

Received: March 29, 1991; accepted: June 25, 1991

SYNTHESE D'HETEROCYCLES F-ALKYLES PAR REACTION DE DIELS-ALDER SUR  
LES F-ALKYL PROPYNOATES.

A.NEZIS, J.FAYN et A.CAMBON

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

SUMMARY

Diels-Alder reactions of Ethyl F-alkyl propynoates with different substituted furans and pyrroles were realised.

Different products were obtained according to the substituents of the heterocyclic dienes and more surprisingly with the length of the F-alkyl chain.

RESUME

Les réactions de Diels-Alder des F-alkyl propynoates d'éthyle avec des dérivés diversement substitués du furane et du pyrrole ont été réalisées.

Les produits obtenus diffèrent selon la nature des substituants de l'hétérocycle diénique et chose plus surprenante à priori, en fonction de la longueur de la chaîne F-alkylée.

INTRODUCTION

Les alcynes perfluorés s'étant révélés d'excellents dipolarophiles et diénophiles [1 à 15] nous avons testé la réactivité des F-alkyl propynoates d'éthyle sur les hétérocycles diéniques furane et pyrrole.

---

\* See page 297 of this issue.

Notre but était d'accéder aux composés bicycliques et d'obtenir ensuite par réaction de rétro-Diels-Alder aux hétérocycles furaniques et pyrroliques F-alkylés et fonctionnalisés.

Le furane possédant une plus faible énergie de résonance que ses homologues pyrrole et thiophène, son caractère diénique est plus prononcé.

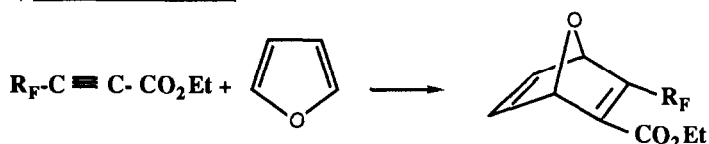
De nombreux travaux ont été effectués sur la réaction de Diels-Alder de furanes sur les diénophiles acétyléniques en série hydrocarbonée, mais ils sont plus rares en série perfluorée.

C.D.WEISS a étudié la réaction du furane et du 3,4-dicyanofurane sur le perfluorobut-2-yne [16] et récemment N.KUWABARA a fait réagir l'acide 6H-2-perfluorohexyn-2-oïque sur le furane [13].

Dans le cas du pyrrole, la réaction des diénophiles peut avoir lieu suivant deux voies, cycloaddition du type Diels-Alder et (ou) addition du type Michaël. La compétition entre ces deux réactions a été décrite en série hydrocarbonée notamment avec l'acide acétylènedicarboxylique et ses esters [18]. En série perfluorée, un seul exemple est connu, c'est la condensation du N-méthyl pyrrole avec le perfluorobut-2-yne [19]; les auteurs n'observant que des composés résultant initialement de la réaction de Diels-Alder.

## RESULTATS

### a) Furane non substitué :



Le mode opératoire le plus fréquemment rencontré dans la littérature est le chauffage à reflux du mélange des deux réactifs. Cette méthode ayant donné des résultats décevants, nous avons opéré dans des conditions proches de celles de S.LAHIRI [17], à savoir excès de diène, traces d'hydroquinone et chauffage à 50-100°C, dans un tube de Schlenk.

Dans ces conditions nous avons constaté, lorsque la chaîne fluorée est longue, l'obtention uniquement du produit d'addition 2-F-alkyl-3-éthoxycarbonyl-7-oxabicyclo (2,2,1) hepta-2,5-diène, par contre, avec  $\text{R}_F = \text{CF}_3$ , nous avons à côté du produit d'addition formation d'une forte quantité de polyadduits, principalement :

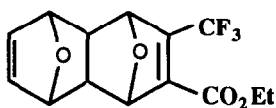


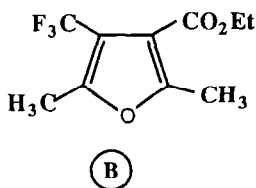
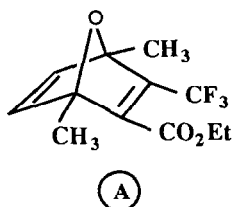
TABLEAU I

Rendement et conditions d'obtention des 2-F-alkyl-3-éthoxycarbonyl-7-oxa-(2,2,1) bicyclohepta-2,5-diènes

R <sub>F</sub>	t°C	Temps (h)	Rdt %
CF <sub>3</sub>	50	48	51
C <sub>5</sub> F <sub>11</sub>	80	36	81
C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	70-90	50	77
C <sub>7</sub> F <sub>15</sub>	75-90	48	79
C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>	50-70	48	68

b) 2,5-diméthylfurane

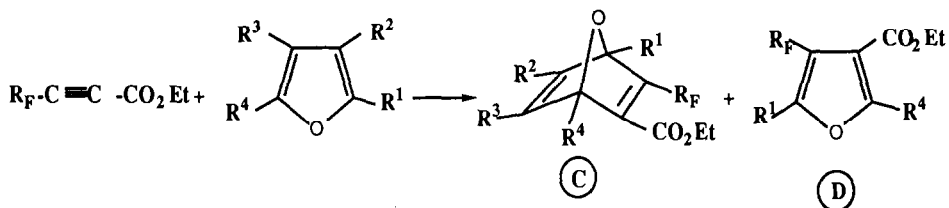
Dans ce cas aussi, les résultats varient selon la longueur de la chaîne. Avec une chaîne longue (R<sub>F</sub>=C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>), on obtient le produit attendu, alors qu'avec R<sub>F</sub>=CF<sub>3</sub> on obtient deux produits A (10%) et B (90%) :



Le pourcentage relatif de ces deux produits est relativement constant quand on fait varier la température de la réaction de 100 à 160°C; au delà, les pourcentages s'inversent et le produit A devient prépondérant (85-90%).

c) Furanes substitués par des groupements électroattracteurs

Il est bien connu que la présence de substituants électroattracteurs diminue la réactivité du furane. Effectivement, les résultats ont confirmé cette faible réactivité.



**TABLEAU II**  
**Rendements des produits C et D**

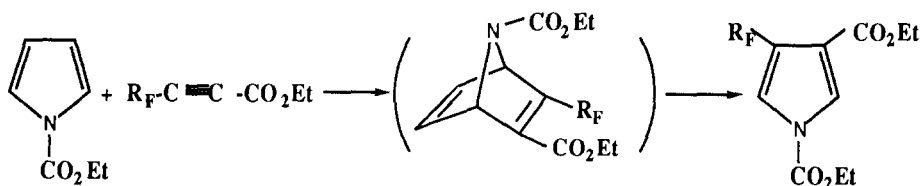
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Rdt C	Rdt D
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-CN} \end{array}$	H	H	H	0%	0%
CHO	H	H	H	0%	0%
H	CO <sub>2</sub> Et	CO <sub>2</sub> Et	H	85%	0%
H	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-CH}_3 \end{array}$	0%	<10%
-SO <sub>3</sub> Na	H	H	CHO	0%	0%

**d) Pyrroles :**

Les esters F-acétyléniques se sont avérés beaucoup moins réactifs que l'acétylène dicarboxylate de diméthyle et que le perfluorobut-2-yne.

Différents essais effectués sur des pyrroles diversement substitués n'ont généralement donné lieu à aucune réaction.

Seul le N-éthoxycarbonyl pyrrole nous a conduit au produit résultant de la réaction de rétro-Diels-Alder, le produit d'addition n'étant pas isolé :



**PARTIE EXPERIMENTALE**

Les spectres I.R. ont été effectués sur un spectromètre Leitz-Wetzlar TTTG. Les spectres RMN ont été enregistrés pour la RMN<sup>1</sup>H sur un Brucker W-80 et pour la <sup>19</sup>F RMN, sur un Brucker WS-90 DS (84,67MHz). Les spectres de masse ont été effectués sur un Nermag R-10-10 B(70ev). Les points de fusion ne sont pas corrigés.

Les esters F-alkylés ont été préparés selon les méthodes de la littérature [20,21].

1) 2-F-alkyl-3-éthoxycarbonyl-7-oxabicyclo (2,2,1) hepta-2,5-diènes

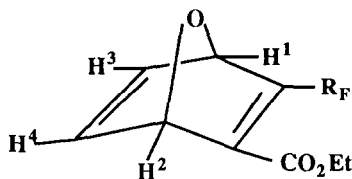
On place le 3-F-alkyl-propynoate d'éthyle, un excès (5 à 8 fois) de furane et des traces d'hydroquinone dans un tube de Schlenk. Après avoir établi le vide, on chauffe. Après évaporation du solvant, le produit est filtré sur Gel de Silice (éluant  $\text{CHCl}_3$ ).

I.R. :

Les spectres I.R. des 2-F-alkyl-3-éthoxycarbonyl-7-oxabicyclo-(2,2,1) heptadiènes sont semblables quelque soit la chaîne  $R_F$ . On note particulièrement une bande fine à  $1640\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=C}}$ ), la bande correspondant au  $\nu_{\text{C=O}}$  à  $1695\text{cm}^{-1}$  et enfin un large massif entre  $1100$  et  $1350\text{cm}^{-1}$  correspond au  $\nu_{\text{C-F}}$ .

R.M.N.  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{T.M.S.}$ ) :

Les spectres R.M.N. $^1\text{H}$  sont peu sensibles à la variation de la longueur de la chaîne  $R_F$  :

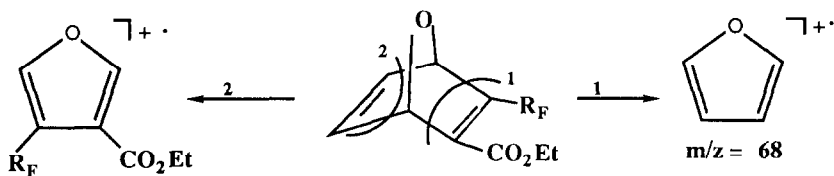


**TABLEAU III**  
Déplacements chimiques  $^1\text{H}(\text{CDCl}_3/\text{TMS})$  des 2-F-alkyl-3-éthoxycarbonyl-7-oxa-(2,2,1)bicyclohepta-2,5-diènes

$R_F$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_2$	$\text{H}^1-\text{H}^2$	$\text{H}^3-\text{H}^4$
$\text{C}_5\text{F}_{11}$	1,25 (t)	4,25 (q)	5,62 (m)	7,12 (d) 7,27 (d)
	$^3J = 7\text{Hz}$	$^3J = 7\text{Hz}$		$^3J_{\text{cis}} = 6\text{Hz}$
$\text{C}_6\text{F}_{13}$	1,28 (t)	4,26 (q)	5,66 (m)	7,14 (d) 7,27 (d)
	$^3J = 7\text{Hz}$	$^3J = 7\text{Hz}$		$^3J_{\text{cis}} = 6\text{Hz}$
$\text{C}_7\text{F}_{15}$	1,28 (t)	4,21 (q)	5,56 (m)	7,07 (d) 7,25 (d)
	$^3J = 7\text{Hz}$	$^3J = 7\text{Hz}$		$^3J_{\text{cis}} = 6\text{Hz}$
$\text{C}_8\text{F}_{17}$	1,27 (t)	4,27 (q)	5,65 (m)	7,15 (d) 7,30 (d)
	$^3J = 7\text{Hz}$	$^3J = 7\text{Hz}$		$^3J_{\text{cis}} = 6\text{Hz}$

S.M. :

On remarque dans tous les cas un faible pic moléculaire (1 à 2%), le pic de base est dans tous les cas  $m/z = 68$  correspondant à rupture rétro-Diels-Alder :



La rupture (2) est défavorisée, l'ion furannique étant déstabilisé par les deux groupements électro-attracteurs.

a) 2-F-pentyl-3-éthoxycarbonyl-7-oxabicyclo (2,2,1) hepta-2,5-diène

1,0g ( $2,7 \cdot 10^{-3}$  mole) de 3-F-pentyl propynoate d'éthyle, 1,0g ( $15 \cdot 10^{-3}$  mole) de furane et des traces d'hydroquinone sont chauffés 36h à  $80^\circ C$ . On isole 0,96g de produit (Rdt = 81%).

R.M.N.  $^{19}F$  : ( $CDCl_3/CFCl_3$ )  $\delta = -81,4$  (3F,t),  $-108,9$  (1F,dt, $J^2=280Hz$ ,  $J^3=12Hz$ ),  $-112,3$  (1F,dt, $J^2=280Hz$ ,  $J^3=12Hz$ ),  $-122,1$  (2F,m),  $-123,1$  (2F,m),  $-126,7$  (2F,m).

S.M. : ( $m/z$ ) 434( $M^+$ ), 389, 141, 68.

b) 2-F-hexyl-3-éthoxycarbonyl-7-oxabicyclo (2,2,1) hepta-2,5 diène

0,8g ( $1,92 \cdot 10^{-3}$  mole) de 3-F-hexyl propynoate d'éthyle, 1g ( $15 \cdot 10^{-3}$  mole) de furane et des traces d'hydroquinone conduisent à 0,71g de produit (Rdt = 77%).

R.M.N.  $^{19}F$  : ( $CDCl_3/CFCl_3$ )  $\delta = -81,4$  (3F,t),  $-108,8$  (1F,dt, $J^2=280Hz$ ,  $J^3=12Hz$ ),  $-112,8$  (1F,dt, $J^2=280Hz$ ,  $J^3=12Hz$ ),  $-122,0$  (2F,m),  $-122,2$  (2F,m),  $-123,4$  (2F,m),  $-126,8$  (2F,m).

S.M. : ( $m/z$ ) 484( $M^+$ ), 439, 191, 68.

c) 2-F-heptyl-3-éthoxycarbonyl-7-oxabicyclo (2,2,1) hepta-2,5 diène

0,93g ( $2 \cdot 10^{-3}$  mole) de 3-F-heptyl propynoate d'éthyle conduisent à 0,71g de produit (Rdt = 79%).

**R.M.N.  $^{19}\text{F}$**  : ( $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$ )  $\delta = -81,4$  (3F,t),  $-106,5$  (1F,dt, $J^2=300\text{Hz}$ ),  $-111,5$  (1F,dt, $J^2=300\text{Hz}$ ),  $-120,9$  (4F,m),  $-122,5$  (2F,m),  $-123,3$  (2F,m),  $-126,7$  (2F,m).

**S.M.** : (m/z) 534( $\text{M}^+$ ), 489, 68.

d) 2-F-octyl-3-éthoxycarbonyl-7-oxabicyclo(2.2.1) hepta-2.5 diène

0,7g de 3-F-octyl propynoate d'éthyle donnent 0,58g de produit (Rdt = 68%).

**R.M.N.  $^{19}\text{F}$**  : ( $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$ )  $\delta = -81,4$  (3F,t),  $-109,0$  (1F, $J^2=280\text{Hz}$ ),  $-112,5$  (1F, $J^2=280\text{Hz}$ ),  $-122,1$  (6F,m),  $-122,3$  (2F,m),  $-123,3$  (2F,m),  $-126,7$  (2F,m).

2) 2-F-alkyl-3-éthoxycarbonyl-1,4--diméthyl-7-oxa bicyclo(2.2.1) hepta-2.5 diènes

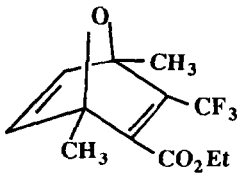
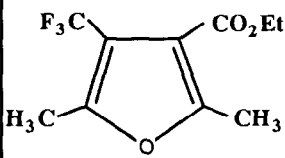
Le 3-F-alkyl propynoate d'éthyle, un excès de 2,5-diméthylfurane et des traces d'hydroquinone en solution dans le xylène (10ml pour  $5 \cdot 10^{-3}$  mole de diénophile), sont chauffés pendant 24h dans un tube de Schlenk.

Après évaporation du solvant, le résidu est chromatographié sur colonne de Gel de Silice (éluant  $\text{CHCl}_3$ ).

a) 2-F-méthyl-3-éthoxycarbonyl-1,4--diméthyl-7-oxabicyclo(2.2.1) hepta-2.5 diène

0,8g ( $4,8 \cdot 10^{-3}$  mole) de 3-F-méthyl propynoate d'éthyle, 0,6g ( $6,5 \cdot 10^{-3}$  mole) de 2,5-diméthylfurane sont chauffés à  $150^\circ\text{C}$  pendant 24h. On recueille 0,85g de produit qui est un mélange du composé attendu (90%) et du 3-éthoxycarbonyl-4-F-méthyl-2,5 diméthylfurane. Les deux produits n'ont pas été séparés mais sont identifiés par GC/MS et RMN des mélanges 90/10 et 10/90 (cf. Tableau IV) :

**TABLEAU IV**

	R.M.N. $^{19}\text{F}$	R.M.N. $^1\text{H}$	S.M.(m/z)
	-63,7 (3F)	1,35 (3H,t) 1,70 (3H,s) 1,78 (3H,s) 4,25 (2H,q) 6,82 (1H,q) 6,95 (1H,d)	262( $\text{M}^+$ ) 169 96 43
	-57,1 (3F)	1,0 (3H,t) 2,4 (3H,s) 2,58 (3H,s) 4,20 (2H,q)	236( $\text{M}^+$ ) 191 169 43

b) 2-F-heptyl-3-éthoxycarbonyl-1,4-diméthyl-7-oxabicyclo(2,2,1) hepta-2,5 diène

0,95g ( $2.10^{-3}$  mole) de 3-F-heptylpropynoate d'éthyle, 0,3g( $3,25.10^{-3}$  mole) de 2,5-diméthylfurane sont chauffés à 100°C pendant 24h. On recueille 0,85g de produit (Rdt = 75%).

R.M.N.  $^1\text{H}$  : ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$  = 6,95 (1H,d), 6,75 (1H,d), 4,25(2H,q), 1,75 (3H,s), 1,63 (3H,s), 1,25 (3H,t).

R.M.N.  $^{19}\text{F}$  : ( $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$ )  $\delta$  = -81,4 (3F,t), -106,7 (1F,m), -111,2 (1F,m), -120,7 (4F,m), -122,3 (2F,m), -122,4 (2F,m), -126,7 (2F,m).

S.M. : (m/z) 548( $\text{M}^+$ ), 522,169,96, 43.

I.R. : ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2295 ( $\nu_{\text{C-H}}$ ), 1630 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ), 1695 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1100-1300 ( $\nu_{\text{CF}}$ ).

3) 2-F-alkyl-3,5,6-triéthoxycarbonyl-7-oxabicyclo(2,2,1) hepta-2,5 diène

Le mode opératoire est le même que précédemment avec des temps de chauffage plus long (4 à 5 jours).

Si le groupement F-alkyl est long ( $\text{C}_3\text{F}_{11}$  ou  $\text{C}_7\text{F}_{15}$ ) on aboutit au produit d'addition exclusivement; avec  $\text{R}_f = \text{CF}_3$  on recueille à côté du produit normal environ 10% de 2,3,5,6-tétraéthoxycarbonyl-7-oxabicyclo (2,2,1) hepta-2,5 diène. Ce dernier n'a pas été isolé et a été identifié par GC/SM (m/z = 382 ( $\text{M}^+$ ), 263,235,189,139).

a) 2-F-méthyl-3,5,6-triéthoxycarbonyl-7-oxabicyclo(2,2,1) hepta-2,5 diène

0,5g ( $3.10^{-3}$  mole) de 3-F-méthylpropynoate d'éthyle, 0,63g( $3.10^{-3}$  mole) de 3,4-diéthoxycarbonylfurane, des traces d'hydroquinone en solution dans 10ml de xylène sont chauffés à 110°C pendant 24h. Après évaporation du solvant, le résidu est filtré sur gel de silice, (éluant  $\text{CHCl}_3$ ), le solide recueilli est recristallisé dans l'hexane (0,39g, Rdt = 34%,  $\text{F}^\circ\text{C} = 65^\circ\text{C}$ ).

R.M.N.  $^1\text{H}$  : ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$  = 1,30 (9H,t), 4,25 (6H,q), 5,95(2H,m).

R.M.N.  $^{19}\text{F}$  : ( $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$ )  $\delta$  = -61,3 (3F).

S.M. : (m/z) 378( $\text{M}^+$ ), 259,237,231, 180,167,163,139.

I.R. : ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2985 ( $\nu_{\text{C-H}}$ ), 1695 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1636 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ), 1100-1300 ( $\nu_{\text{CF}}$ ).



b) 2-F-pentyl-3,5,6-triéthoxycarbonyl-7-oxabicyclo(2,2,1) hepta-2,5 diène

0,9g ( $2,4 \cdot 10^{-3}$  mole) de 3-F-pentylpropynoate d'éthyle, 0,52g ( $2,4 \cdot 10^{-3}$  mole) de 3,4-diéthoxycarbonylfurane, des traces d'hydroquinone en solution dans 20ml de xylène, chauffés à 110°C pendant 5 jours conduisent à 0,73g de produit (Rdt = 52%, F°C = 52°C).

R.M.N.  $^1\text{H}$  : ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$  = 1,28 (9H,t), 4,24 (6H,q), 5,95(2H,m).

R.M.N.  $^{13}\text{F}$  : ( $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$ )  $\delta$  = -81,4 (3F,t) -113,7(2F,m), -122,1(2F,m), -123,3(2F,m), -126,7(2F,m).

S.M. : (m/z) 578( $\text{M}^+$ ), 459,431,380, 363,237,213,189,167,161,141,139.

I.R. : ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2985 ( $\nu_{\text{C-H}}$ ), 1700 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1640 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ), 1100-1300 ( $\nu_{\text{CF}}$ ).

c) 2-F-heptyl-3,5,6-triéthoxycarbonyl-7-oxabicyclo(2,2,1) hepta-2,5 diène

2,0g ( $4,2 \cdot 10^{-3}$  mole) de 3-F-heptylpropynoate d'éthyle, 0,9g ( $4,2 \cdot 10^{-3}$  mole) de 3,4-diéthoxycarbonylfurane des traces d'hydroquinone en solution dans 10ml de xylène sont chauffés à 110°C pendant 4 jours. On recueille après recristallisation dans l'hexane 2,54g de produit (Rdt = 87%), F°C = 54°C).

R.M.N.  $^1\text{H}$  : ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$  = 1,31 (9H,t), 4,27 (6H,q), 5,96(2H,m).

R.M.N.  $^{13}\text{F}$  : ( $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$ )  $\delta$  = -81,3 (3F,t) -114,4(2F,m), -121,7(4F,m), -122,9(2F,m), -123,9(2F,m), -126,6(2F,m).

S.M. : (m/z) 678( $\text{M}^+$ ), 559,531,480, 463,213,189,167,161,141,139.

I.R. : ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2980 ( $\nu_{\text{C-H}}$ ), 1696 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1640 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ), 1100-1300 ( $\nu_{\text{CF}}$ ).

4) 1,4-diéthoxycarbonyl-3-F-alkyl pyrroles

Un mélange équimolaire de 3-F-alkylpropynoate d'éthyle et de 1-éthoxycarbonylpyrrole en solution dans du xylène (5ml pour  $10^{-3}$  mole de diénophile) sont placés dans un tube de Schlenk.

Après établissement du vide, on chauffe à 130-140°C.

Après évaporation du solvant, le 1-éthoxycarbonylpyrrole n'ayant pas réagi est séparé par distillation (60°C/200mmHz).

Le résidu est alors dissous dans le  $\text{CHCl}_3$  et filtré sur gel de silice.

a) 1,4-diéthoxycarbonyl-3-F-méthyl pyrrole

0,5g ( $3.10^{-3}$  mole) de 3-F-méthylpropynoate d'éthyle et 0,42g( $3.10^{-3}$  mole) de 1-éthoxycarbonylpyrrole dans 15ml de xylène conduisent à 0,37g de produit (Rdt = 44%).

R.M.N.  $^1\text{H}$ : ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$  = 7,82 (1H,s), 7,55 (1H,s), 4,47(2H,q), 4,25(2H,q), 1,40(3H,t), 1,25 (3H,t).

R.M.N.  $^{19}\text{F}$ : ( $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$ )  $\delta$  = -59,6 (3F,s).

S.M.: (m/z)279( $\text{M}^+$ ), 234,190,162.

b) 1,4-diéthoxycarbonyl-3-F-pentyl pyrrole

1,5g ( $4.10^{-3}$  mole) de 3-F-pentyl propynoate d'éthyle et 0,56g( $4.1.10^{-3}$  mole) de 1-éthoxycarbonyl conduisent à 1,02g de produit (Rdt = 51%).

R.M.N.  $^1\text{H}$ : ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$  = 7,9 (1H,s), 7,55 (1H,s), 4,47(2H,q), 4,25(2H,q), 1,45(3H,t), 1,32 (3H,t).

R.M.N.  $^{19}\text{F}$ : ( $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$ )  $\delta$  = -81,4 (3F,t), -104,2(2F,m), -120,7(2F,m), -123,1 (2F,m), -126,8(2F,m).

S.M.: (m/z)479( $\text{M}^+$ ), 362,361,140.

c) 1,4-diéthoxycarbonyl-3-F-heptyl pyrrole

1,68g ( $3.6.10^{-3}$  mole) de 3-F-heptylpropynoate d'éthyle et 0,50g( $43.6.10^{-3}$  mole) de 1-éthoxycarbonylpyrrole conduisent à 1.35g de produit (Rdt = 65%).

R.M.N.  $^1\text{H}$ : ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$  = 7,95 (1H,s), 7,55 (1H,s), 4,49(2H,q), 4,30(2H,q), 1,45(3H,t), 1,32 (3H,t),.

R.M.N.  $^{19}\text{F}$ : ( $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$ )  $\delta$  = -81,3 (3F,t), -105,2(2F,m), -120,6(4F,m), -121,6 (2F,m), -122,4(2F,m), -126,8(2F,m).

S.M.: (m/z)579( $\text{M}^+$ ), 534,490, 462, 461, 140.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 Y.KOBAYASHI, I.KUMADAKI,S.FUJINO, *Heterocycles*,7(1977) 871.
- 2 Y.KOBAYASHI, I.KUMADAKI,T.YOSHIDA, *Heterocycles*,8(1977) 387.
- 3 J.GALLUCI,Thèse,Nice(1978).
- 4 F.MASSA,H.HANACK,L.R.SUBRAMANIAN,*J.Fluorine Chem.*,19(1982) 601.
- 5 J.FROISSARD,J.GREINER,R.PASTOR, A.CAMBON,*J.Fluorine Chem.*,26(1984) 47.
- 6 Y.C.SHEN,J.H.ZHENG,Y.Z.HUANG,*Synthesis*,(1985) 970.
- 7 J.FAYN,A.NEZIS,A.CAMBON,*J.Fluorine Chem.*,36(1987) 479.
- 8 R.E.PUTMANN, R.J.HARDER,J.E.CASTLE,*J.Am.Chem.Soc.*,83(1961) 391.
- 9 C.G.KRESPAN,B.C.Mc KUSICK,T.L.CAIRNS,*J.Am.Chem.Soc.*,83(1961) 3428.
- 10 R.S.H.LIN,C.G.KRESPAN,*J.Org.Chem.*,34(1969) 1271.
- 11 R.J. De PASQUALE,C.D.PADGETT,P.W.ROSSER,*J.Org.Chem.*,40(1975) 810.
- 12 K.HIROAO,A.YAMASHITA,O.YONEMITSU,*J.Fluorine Chem.*,36(1987) 293.
- 13 M.KUWABARA,K.FUKUNISHI,M.NOMURA,H.YAMANAKA,*J.Fluorine Chem.*,  
41 (1988) 227.
- 14 T.HIYAMA,K.SATO,*Synlett*,1(1990) 53.
- 15 A.NEZIS,J.FAYN,A.CAMBON,*J.Fluorine Chem.*, 53 (1991) 297.
- 16 C.D.WEISS,*J.Org.Chem.*,27, (1962) 3693.
- 17 S.LAHIRI,V.DABRAL,M.MAHAJAN,M.GEORGE,*Tetrahedron*,33(1977) 3247.
- 18 a/ *Advances in Heterocyclic Chemistry* : A.R.KATRITZKY, A.J. BOULTON, 16,87,  
*Academic Press, New York, London* (1974);  
b/ R.M.ACHESON,J.M.VERNON,*J.Chem.Soc.*(1962) 1148.
- 19 J.C.BLAZEJEWSKI,D.CANTACUZENE,C.WAKSELMAN,*Tetrahedron  
Lett.* (1975) 363.
- 20 J.FROISSARD,J.GREINER,R.PASTOR,A.CAMBON,*J.Fluorine Chem.*,17(1981) 249.
- 21 a/ Y.Z.HUANG,Y.C.SHEN,K.T.SHEN,C.C.WANG,*Acta Chim.Sin.*,37 (1979) 47,  
*Chem. Abstr.* 91 (1979) 19853;  
b/ Y.Z.HUANG,Y.C.SHEN,W.DING,J.ZHENG,*Tetrahedron Lett.* (1981) 5283.