

Received: July 15, 1988; accepted: October 26, 1988

HYDRO-2 OXO-3 PERFLUOROESTERS. SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS  
REMARQUABLES : HYDRATE, ÉQUILIBRE CETO-ÉNOLIQUE

M. IZNAËN et C. PORTELLA\*

*Laboratoire de Photochimie (U.R.A. CNRS n° 459), Faculté des Sciences, Université de Reims Champagne-Ardenne - F-51062 Reims Cédex (France).*

SUMMARY

A new 'one pot' synthesis of 2-hydro-3-oxo-perfluoroesters from 2-hydroperfluoroesters is reported. These compounds have a great tendency to hydrate. The hydrate, the keto and enol forms of the anhydrous compound have been characterized. A remarkable  $^4\text{J}$  coupling between the enolic proton and fluorine is observed. The keto-enol equilibrium was determined and the enol ratio found to be greatly decreased compared with perfluoroacylacetates. Addition of water occurs preferentially on the keto-tautomer.

RESUME

Une nouvelle synthèse "one pot" d'hydro-2 oxo-3 perfluoroesters à partir d'hydro-2 perfluoroesters est décrite. Ces composés ont une très forte tendance à s'hydrater. L'hydrate, les formes cétonique et énolique du composé anhydre sont caractérisés. Un couplage remarquable  $^4\text{J}$  du proton énolique avec les atomes de fluor est mis en évidence. L'équilibre céto-énolique est étudié : le taux d'énol est en très fort recul par rapport aux perfluoroacylacétates. La forme cétonique est hydratée beaucoup plus rapidement que la forme énolique.

## INTRODUCTION

Les  $\beta$ -cétoesters sont des intermédiaires couramment utilisés, en particulier pour la synthèse de composés hétérocycliques. En chimie organofluorée, les  $\beta$ -cétoesters les plus connus et les plus utilisés sont des perfluoroacylacétates d'alkyle. De multiples voies de synthèse permettent d'y accéder : la méthode la plus classique est la condensation de Claisen [1], des méthodes plus récentes utilisent des réactifs de Reformatsky [2] ou des iminophosphoranes [3]. Lorsque le carbone  $\alpha$  doit également être substitué par un atome de fluor, les réactions de Claisen ou de Reformatsky nécessitent des composés de départ très toxiques ( $\text{CH}_2\text{F}-\text{CO}_2\text{Et}$  [1]) ou coûteux ( $\text{CHBrF}-\text{CO}_2\text{Et}$  [2]). A notre connaissance, aucune autre méthode n'a jusque là permis l'accès à ces  $\beta$ -cétoesters.

Récemment, nous avons montré l'intérêt des esters d'acides 2H-perfluorés comme intermédiaires. Leur réaction avec une amine secondaire ou primaire conduit respectivement à des  $\beta$ -énaminoesters [4] ou à des  $\beta$ -iminoesters [5] polyfluorés, dont l'hydrolyse permet d'accéder aux  $\beta$ -cétoesters correspondants. Ce mémoire décrit en détails la synthèse des hydro-2 oxo-3 perfluoroesters d'alkyle comportant des chaînes perfluoroalkyle de longueur variable, ainsi que les propriétés de ces composés.

## RESULTATS

Le traitement d'un hydro-2 perfluoroalcanoate d'alkyle 1 par une amine, la pipéridine par exemple, dans le chlorure de méthylène à reflux, suivi d'une hydrolyse acide, conduit directement à l'hydro-2 oxo-3 perfluoroester correspondant 2, avec d'excellents rendements (schéma 1, tableau 1). D'autres solvants, tels que l'éther, le tétrahydrofurane ou le chloroforme conviennent également.

Le dérivé butanoïque 2a ( $\text{R}_\text{F}=\text{CF}_3$ ) est obtenu complètement hydraté. Dans une communication préliminaire, des caractéristiques spectrales de ce composé ont été attribuées par erreur à sa forme anhydre, en particulier à cause du spectre de masse à haute résolution. En fait, une déshydratation se produit dans la chambre d'ionisation du spectromètre. L'hydrate 2aH est d'une stabilité telle que la forme anhydre correspondante n'a pu être obtenue que par chauffage prolongé à 130°C sous un vide de 0,1 torr. Sans précaution particulière, la rehydratation est totale et très rapide. Les esters à plus longue chaîne  $\text{R}_\text{F}$  donnent un  $\beta$ -cétoester partiellement hydraté (50 à 60%). Le traitement d'une solution par du tamis moléculaire fraîchement activé suffit pour réaliser une déshydratation complète.

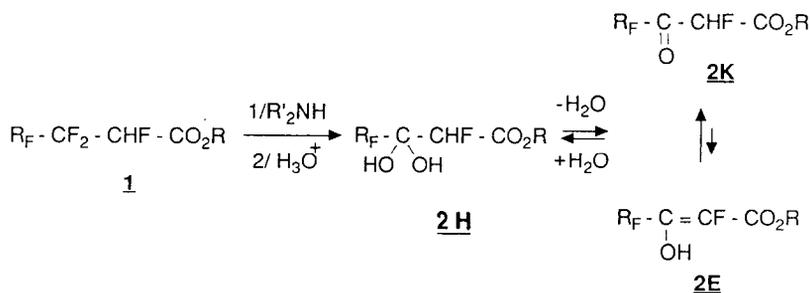


Schéma 1

TABLEAU 1

Hydro-2 oxo-3 perfluoroesters préparés

	R <sub>F</sub>	R	Rendement (%)	<u>2K</u> / <u>2E</u>
<u>2a</u>	CF <sub>3</sub>	cholestanyle	85	75/25
<u>2b</u>	n-C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	n-heptyle	67	67/33
<u>2c</u>	n-C <sub>5</sub> F <sub>11</sub>	cholestanyle	86	66/34
<u>2d</u>	n-C <sub>5</sub> F <sub>11</sub>	n-heptyle	76	68/32
<u>2e</u>	n-C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	n-heptyle	85	66/34

Sous leur forme anhydre, les hydro-2 oxo-3 perfluoroalcanoates d'alkyle 2K sont en équilibre tautomérique avec l'énol correspondant 2E. En solution dans le chloroforme deutérié, à 27°C, les proportions relatives des deux tautomères, mesurées par RMN, sont reportées dans le tableau 1 : la forme cétonique est nettement majoritaire. Les principales caractéristiques R.M.N. des formes hydratée, cétonique et énolique sont rassemblées dans le tableau 2.

TABLEAU 2

Principales caractéristiques RMN<sup>a</sup> des cétoesters 2a et 2c  
dans leurs diverses formes

	R <sub>F</sub> = CF <sub>3</sub>			R <sub>F</sub> = C <sub>5</sub> F <sub>11</sub>		
	<u>2aH</u>	<u>2aK</u>	<u>2aE</u>	<u>2cH</u>	<u>2cK</u>	<u>2cE</u>
H <sup>b</sup> <sub>énol</sub>			10,16			10,39
H <sub>α</sub>	5,01 (d) <i>J</i> <sub>HF</sub> =47,6 Hz	5,59 (d) <i>J</i> <sub>HF</sub> =47,3 Hz		5,02 (d) <i>J</i> <sub>HF</sub> =47,6 Hz	5,59 (d) <i>J</i> <sub>HF</sub> =47,2 Hz	
F <sub>α</sub>	-201,9 (dq) <i>J</i> <sub>HF</sub> =47,6 Hz <i>J</i> <sub>FF</sub> =9,8 Hz	-199,9 (dq) <i>J</i> <sub>HF</sub> =47,3 Hz <i>J</i> <sub>FF</sub> =8,2 Hz	-168,2 (q) <i>J</i> <sub>FF</sub> =22,8 Hz	-200,8(dm) <i>J</i> <sub>HF</sub> =47,6 Hz	-198,3(dm) <i>J</i> <sub>HF</sub> =47,2 Hz	-166,2 (m)
F <sub>γ</sub>	-84 (d) <i>J</i> <sub>FF</sub> =9,8 Hz	-75,5 (d) <i>J</i> <sub>FF</sub> =8,2 Hz	-68,7 (d) <i>J</i> <sub>FF</sub> =22,8 Hz	<sup>c</sup>	-118,6 (ma)	
C <sub>α</sub>	85,5 (d) <i>J</i> <sub>CF</sub> =201 Hz	87,8 (d) <i>J</i> <sub>CF</sub> =199,7 Hz	134,7 (d) <i>J</i> <sub>CF</sub> =258,8 Hz	86,1 (d) <i>J</i> <sub>CF</sub> =200,3 Hz	87,6 (d) <i>J</i> <sub>CF</sub> =200,2 Hz	136,2 (d) <i>J</i> <sub>CF</sub> =262,3 Hz
C <sub>β</sub>	92,3 (dq) <i>J</i> <sub>CF</sub> =33,2 Hz <i>J</i> <sub>CF</sub> =22,1 Hz	181,9 (dq) <i>J</i> <sub>CF</sub> =39,2 Hz <i>J</i> <sub>CF</sub> =24,1 Hz	144,2 (dq) <i>J</i> <sub>CF</sub> =36,9 Hz <i>J</i> <sub>CF</sub> =24,1 Hz	94,6 (dt) <i>J</i> <sub>CF</sub> =25,8 Hz <i>J</i> <sub>CF</sub> =21,9 Hz	184,4 (dt) <i>J</i> <sub>CF</sub> =27,1 Hz <i>J</i> <sub>CF</sub> =21,7 Hz	143,7 (dt) <i>J</i> <sub>CF</sub> =27,3 Hz <i>J</i> <sub>CF</sub> =21,8 Hz

<sup>a</sup> Références internes : <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C = TMS ; <sup>19</sup>F = CFC1<sub>3</sub>

<sup>b</sup> cf. schéma 4 pour les couplages

<sup>c</sup> Pic non résolu (massif à -121,9 ppm).

## DISCUSSION

### Synthèse et mécanisme

La synthèse "one pot" des hydro-2 oxo-3 perfluoroesters d'alkyle à partir des hydro-2 perfluoroesters correspondants est le résultat de la série de réactions : défluorhydratation, substitution nucléophile en  $\beta$ , hydrolyse de l'énaminoester intermédiaire (schéma 2). L'amine doit être suffisamment basique et nucléophile

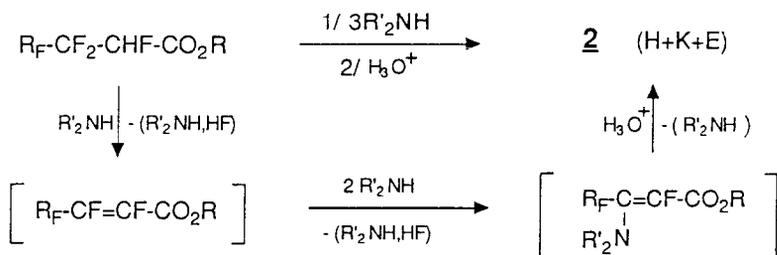


Schéma 2

pour que les deux premières étapes aient lieu. Ainsi, par exemple, la morpholine ou une amine aromatique ne conviennent pas. Par contre, toute amine de  $\text{pKa} > 10$  convient. Avec les amines secondaires, l'énaminoester intermédiaire peut être isolé et ses isomères Z et E séparés par chromatographie sur silice, sauf dans le cas de la pyrrolidine où une hydrolyse partielle spontanée a lieu sur la silice [4]. Avec les amines primaires, l'intermédiaire majoritaire, voire unique dans le cas de longues chaînes  $\text{R}_F$ , est un  $\beta$ -iminoester [5].

L'intérêt de cette méthode réside dans les réactifs et les conditions très douces qu'elle requiert. Avec la condensation de Claisen [1], il est nécessaire de traiter par une base forte, NaH le plus souvent, un ester de l'acide fluoroacétique, composé particulièrement toxique. Une méthode beaucoup plus récente consiste en une réaction de type Reformatsky entre le dérivé zincique du bromofluoroacétate d'éthyle et un perfluoroalcanoate d'alkyle [2], activée par irradiation ultrasonique. Cette technique très intéressante utilise cependant des produits de départ onéreux.

La méthode décrite ici illustre l'intérêt des esters d'acides 2H-perfluorés comme intermédiaires de synthèse. Nous obtenons ces derniers par défluoration photoréductive des esters perfluorés correspondants [6]. Ainsi, en deux opérations, à partir d'un produit de départ aisément accessible, nous obtenons les hydro-2-oxo-3-perfluoroalcanoates d'alkyle selon le schéma réactionnel 3. Les limites de

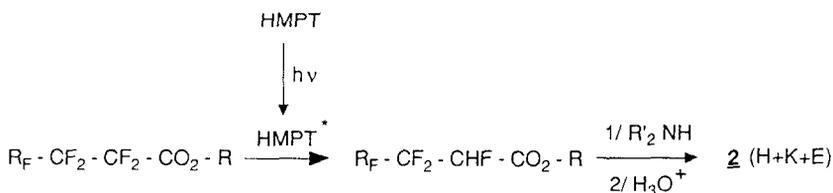


Schéma 3

cette méthodologie se situent pour l'instant au niveau de l'étape de photoréduction qui impose des produits peu volatils et des quantités limitées. Les esters 2H-perfluorés peuvent être également préparés à partir d'alcènes perfluorés, avec des rendements modérés [7].

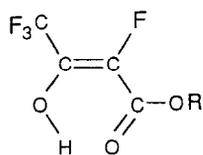
### Caractérisation des formes hydratée, cétonique et énolique

Les travaux antérieurs concernant la synthèse de ces  $\beta$ -cétoesters n'abordent pas les problèmes de formation d'hydrate et d'équilibre céto-énolique. Lors de la condensation de Claisen [1], un hémicétal est préalablement formé, et le cétoester est libéré au cours de la distillation, mais aucune caractéristique spectrale n'est donnée. Les travaux plus récents concernant la condensation du dérivé zincique du bromofluoroacétate sur un perfluoroalcanoate [2] n'évoquent pas davantage ces problèmes, alors que les caractéristiques RMN qui y sont rapportées appellent quelques remarques (vide infra).

Nous avons caractérisé par RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$  toutes les espèces : hydratée, cétonique et énolique. L'examen du tableau 2 montre des différences très nettes. Evidemment, le carbone  $\beta$  résonne à un déplacement chimique complètement différent dans la forme hydratée ( $\approx 93$  ppm) par rapport aux formes

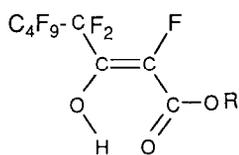
cétonique ou énolique ( $\approx 183$  et  $144$  ppm respectivement). En RMN du  $^1\text{H}$ , on observe également un écart très net entre les déplacements chimiques du proton  $\alpha$ , plus déblindé dans la forme anhydre ( $5,6$  ppm) que dans la forme hydratée ( $5$  ppm). Les travaux relatés ci-dessus [2] indiquent un déplacement chimique de  $4,5$  à  $4,6$  ppm pour le proton  $\alpha$ . La comparaison avec les données du tableau 2 montre que les auteurs ont en fait isolé l'hydrate.

Le couplage  $^4\text{J}$  du fluor  $\alpha$  avec les fluors en position allylique ( $22,8$  Hz), dans la forme énolique, est caractéristique d'une position relative cis de ces fluors, confirmant la configuration E de l'énol, et la chelation du proton énolique. Ce proton présente par ailleurs, en RMN  $^1\text{H}$ , une multiplicité remarquable. On observe, avec le dérivé butanoïque 2aE, un doublet de quadruplet ( $J=5$  et  $1,5$  Hz), alors que le dérivé octanoïque 2cE donne un doublet de triplet. Cette multiplicité est caractéristique d'un couplage  $^4\text{J}$  (H-F) (schéma 4). Elle est observée uniquement avec les esters de cholestanyle, peut-être parce que, avec ces composés non volatils, on arrive plus facilement à éliminer toute trace d'eau.



$$J(\text{H-F}_\alpha) = 5,0 \text{ Hz}$$

$$J(\text{H-F}_\gamma) = 1,5 \text{ Hz}$$



$$J(\text{H-F}_\alpha) = 4,8 \text{ Hz}$$

$$J(\text{H-F}_\gamma) = 2,4 \text{ Hz}$$

Schéma 4

La stabilité relative de l'hydrate augmente lorsque la taille de la chaîne perfluoroalkyle diminue, comme cela a déjà été observé en série perfluoroacyl-acétate [8].

Dans cette même série, des études de vitesses relatives d'hydratation des formes cétonique et énolique par RMN  $^{19}\text{F}$  ont fait l'objet de résultats contradictoires : en solution dans l'acétone deutériée, la forme énolique est hydratée plus rapidement que la forme cétonique [8], alors que l'inverse avait été observé lors d'une étude réalisée sur un mélange équimoléculaire cétoester + eau, sans solvant [9]. Dans le cas de nos composés, on observe effectivement que

l'hydratation est plus rapide que l'équilibre céto-énolique. Immédiatement après addition d'eau à une solution anhydre du cétoester 2a dans  $\text{CDCl}_3$ , on obtient par intégration des signaux relatifs aux groupes  $\text{CF}_3$  un rapport  $[\underline{2aK}]/[\underline{2aE}] = 32/68$  lorsque la proportion d'hydrate  $[\underline{2aH}]/[\underline{2a(H+K+E)}]$  atteint 67%. Après 15 minutes, lorsque 2a est hydraté à 80%, seule la forme énolique est présente. Ces résultats indiquent clairement que la forme cétonique est hydratée plus rapidement que la forme énolique.

### Equilibre céto-énolique

Cet équilibre, mesuré par RMN dans  $\text{CDCl}_3$  à 27°C, est très déplacé vers la forme cétonique, contrairement à ce qui est observé avec les cétoesters de type perfluoroacétates. Nous avons rassemblé dans le tableau 3 divers exemples de cétoesters plus ou moins fluorés. Alors que l'introduction d'un fluor en  $\alpha$  (entrée 2) augmente sensiblement le taux d'énolisation par rapport à un cétoester complètement hydrogéné (entrée 1), nous constatons que, en série perfluoroacétate, l'introduction d'un fluor supplémentaire en  $\alpha$  fait reculer considérablement l'énolisation (entrées 3 à 7). Cette observation est à rapprocher des résultats récents que nous avons obtenus concernant la tautomérie imine-énamine [5]. Alors que, en série hydrogénée ou perfluoroalkylée (entrée 8), la forme énamine est la seule observée, la présence d'un fluor en  $\alpha$  déplace considérablement l'équilibre (entrée 9), la forme imine étant même la seule observée avec une longue chaîne  $\text{R}_F$  (entrée 10). Notons enfin que cet effet de la longueur de la chaîne  $\text{R}_F$  ne se manifeste pas dans le cas des cétoesters, le taux d'énolisation étant du même ordre pour l'ensemble des composés étudiés.

## CONCLUSION

Cette étude a présenté une nouvelle méthode de préparation d'esters hydro-2 oxo-3 perfluorés par une réaction "one pot" à partir des composés hydro-2 perfluorés correspondants. La forte tendance à l'hydratation de ces cétoesters a été mise en évidence. Une caractérisation complète par spectrométrie RMN des formes hydratée, cétonique et énolique a permis notamment d'étudier l'équilibre tautomérique des composés obtenus. L'étude comparée de cet équilibre avec les composés  $\alpha,\alpha$ -dihydrogénés d'une part, avec l'équilibre imine-énamine d'autre part, révèle que l'hybridation  $\text{sp}^3$  du carbone  $\alpha$  est nettement plus favorable

lorsqu'il est substitué par un atome de fluor. Enfin, nous montrons dans cette étude que la prototropie céto-énolique est relativement lente et que le tautomère cétonique est hydraté plus rapidement que le tautomère énolique.

TABLEAU 3

Equilibres tautomériques comparés

$\begin{array}{ccc} \text{X}-\text{C}-\text{CHZ}-\text{CO}_2\text{R} & \rightleftharpoons & \text{X}-\text{C}=\text{CZ}-\text{CO}_2\text{R} \\ \parallel & &   \\ \text{Y} & & \text{YH} \\ \underline{\text{K}} & & \underline{\text{E}} \end{array}$						
Entrées	X	Y	Z	R	$\underline{\text{K}}/\underline{\text{E}}$	Réf.
1	CH <sub>3</sub>	O	H	Et	92/8	[10]
2	CH <sub>3</sub>	O	F	Et	85/15	[10]
3	CF <sub>3</sub>	O	H	Et	11/89	[10]
4	CF <sub>3</sub>	O	F	cholestan.	75/25	-
5	C <sub>5</sub> F <sub>11</sub>	O	H	Et	8/92	[11]
6	C <sub>5</sub> F <sub>11</sub>	O	F	cholestan.	66/34	-
7	C <sub>5</sub> F <sub>11</sub>	O	F	heptyle	68/32	-
8	CF <sub>3</sub>	N(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> )	H	cholestan.	0/100	[5]
9	CF <sub>3</sub>	N(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> )	F	cholestan.	61/39	[5]
10	C <sub>5</sub> F <sub>11</sub>	N(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> )	F	cholestan.	100/0	[5]

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN<sup>1</sup>H et de RMN<sup>13</sup>C ont été enregistrés sur un appareil BRUCKER AC300 respectivement à 300,13 MHz et à 75,46 MHz. Les spectres de RMN<sup>19</sup>F ont été enregistrés sur un appareil WP60 à 56,44 MHz. Le solvant utilisé est le CDCl<sub>3</sub>. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (<sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C) et au trichlorofluorométhane (<sup>19</sup>F) comme références internes. La multiplicité des signaux est représentée par : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), m (multiplet), ma (massif).

Les spectres Infra-Rouge ont été enregistrés au moyen d'un appareil Philips SP3-300, en solution dans le chloroforme. Les bandes d'absorption sont données en cm<sup>-1</sup> : F (forte), m (moyenne), f (faible), L (large).

Les spectres de masse basse résolution (SM) et haute résolution (SMHR) ont été enregistrés sur un appareil JEOL D 300, à 70 eV.

### Mode opératoire général

A une solution de l'hydro-2 perfluoroester 1 ( $4 \cdot 10^{-4}$  mole) dans le chlorure de méthylène (2 cc) est ajoutée la pipéridine (3,2 éq,  $1,28 \cdot 10^{-3}$  mole). Après 4h. de reflux, l'acide chlorhydrique (1 cc) est ajouté. Après 1h. d'agitation à température ambiante, la phase organique est séparée, lavée à l'eau, séchée sur MgSO<sub>4</sub> et filtrée. Le β-cétoester 2 est purifié par chromatographie sur silice (Merck 63-200 ou 40-63 μm ; éluant : essence G / AcOEt 95/5).

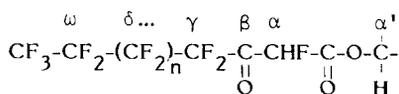
La forme anhydre des composés 2a et 2c est obtenue par chauffage à 130°C sous un vide de 10<sup>-1</sup> torr pendant 2h. La déshydratation des composés 2b, 2d et 2e est réalisée par traitement de leur solution dans le chloroforme deutérié par du tamis moléculaire préalablement activé par chauffage à 300°C sous 10<sup>-1</sup> torr pendant 1h. Les rendements sont reportés dans le tableau 1.

### Caractéristiques des produits

Les esters d'heptyle sont des pâtes ; les dérivés du cholestane sont des solides mélanges de diastéréoisomères (signaux doublés en RMN<sup>13</sup>C pour les C<sub>2</sub> et C<sub>4</sub> de la partie cholestanyle).

Vu la difficulté d'obtention d'échantillons anhydres de haute pureté, les microanalyses, spectres IR et RMN<sup>13</sup>C ont été effectués uniquement sur les esters de cholestanyle. Dans tous les cas, les structures ont été confirmées par spectrométrie de masse à haute résolution.

Pour l'attribution des signaux RMN, les noyaux sont repérés comme l'indique la formule suivante :



### Hydro-2 oxo-3 perfluorobutanoate de cholestanyle 2a

#### Forme anhydre 2a (K+E)

RMN<sup>1</sup>H : 0,6 à 2 [massif cholestanique] ; 4,91 [m, 1H<sub>α</sub>, (K+E)] ; 5,59 [d, 1H<sub>α</sub>(K), J=47,3 Hz] ; 10,16 [dq, 1H(E), J=5,0 Hz, J=1,5 Hz]

RMN<sup>13</sup>C : 87,8 [d, C<sub>α</sub>(K), J=199,7 Hz] ; 115,0 [q, C<sub>β</sub>(K), J=291,3 Hz] ; 119,1 [q, C<sub>γ</sub>(E), J=274,7 Hz] ; 134,7 [d, C<sub>α</sub>(E), J=258,8 Hz] ; 144,2 [dq, C<sub>β</sub>(E), J=36,9 Hz, J=24,1 Hz] ; 161,4 [d, C=O<sub>2</sub>(K), J=23,4 Hz] ; 165,6 [d, C=O<sub>2</sub>(E), J=25,6 Hz] ; 181,9 [dq, C<sub>β</sub>(K), J=39,2 Hz, J=24,1 Hz]

RMN<sup>19</sup>F : -199,9 [dq, CF<sub>α</sub>(K), J=47,3 Hz, J=8,2 Hz] ; -168,2 [q, CF<sub>α</sub>(E), J=22,8 Hz] ; -75,5 [d, CF<sub>3</sub>(K), J=8,2 Hz] ; -68,7 [d, CF<sub>3</sub>(E), J=22,8 Hz]

IR : 3575 (f), 2960 (F), 2880 (F), 1770 (F), 1750 (m), 1680 (f), 1265 (F), 1200 (F), 1170 (F)

SM : m/e 545 (M<sup>+</sup>+1, 19%), 544 (M<sup>+</sup>, 57%), 389 (100%), 390 (64%), 215 (58%)

SMHR C<sub>31</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>F<sub>4</sub> calculé : 544, 3538 ; trouvé : 544,3538

Analyse C<sub>31</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>F<sub>4</sub> calculé : C 68,35, H 8,88 ; trouvé : C 68,46, H 8,84.

#### Forme hydratée 2aH

RMN<sup>1</sup>H : 0,6 à 2 [massif cholestanique] ; 4,93 [m, 1H<sub>α</sub>, l] ; 5,01 [d, 1H<sub>α</sub>, J=47,6 Hz]

RMN<sup>13</sup>C : 85,5 [d, C<sub>α</sub>, J=201 Hz] ; 92,3 [dq, C<sub>β</sub>, J=33,2 Hz, J=22,1 Hz] ; 121,8 [q, C<sub>γ</sub>, J=286,7 Hz] ; 167,4 [d, C=O<sub>2</sub>, J=21,9 Hz]

RMN<sup>19</sup>F : -201,9 [dq, CF<sub>α</sub>, J=47,6 Hz, J=9,8 Hz] ; -84 [d, CF<sub>3</sub>, J=9,8 Hz]

IR : 3400 (L), 2920 (F), 2880 (F), 1715 (F,L), 1470 (F), 1270 (F), 1190 (F), 1165 (F).

Hydro-2 oxo-3 perfluoroheptanoate d'heptyle 2bForme anhydre 2b (K+E)

RMN<sup>1</sup>H : 0,9 [m, 3H] ; 1,35 [ma, 8H] ; 1,7 [m, 2H] ; 4,30 [dt, 2H<sub>α</sub>, (K), J=6,8 Hz, J=1,5 Hz] ; 4,36 [t, 2H<sub>α</sub>, (E), J=6,8 Hz] ; 5,63 [d, 1H<sub>α</sub>(K), J=47,4 Hz] ; 10,29 [s, 1H(E)]

RMN<sup>19</sup>F : -198 [dm, CF<sub>α</sub>(K), J=47,4 Hz] ; -167,3 [m, CF<sub>α</sub>(E)] ; -126,6 [m, CF<sub>2ω</sub>] ; -123,8 [m, CF<sub>2δ</sub>] ; -118,7 [m, CF<sub>2γ</sub>] ; -81,3 [m, CF<sub>3</sub>].

SM : m/e 423 (M<sup>+</sup>+1, 28%), 325 (55%), 307 (68%), 98 (100%)

SMHR C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>F<sub>10</sub> calculé : 422,1017 ; trouvé : 423,0937 (M<sup>+</sup>+1).

Forme hydratée 2bH

RMN<sup>1</sup>H : 0,9 [m, 2H] ; 1,3 [ma, 8H] ; 1,72 [m, 2H] ; 4,33 [dt, 2H<sub>α</sub>, J=6,8 Hz, J=1,95 Hz] ; 5,15 [d, 1H<sub>α</sub>, J=47,7 Hz]

RMN<sup>19</sup>F : -201,2 [dm, CF<sub>α</sub>, J=47,7 Hz] ; -126,6 [m, CF<sub>2ω</sub>] ; -121,9 [ma, CF<sub>2γ,δ</sub>] ; -81,3 [m, CF<sub>3</sub>].

Hydro-2 oxo-3 perfluorooctanoate de cholestanyle 2cForme anhydre 2c (K+E)

RMN<sup>1</sup>H : 0,6 à 2 [massif cholestanique] ; 4,92 [m, 1H<sub>α</sub>, (K+E)] ; 5,59 [d, 1H<sub>α</sub>(K), J=47,2 Hz] ; 10,39 [dt, 1H(E), J=4,8 Hz, J=2,4 Hz]

RMN<sup>13</sup>C : 87,6 [d, C<sub>α</sub>(K), J=200,2 Hz] ; 104 à 115 [C<sub>γ</sub> à C<sub>ω</sub>] ; 117,5 [qt, CF<sub>3</sub>, J=289 Hz, J=33,1 Hz] ; 136,2 [d, C<sub>α</sub>(E), J=262,3 Hz] ; 143,7 [dt, C<sub>β</sub>(E), J=27,3 Hz, J=21,8 Hz] ; 161,2 [d, C=O<sub>2</sub>(K), J=24,3 Hz] ; 165,5 [d, C=O<sub>2</sub>(E), J=25,3 Hz] ; 184,4 [dt, C<sub>β</sub>(K), J=27,1 Hz, J=21,8 Hz]

RMN<sup>19</sup>F : -198,3 [dm, CF<sub>α</sub>(K), J=47,2 Hz] ; -166,2 [m, CF<sub>α</sub>(E)] ; -126,5 [m, CF<sub>2ω</sub>] ; -123 [ma, CF<sub>2δ...</sub>] ; -118,6 [ma, CF<sub>2γ</sub>] ; -81,2 [m, CF<sub>3</sub>]

IR : 2930 (F), 2860 (F), 1765 (m), 1750 (F), 1670 (f), 1230 (F), 1150 (F)

SM : m/e 744 (M<sup>+</sup>, 19%), 589 (45%), 215 (100%)

SMHR C<sub>35</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>F<sub>12</sub> calculé : 744,341 ; trouvé : 744,3389

Analyse C<sub>35</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>F<sub>12</sub> calculé : C 56,44, H 6,50 ; trouvé : C 57,20, H 6,59.

Forme hydratée 2cH

RMN<sup>1</sup>H : 0,6 à 2 [massif cholestan.] ; 4,9 [m, 1H] ; 5,02 [d, 1H<sub>α</sub>, J=47,6 Hz]

RMN<sup>13</sup>C : 86,1 [d, C<sub>α</sub>, J=200,3 Hz] ; 94,6 [dt, C<sub>β</sub>, J=25,8 Hz, J=21,9 Hz] ; 104 à 115 [C<sub>γ</sub> à C<sub>ω</sub>] ; 117,5 [qt; C<sub>F</sub><sub>3</sub>, J=289 Hz, J=33,1 Hz] ; 167,7 [d, C<sub>O</sub><sub>2</sub>, J=22,6 Hz]

RMN<sup>19</sup>F : -200,8 [dm, CF<sub>α</sub>, J=47,6 Hz] ; -126,6 [m, CF<sub>2ω</sub>] ; -121,9 [ma, CF<sub>2γ...</sub>] ; -81,4 [m, CF<sub>3</sub>].

Hydro-2 oxo-3 perfluorooctanoate d'heptyle 2dForme anhydre 2d (K+E)

RMN<sup>1</sup>H : 0,9 [m, 3H] ; 1,35 [ma, 8H] ; 1,7 [m, 2H] ; 4,3 [dt, 2H<sub>α</sub>, (K), J=6,6 Hz, J=1,8 Hz] ; 4,36 [t, 2H<sub>α</sub>, (E), J=6,6 Hz] ; 5,63 [d, 1H<sub>α</sub>, (K), J=47,2 Hz] ; 10,29 [s, 1H (E)]

RMN<sup>19</sup>F : -198,4 [dm, CF<sub>α</sub>, (K), J=47,2 Hz] ; -126,7 [m, CF<sub>2ω</sub>] ; -122,6 [m, CF<sub>2δ...</sub>] ; -118,8 [m, CF<sub>2γ</sub>] ; -81,3 [m, CF<sub>3</sub>]

SM m/e 472 (M<sup>+</sup>, 8%), 415 (19%), 375 (28%), 357 (73%), 98 (100%)

SMHR C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>F<sub>12</sub> calculé : 472,0906 ; trouvé : 472,0903.

Forme hydratée 2dH

RMN<sup>1</sup>H : 0,9 [m, 3H] ; 1,3 [ma, 8H] ; 1,72 [m, 2H] ; 4,32 [dt, 2H<sub>α</sub>, J=6,8 Hz, J=2 Hz] ; 5,15 [d; 1H<sub>α</sub>, J=47,5 Hz]

RMN<sup>19</sup>F : -201,2 [dm, CF<sub>α</sub>, J=47,5 Hz] ; -126,7 [m, CF<sub>2ω</sub>] ; -121,9 [ma, CF<sub>2γ...</sub>] ; -81,4 [m, CF<sub>3</sub>].

Hydro-2 oxo-3 perfluorononanoate d'heptyle 2eForme anhydre 2e (K+E)

RMN<sup>1</sup>H : 0,9 [m, 3H] ; 1,35 [ma, 8H] ; 1,7 [m, 2H] ; 4,30 [dt, 2H<sub>α</sub>, (K), J=6,8 Hz, J=1,5 Hz] ; 4,36 [t, 2H<sub>α</sub>, (E), J=6,8 Hz] ; 5,62 [d, 1H<sub>α</sub>, (K), J=47,1 Hz] ; 10,29 [s, 1H(E)]

RMN<sup>19</sup>F : -198,5 [dm, CF<sub>α</sub>(K), J=47,1 Hz] ; -167,3 [m, CF<sub>α</sub>(E)] ; -126,5 [m, CF<sub>2ω</sub>] ; -122,7 [ma, CF<sub>2δ...</sub>] ; -118,2 [ma, CF<sub>2γ</sub>] ; -81,3 [m, CF<sub>3</sub>]

SM : m/e 540 (M<sup>+</sup>+18, 10%), 522 (M<sup>+</sup>, 42%), 424 (25%), 98 (100%)

SMHR C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>F<sub>14</sub> calculé : 522,0874 ; trouvé : 522,0823

#### Forme hydratée 2eH

RMN<sup>1</sup>H : 0,9 [m, 3H] . 1,32 [ma, 8H] ; 1,72 [m, 2H] ; 4,33 [dt, 2H<sub>α</sub>, J=6,8 Hz, J=1,9 Hz] ; 5,15 [d, 1H<sub>α</sub>, J=47,5 Hz]

RMN<sup>19</sup>F : -201,2 [dm, CF<sub>α</sub>, J=47,5 Hz] ; -126,5 [m, CF<sub>2ω</sub>] ; -126,8 [ma, CF<sub>2γ...</sub>].

#### REMERCIEMENTS

*Les auteurs expriment leur reconnaissance aux Sociétés HOECHST (RFA) et ENICHEM SINTESI (Italie) pour la fourniture des acides perfluorés à longue chaîne, précurseurs des hydro-2 perfluoroesters. M. Iznaden remercie la Région Champagne-Ardenne pour son soutien financier (bourse du Conseil Régional).*

#### REFERENCES

- 1 E.T. McBee, O.R. Pierce, H.W. Kilbourne, E.R. Wilson, J. Am. Chem. Soc., **75** (1953) 3152.
- 2 N. Ishikawa, T. Kitazume, Eur. Pat. 82 252 (1983). Chem. Abstr.: **99**, 157982.
- 3 H. Trabelsi, E. Rouvier, A. Cambon, J. Fluorine Chem., **31** (1986) 351.
- 4 C. Portella, M. Iznaden, Tetrahedron Lett., **28**, (1987) 1655.
- 5 M. Iznaden, C. Portella, Tetrahedron Lett., sous presse.
- 6 C. Portella, J.P. Pete, Tetrahedron Lett., **26** (1985) 211.
- 7 a) Minesota Mining and Manufacturing Co., Brit. 737 164, 1955. Chem. Abstr.: **50**, 13987.  
b) T. Nguyen, M. Rubinstein, C. Wakselman, J. Fluorine Chem., **11** (1978) 573.
- 8 A.N. Fomin, V.I. Saboutin, K.I. Pashkevich, D.V. Bazhenov, Y.K. Grishin, Y.A. Ustyniak, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. (1983) 2626.
- 9 F. Camps, J. Coll, A. Messeguer, A. Roca, Tetrahedron, **33** (1977) 1637.
- 10 J.L. Burdett, M.T. Rogers, J. Am. Chem. Soc., **86** (1964) 2105.
- 11 V. Bayer, R. Pastor, A. Cambon, J. Fluorine Chem., **20** (1982) 187.