05 mole) de l'alcool (11) dans 20 ml d'acétone anhydre maintenue à 0°C, on ajoute une solution de 5 g (0,05 mole) d'anhydride chromique dans 15 ml d'eau additionnée de 4,4 ml d'acide sulfurique concentrée. L'addition est effectuée de façon à ce que la température du milieu réactionnel ne dépasse pas +10°C. On laisse revenir à température ambiante, et on agite pendant trois heures.

Le milieu est ensuite traité par environ 30 ml d'eau, ce qui entraîne la séparation de deux phases ; la phase inférieure est essentiellement constituée du produit organique F-alkylé. Elle est reprise par de l'éther (2 fois 50 ml) et lavée deux fois à l'eau. Après évaporation du solvant, on obtient 15 g de cétone pure :

. $E_{b_{0,5}}$ = 41°C Rdt. = 87%

. RMN 1H : 2,20(s,3H,CH₃) ; 3,16(t,2H,CH₂) ; J_{HF} = 18,6 Hz

. RMN ^{19}F : 81,5(CF₃) ; 112,5 (CF₂^α; J_{FH} = 18 Hz) ; 122,5 (CF₂^β) ; 123,5 (CF₂^γ δ) ; 127,1 (CF₂^ω)

. IR : $\nu_{C=O}$ = 1760 cm^{-1}

. Masse : M^* = 376.

F-pentyl-1 fluoro-1 butène-1,2 one-3 $C_5F_{11}-CF=CH-COCH_3$ (13)

5,05 g (0,05 mole) de triéthylamine sont ajoutés, à 0°, à 18,8 g (0,05 mole) de cétone (12), et le mélange est agité à 0° pendant 1 heure, puis à température ambiante pendant trois heures.

Le traitement par H_2O s'effectue comme ci-dessus, ce qui permet d'obtenir, après extraction de la phase inférieure et distillation du produit brut 16,8 g de liquide jaune :

. Eb_{1,5} = 40°C Rdt. = 92%

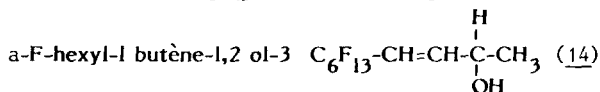
. RMN 1H : 2,46(d,3H,CH₃ ; $J_{HH} = 40$ Hz) ; 6,14(d,1H,H ; $J_{FH} = 36$ Hz)

. RMN ^{19}F : 81,5(CF₃) ; 112,2 (CF= , $J_{FH} = 36,5$ Hz) ; 119,5 (CF₂α) ; 123,7(CF₂β γ) 127,0 (CF₂ω)

. IR : $\nu_{C=O} = 1730$ cm⁻¹ $\nu_{C=C} = 1695$ cm⁻¹

. Masse : $M^+ = 356$.

F-hexyl-1 butène-1,2 one-3 $C_6F_{13}-CH=CH-CO-CH_3$ (15)



Dans un ballon tricol équipé de façon usuelle, on ajoute, à une suspension de 3,08g (0,08 mole) de $LiAlH_4$ dans 150 ml de tétrahydrofurane sec, maintenue entre 0° et 5°, une solution de 15,52 g (0,04 mole) de F-hexyl-1 butyne-1-ol-3 $C_6F_{13}-C \equiv C-(H)(OH)CH_3$ [53]. L'addition est effectuée de telle façon que la température du milieu réactionnel se maintienne au voisinage de +10°C (une trop forte élévation de température entraînant une décomposition).

On laisse revenir à température ambiante, et agiter pendant environ 15 heures. L'excès d'hydrure est détruit, à 0-5°C, par une solution d'HCl à 10% et on ajoute suffisamment d'eau pour que le milieu devienne limpide.

La phase organique est reprise par de l'éther, et extraite par lavages successifs à l'eau et avec une solution saturée de chlorure de sodium.

Après évaporation et distillation, on récupère 12,15 g de liquide légèrement jaune.

. Eb_{2,5} : 74°C Rdt. : 78%

. RMN 1H : 1,53(d,3H,CH₃ ; $J_{CH_3,H} = 7,0$ Hz) ; 3,70(s,1H,OH) ; 3,92(m,1H,H) ; 6,15(m, compl., 2H, CH=CH).

. RMN ^{19}F : 81,5 (CF₃), 111,7(CF₂α) ; 121,5(CF₂β), 122,2(CF₂γ δ) ; 126,5 (CF₂ω).

. IR : ν_{OH} lié 3300 cm⁻¹ $\nu_{C=C} = 1700$ et 1670 cm⁻¹

. Masse : $M^+ = 390$.

La complexité du multiplet (très large) correspondant aux deux protons éthyléniques et la présence de deux bandes distinctes à 1700 et 1670 cm^{-1} en infra-rouge indiquent que cet alcool est constitué d'un mélange des deux isomères cis et trans.

b-F-hexyl-1 butène-1,2 one-3 (15)

L'alcool 14 est oxydé par le réactif de Jones (CrO_3 , H_2SO_4 , acétone) dans des conditions identiques à celles indiquées ci-dessus pour l'alcool (11).

A partir de 9,75 g (0,025 mole) d'alcool, on obtient 7,23 g de cétone, liquide jaune.

- . $E_{b_2} = 48^\circ\text{C}$ Rdt. = 74%
- . RMN ^1H : 2,34(s,3H, CH_3) ; 6,75(m,2H, $\text{CH}=\text{CH}$)
- . RMN ^{19}F : 81,5(CF_3) ; 113,8(CF_2^α) ; 122,2(CF_2^β) ; 123,8($\text{CF}_2^\gamma \delta$) ; 126,8 (CF_2^ω).
- . IR : $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1715 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1690 \text{ cm}^{-1}$
- . Masse : $M^+ = 388$.

F-hexyl-1 butyne-1one-3 $\text{C}_6\text{F}_{13}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_3$ (16)

L'oxydation du F-hexyl-1 butyne-1 ol-3 dans les conditions décrites ci-dessus permet d'obtenir la cétone (16).

On notera toutefois une élévation de température du milieu réactionnel jusqu'à + 45°, au moment de l'addition malgré un refroidissement extérieur de -5°. Après refroidissement et agitation à température ambiante pendant 3 heures, le milieu est traité comme précédemment.

Deux produits majeurs sont essentiellement formés au cours de cette réaction, la cétone acétylénique (16) $E_{b_2} = 38^\circ$, rdt. = 21% et l'acide F-heptanoïque $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CO}_2\text{H}$ provenant de l'oxydation de la triple liaison $E_{b_2} = 65^\circ\text{C}$, rdt. = 35%.

$\text{C}_6\text{F}_{13}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_3$ (16)

- . RMN ^1H : 2.50 (s,3H, CH_3)
- . RMN ^{19}F : 81,5(CF_3) ; 100.5(CF_2^α), 121.5(CF_2^β) ; 122.8($\text{CF}_2^\gamma \delta$), 126.5(CF_2^ω).
- . IR : $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} = 2250 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1700 \text{ cm}^{-1}$
- . Masse : $M^+ = 386$.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J.H. SIMONS, W.T. BLACK et R.F. CLARK, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, (1953), 5621.
- 2 W.R. NES et A. BURGER, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, (1950), 5409.
- 3 L.B. BARKLEY et R. LEVINE, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, (1953), 2059.
- 4 A.L. HENNE, M.S. NEWMAN, L.L. QUILL et R.A. STANFORTH, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, (1947), 1819.
- 5 K.T. DISHART et R. LEVINE, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, (1956), 2268.
- 6 T.F. MCGRATH et R. LEVINE, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, (1955), 3634, 3656.
- 7 R.G. JONES, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, (1948), 143.
- 8 E.T. McBEE, O.R. PIERCE et D.D. MEYER, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, (1955), 917.
- 9 A.L. HENNE et W.C. FRANCIS, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, (1953), 992.
- 10 R.N. HASZELDINE, *J. Chem. Soc.*, (1953), 1748 ; (1954), 1273.
- 11 O.R. PIERCE et R. LEVINE, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, (1953), 1254.
- 12 O.R. PIERCE, E.T. Mc BEE et G.F. JUDD, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, (1954), 474.
- 13 E.T. Mc BEE, C.W. ROBERTS et S.G. CURTIS, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, (1955), 6387.
- 14 R.N. HASZELDINE et E. G. WALACHEWSKI, *J. Chem. Soc.*, (1953), 3607.
- 15 L.S. CHEN, G.J. CHEN et C. TAMBORSKI, *J. Fluorine Chem.*, 18, (1981), 117.
- 16 H. GOPEL, E.J. SOLOSKI et C. TAMBORSKI, *J. Fluorine Chem.*, 12, (1978), 111.
- 17 H. GOPEL et C. TAMBORSKI, *J. Fluorine Chem.*, 13, (1979), 337.
- 18 J.P. COLLMANN et N.W. HOFFMANN, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, (1973), 2689.
- 19 L.S. CHEN, G.J. CHEN et C. TAMBORSKI, *J. Fluorine Chem.*, 26, (1984), 341.
- 20 P. MOREAU, N. REDWANE et A. COMMEYRAS, *Bull. Soc. Chim. France*, 11, 3-4, (1984), 117.
- 21 A. KONDO et S. IWATSUKI, *J. Fluorine Chem.*, 26, (1984), 59.
- 22 H.P. BRAENDLIN et E.T. Mc BEE, *Adv. Fluorine Chem.*, 3, (1963), 1.
- 23 N.P. GAMBARYAN, E.M. ROKLIN, Y.V. ZEIFMAN, C. CHING-YUN et I.L. KNUYANTS, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 5(11), (1966), 947.
- 24 C.G. KRESPAN et W.J. MIDDLETON, *Fluorine Chem. Rev.*, 1, (1967), 145.
- 25 W.T. MILLER, E. BERGMANN et A.H. FAINBERG, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, (1957), 4159.
- 26 D.W. WILEY, U.S. Patent 3 091 643, (1963).
- 27 D.E. MORIN, U.S. Patent 3 213 134, (1965).
- 28 R.D. SMITH, F.S. FAWCETT et D.D. COFFMAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, (1962), 4285.
- 29 I.P. KOLENKO, V.S. PLASKHIN et G.F. OVCHINIKOV, *Zh. Vses. Khim. O.V.*, 19, (1974), 707.
- 30 J.L. ADCOCK et M.L. ROBIN, *J. Org. Chem.*, 48, (1983), 2437 ; 49, (1984), 1442.
- 31 E.T. McBEE, D.H. CAMPBELL, R.J. KENNEDY et C.W. ROBERTS, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, (1956), 4597.
- 32 H.E. SIMMONS et D.W. WILEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, (1960), 2288.
- 33 E.T. McBEE, Y.S. KHIM et H.P. BRAENDLIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, (1962), 3154.
- 34 P.E. NEWALLIS et E.J. RUMANOWSKI, *J. Org. Chem.*, 29, (1964), 3114.
- 35 R. ALBADRI, P. MOREAU et A. COMMEYRAS, *Nouveau J. Chimie*, 6(11), (1982), 581 et articles précédents.
- 36 M.S. KHARASCH et O. REINMUTH, 'Grignard Reactions of Non Metallic Substances', Constable and Co. Ltd., Londres (1954).
- 37 M.S. NEWMAN et SMITH, *J. Org. Chem.*, 13, (1948), 592.

- 38 A.J. EDWARDS et KAMMANN, *J. Org. Chem.*, 29, (1964), 913.
39 F. SAITO, M. INOUE, K. OGURO et M. SATO, *Tetrahedron Lett.*, (1979), 4303.
40 W.C. PERCIVAL, R.B. WAGNER et N.C. COOK, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, (1953), 3731.
41 J. CASON et K.W. KRAUS, *J. Org. Chem.*, 26, (1961), 1768.
42 N.C. COOK et W.C. PERCIVAL, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, (1949), 4141.
43 R.T. MORRISON et M. WISHMAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, (1954), 1059.
44 J.A. MCPHEE et J.E. DUBOIS, *Tetrahedron Lett.* (1972), 467.
45 J.E. DUBOIS et M. BOUSSU, *Tetrahedron*, 29, (1973), 3943.
46 J.A. MCPHEE, M. BOUSSU et J.E. DUBOIS, *J. Chem. Soc. Perkin II*, (1974), 1525.
47 N.T. LUONG-THI, H. RIVIERE, J.P. BEGUE et C. FORESTIER, *Tetrahedron Lett.* (1971), 2113.
48 V. FIANDANESE, G. MARCHESE et L. RONZINI, *Tetrahedron Lett.*, 24, (1983).
49 V. FIANDANESE, G. MARCHESE, V. MARTINA et L. RONZINI, *Tetrahedron Lett.*, 25, (1984), 4805.
50 J. MARCH, 'Advanced Organic Chemistry', McGraw Hill, New York, (1968).
51 A.L. HENNE et M. NAGER, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, (1952), 650.
52 R.N. HASZELDINE et K. LEEDHAM, *J. Chem. Soc.*, (1952), 3473.
53 P. CALAS, P. MOREAU et A. COMMEYRAS, *J. Chem. Soc., Chem Comm.*, (1982), 433.
54 P. MOREAU et A. COMMEYRAS, *J. Chem. Soc., Chem Comm.*, (1985), 817.
55 P. MOREAU, N. NAJI et A. COMMEYRAS, *J. Fluorine Chem.*, 30, (1985), 315.
56 W.L. BUDDE et R.E. DESSY, *Tetrahedron Lett.* (1963), 651 ; *J. Am. Chem. Soc.*, 85, (1963), 3964.
57 P. MOREAU, résultats non publiés.
58 P.L. COE, R.G. PLEVEY et J.C. TATLOW, *J. Chem. Soc. (c)*, (1966), 597.
59 P. CALAS et A. COMMEYRAS, *J. Fluorine Chem.*, 16, (1980), 553.
60 D. CANTACUZENE, C. WAKSELMAN et R. DORME, *J. Chem. Soc., Perkin Trans I*, (1977), 1635.
61 H. MOLINES, M. TORDEUX et C. WAKSELMAN, *Bull. Soc. Chim., France*, II, 11-12, (1982), 367.
62 J.K. BELLAMY, 'The Infrared Spectra of Complex Molecular', Methuen and Co. Ltd., Londres (1958).
63 R.J. MAJER, *Adv. Fluorine Chem.*, 2, (1961), 55.
64 P. MOREAU et N. NAJI, travaux en cours.