

# O-Alkylation des 1-*F*-alkyl-2-fluoroéthanol: synthèse d'acétals et d'éthers vinyliques *F*-alkylés

C. Driss<sup>a</sup>, M.M. Chaabouni<sup>b</sup> et A. Baklouti<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire de Chimie Organique Structurale, Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitaire, 1060 Tunis (Tunisie)

<sup>b</sup>Ecole Supérieure des Industries Alimentaires, 58 Alain Savary, 1003 Tunis (Tunisie)

(Reçu le 16 février 1993; accepté le 17 juillet 1993)

## Abstract

O-Alkylation of 1-*F*-alkyl-2-fluoroethanols may be achieved at 25–40 °C by the action of halogenated derivatives in a basic medium and in the presence of a phase-transfer catalyst. This reaction is followed in most cases by dehydrofluorination to yield polyfluorinated vinyl acetals when the alkylating agent is dichloromethane and *F*-alkylated vinyl ethers when it is a monohalogenated derivative. With some other alkylating agents (iodomethane, 3-bromocyclohexene, 1-bromo-3-methylbut-2-ene and 1-bromobut-2-ene), partial or no dehydrofluorination is achieved in the homogeneous phase by the action of KOH in triethylene glycol at 100 °C.

## Résumé

L'action à 25–40 °C, en milieu basique et en présence de catalyseur de transfert de phase, de dérivés halogénés sur les 1-*F*-alkyl-2-fluoroéthanol se traduit par une O-alkylation suivie dans la majorité des cas par une réaction de déshydrofluoruration pour donner des acétals vinyliques polyfluorés quand l'agent alkylant est le dichlorométhane et des éthers vinyliques *F*-alkylés quand l'agent alkylant est un dérivé monohalogéné. Avec certains agents alkylants (iodométhane, 3-bromocyclohexène, 1-bromo-3-méthylbut-2-ène et 1-bromobut-2-ène) la réaction de déshydrofluoruration, partielle ou absente, est complétée en milieu homogène par l'action à 100 °C de KOH dans le triéthylèneglycol.

## Introduction

En milieu basique, les études de réactivité des alcools  $\alpha$ -monofluorés ont permis de mettre en évidence la solidité, au sein de ces dérivés, de la liaison C–F [1–3]. Dans le présent travail nous avons étudié le comportement, en milieu basique en utilisant un catalyseur de transfert de phase, du fluor solitaire des 1-*F*-alkyl-2-fluoroéthanol [4]. Dans un tel milieu ces alcools se transforment en alcoolates qui réagissent avec un dérivé halogéné pour donner des éthers polyfluorés [5–7]. La déshydrofluoruration de ces éthers qui se traduit par le départ du fluor solitaire a lieu dans la majorité des cas pour conduire, en une seule étape et dans des conditions douces de températures 25–40 °C, à l'éther d'énol correspondant. Si cette dernière réaction est incomplète ou absente elle est achevée ou réalisée par action à 100 °C de KOH dans le triéthylèneglycol (TEG) sur le ou les produits de la réaction d'O-alkylation (Schéma 1).

\*Auteur auquel la correspondance doit être adressée.

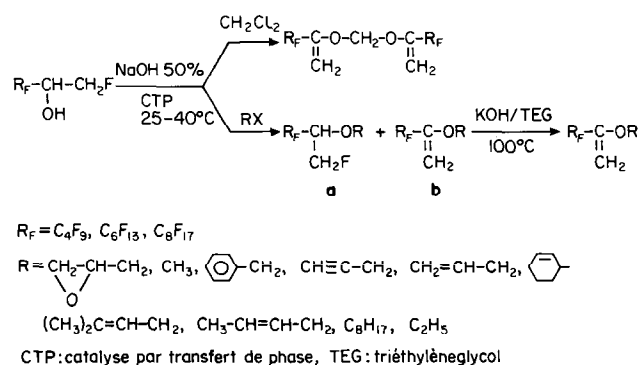

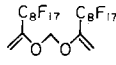
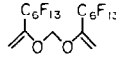
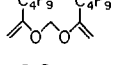
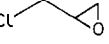
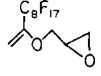
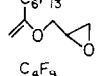
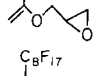



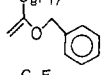
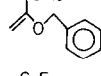







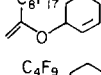
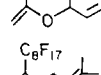

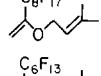
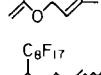
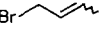
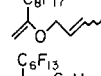
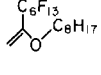



Schéma 1.

## Résultats et discussion

Les résultats du schéma réactionnel 1 regroupés dans le Tableau 1 montrent que l'alkylation de l'anion 1-*F*-alkyl-2-fluoroéthylate est possible. Ces alcoolates ne se transforment pas en oxiranes comme leurs homologues *F*-alkylés  $\alpha$ -bromés [8, 9]. Dans la soude à 50% et en

TABLEAU 1. Préparation d'éthers vinyliques F-alkylés dans les conditions de la catalyse par transfert de phase<sup>a</sup> éventuellement suivie d'une déshydrofluoration par KOH/TEG à 100 °C

N°	R <sub>F</sub> -CH-CH <sub>2</sub> F   OH	R-X	Durée (h)	Rapport <sup>b</sup> a/b	Ether vinylique <i>b</i>	Rdt. <sup>c</sup> (%)
1	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>		48	0:100		51
2	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>		36	0:100		56
3	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>		30	0:100		53
4	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>		6	0:100		66
5	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>		4	0:100		66
6	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>		3	0:100		66
7	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>	CH <sub>3</sub> I	24	85:15		51
8	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3\text{I} \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2 \end{array} \right.$	24	100:0		52
				0:100		50
9	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>		6	0:100		50
10	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>		6	0:100		40
11	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>		6	0:100		51
12	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>		6	0:100		74
13	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>		8	0:100		52
14	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>		4	0:100		61
15	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>		24	0:100		45
16	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>		24	45:55		46
17	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>		24	100:0		50
18	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>		24	100:0		62
19	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>		24	100:0		40
20	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> Br	24	0:100		40
21	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{I} \end{array} \right.$	24	0:100		49
				85:15		50

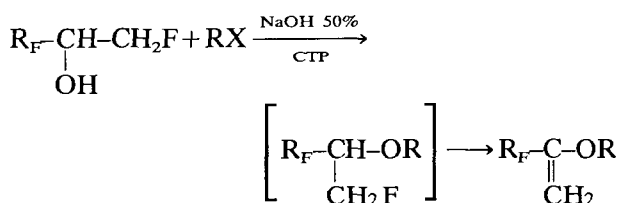
<sup>a</sup>Le solvant utilisé est l'éther éthylique sauf dans le cas de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et l'épichlorhydrine qui sont utilisés comme réactif et solvant.

<sup>b</sup>Rapport d'éther β-fluoré (a) et d'éther vinylique (b) suite à la réaction d'O-alkylation en catalyse par transfert de phase.

<sup>c</sup>Rendement en éther vinylique à partir de l'alcool introduit.

présence de catalyseur de transfert de phase ces 1-F-alkyl-2-fluoroéthanol sont récupérés intégralement après 24 h de contact.

Lorsque l'agent alkylant est le dichlorométhane, l'épichlorhydrine, le chlorure de benzyle, le bromure de propargyle, le 1-bromooctane, le bromoéthane ou le chlorure d'allyle nous n'avons pas pu isoler l'éther  $\beta$ -fluoré correspondant qui subit *in situ*, une réaction de déshydrofluoruration pour donner l'éther vinylique correspondant



Ce résultat est conforme aux données relatives à la grande mobilité de l'hydrogène porté par le carbone F-alkylé [10, 11].

L'utilisation d'un iodure d'alkyle ( $\text{CH}_3\text{I}$  ou  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ) comme agent alkylant nécessite une quantité stoechiométrique en sel d'ammonium quaternaire en raison de la formation d'ions iodures qui s'associent au cation ammonium empêchant ainsi le catalyseur de jouer son rôle dans la réaction [12]. Contrairement aux cas des halogénures d'alkyles cités précédemment, la déshydrofluoruration est ici partielle (15%) ou n'a pas lieu même en présence d'une quantité double de catalyseur. En remplaçant ces iodures d'alkyles par les sulfates et bromures homologues la déshydrofluoruration devient totale et nous obtenons directement l'éther vinylique. D'après ces résultats il semble que si la déprotonation de l'alcool peut avoir lieu à l'interface, la déshydrofluoruration de l'éther formé ne peut avoir lieu que dans la phase organique où le transfert de la base responsable de cette déshydrofluoruration devient très difficile à cause de l'association préférentielle entre  $\text{I}^-$  et le cation ammonium [12]. L'influence de la chaîne hydrocarbonée de l'agent alkylant apparaît à travers les résultats obtenus avec  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$  à chaîne linéaire longue pour lequel la déshydrofluoruration est totale et le 1-bromo-3-méthylbut-2-ène à chaîne ramifiée et pour lequel la déshydrofluoruration n'a pas lieu à cause du phénomène d'encombrement stérique.

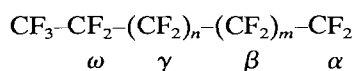
La nature de la chaîne perfluorée des fluoroéthers joue également un rôle dans la réaction de déshydrofluoruration. Les interactions ( $I\pi$ ) déstabilisent les éthers déprotonés d'autant plus que la chaîne F-alkylée est longue entraînant ainsi une élimination en  $\beta$  de l'ion fluorure plus rapide quand  $\text{R}_F = \text{C}_8\text{F}_{17}$  que  $\text{R}_F = \text{C}_6\text{F}_{13}$ . C'est ce que nous observons entre autres avec le 3-bromocyclohexène où la déshydrofluoruration est totale

quand  $\text{R}_F = \text{C}_8\text{F}_{17}$  et partielle quand  $\text{R}_F = \text{C}_4\text{F}_9$  (55%) (voir Tableau 1).

A travers ces résultats il semble que la déshydrofluoruration, elle-même liée à la mobilité de l'hydrogène du carbone F-alkylé, dépend de la nature du groupement alkyle de l'agent alkylant et de la longueur de la chaîne perfluorée du 1-F-alkyl-2-fluoroéthanol qui subit la O-alkylation.

## Partie expérimentale

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  ont été réalisés sur un appareil JEOL NM-PMX (60 MHz) avec le TMS comme référence interne. Les spectres RMN  $^{19}\text{F}$  ont été obtenus sur un appareil JEOL C-HL 60 (56,4 MHz) ou Bruker WH 90 DS (84,67 MHz) avec  $\text{CFCl}_3$  comme référence interne. L'attribution des signaux des groupements difluorométhylènes des chaînes  $\text{R}_F$  est effectuée selon:



Les spectres de masse ont été réalisés sur un appareil Hewlett Packard 5990A ou Nermag R 10-10C. Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer 681.

Tous les halogénures d'alkyles utilisés sont des produits commerciaux, mis à part le 3-bromocyclohexène, qui est obtenu à partir du cyclohexène par action dans  $\text{CCl}_4$  de la NBS [13]. Les 1-F-alkyl-2-fluoroéthanol [4] sont obtenus par action du fluorhydrate de diisopropylamine triacide sur les F-alkyl oxiranes [8].

### O-Alkylation par $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ [3a]

Dans un Erlenmeyer on place une solution de soude à 50% formée de 5 g de NaOH dans 5 ml d'eau, 5 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et  $5 \times 10^{-4}$  mol de  $\text{Bu}_4\text{NHSO}_4$ . A température ambiante et sous agitation on ajoute goutte à goutte  $5 \times 10^{-3}$  mol de 1-F-alkyl-2-fluoroéthanol dissous dans 5 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Le mélange est ensuite agité à 25 °C durant 30-48 h. En fin de réaction, vérifiée par CPV, on ajoute 10 ml d'eau et on extrait à l'éther. La phase organique est lavée à l'eau puis séchée sur  $\text{MgSO}_4$ . Après évaporation l'acétal est purifié par distillation.

### O-Alkylation par l'épichlorhydrine [3b]

Le mode opératoire reste le même que précédemment; la durée de la réaction varie de 3-6 h selon la longueur de la chaîne perfluorée.

Les caractéristiques physiques et spectrales des composés (**1b-6b**) ont été déterminés dans nos travaux antérieurs [3].

*O-Alkylation par CH<sub>3</sub>I, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I*

Dans un Erlenmeyer on place 10 ml de NaOH 50%,  $5 \times 10^{-3}$  mol de chlorure de benzyl triéthylammonium,  $2 \times 10^{-2}$  mol de CH<sub>3</sub>I et 10 ml d'éther éthylique. A température ambiante et sous agitation on ajoute goutte à goutte  $5 \times 10^{-3}$  mol de 1-F-alkyl-2-fluoroéthanol dissous dans 10 ml d'éther éthylique. Après 24 h d'agitation à 25 °C, on ajoute 10 ml d'eau et on extrait à l'éther. La phase organique est lavée à l'eau puis séchée sur MgSO<sub>4</sub>.

1-Heptadécafluorooctyl-1-méthoxy-2-fluoroéthane (**7a**): RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 3,60 (3H, s); 3,80–4,16 (1H, m); 4,66 (2H, dm, *J* = 46,0 Hz) ppm. RMN <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>) δ: -81,5 (3F, CF<sub>3</sub>); -121,1 (2F, CF<sub>2</sub> α); -122,5 (8F, (CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub> β); -123,4 (2F, CF<sub>2</sub> γ); -126,8 (2F, CF<sub>2</sub> ω); -232,2 (1F, dt, *J* = 45,2 Hz, *J* = 15,2 Hz, CH<sub>2</sub>F) ppm. Masse *m/z* (intensité): 131 (13); 119 (12); 77 (100, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>FO<sup>+</sup>); 69 (35); 43 (36).

1-Tridécafluorohexyl-1-méthoxy-2-fluoroéthane (**8a**): Eb./20 = 62 °C. Rdt. = 64%. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 3,56 (3H, s); 3,70–4,13 (1H, m); 4,63 (2H, dm, *J* = 46,0 Hz) ppm.

*O-Alkylation par les halogénures d'allyles, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>Br et C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br*

Dans un Erlenmeyer on place une solution de soude à 50% formée de 5 g de NaOH dans 5 ml d'eau, 10 ml d'éther éthylique et  $5 \times 10^{-4}$  mol de Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>4</sub>. A température ambiante et sous agitation on ajoute goutte à goutte  $5 \times 10^{-3}$  mol de 1-F-alkyl-2-fluoroéthanol et  $5,5 \times 10^{-3}$  mol de RX fraîchement distillé (R = allyle, benzyle, éthyle, octyle, propargyle) dans 10 ml d'éther éthylique. Le mélange est ensuite agité à 40 °C durant 4–24 h. En fin de réaction, vérifiée par CPV, on ajoute 10 ml d'eau et on extrait à l'éther. La phase organique est lavée à l'eau puis séchée sur MgSO<sub>4</sub>. Après évaporation le produit est isolé par distillation.

1-Heptadécafluorooctyl-1-benzyloxyéthylène (**9b**): Eb./0,06 = 90 °C. Rdt. = 50%. IR (CHCl<sub>3</sub>) (cm<sup>-1</sup>): 1650 (C=C). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 4,50–4,96 (2H, m); 4,80 (2H, s); 7,30 (5H, s) ppm.

1-Tridécafluorohexyl-1-benzyloxyéthylène (**10b**): Eb./0,2 = 77 °C. Rdt. = 40%. IR (CHCl<sub>3</sub>) (cm<sup>-1</sup>): 1650 (C=C). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 4,50–4,96 (2H, m); 4,80 (2H, s); 7,30 (5H, s) ppm. RMN <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>) δ: -81,5 (3F, CF<sub>3</sub>); -117,0 (2F, CF<sub>2</sub> α); -122,9 (4F, (CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub> β); -123,0 (2F, CF<sub>2</sub> γ); -126,7 (2F, CF<sub>2</sub> ω) ppm.

3-Oxa-2-heptadécafluorooctylhex-1-èn-5-yne (**11b**): Eb./15 = 103 °C. Rdt. = 51%. IR (CHCl<sub>3</sub>) (cm<sup>-1</sup>): 3305 (C–H); 2400 (C=C), 1650 (C=C). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 2,50 (1H, t, *J* = 1,5 Hz); 4,50 (2H, d, *J* = 1,5 Hz); 4,60–5,10 (2H, m) ppm. RMN <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>) δ: -81,3 (3F, CF<sub>3</sub>); -116,9 (2F, CF<sub>2</sub> α); -122,5 (6F, (CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>); -123,1 (4F, (CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub> γ); -126,7 (2F, CF<sub>2</sub> ω) ppm. Masse

*m/z* (intensité): 500 (6, M<sup>+</sup>); 131 (6); 81 (39); 69 (9); 54 (15); 53 (100).

3-Oxa-2-heptadécafluorooctylhexa-1,5-diène (**12b**): Eb./15 = 90 °C. Rdt. = 61%. IR (CHCl<sub>3</sub>) (cm<sup>-1</sup>): 1650 (C=C). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 4,26 (2H, d, *J* = 5,0 Hz); 4,36–4,86 (2H, m); 5,10–5,50 (2H, m); 5,60–6,30 (1H, m) ppm. RMN <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>) δ: -81,4 (3F, CF<sub>3</sub>); -116,9 (2F, CF<sub>2</sub> α); -122,4 (6F, (CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub> β); -123,1 (4F, (CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub> γ); -126,6 (2F, CF<sub>2</sub> ω) ppm.

3-Oxa-2-tridécafluorohexylhexa-1,5-diène (**13b**): Eb./55 = 86 °C. Rdt. = 52%. IR (CHCl<sub>3</sub>) (cm<sup>-1</sup>): 1650 (C=C). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 4,26 (2H, d, *J* = 5,0 Hz); 4,36–4,86 (2H, m); 5,10–5,50 (2H, m); 5,60–6,30 (1H, m) ppm. RMN <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>) δ: -81,5 (3F, CF<sub>3</sub>); -116,9 (2F, CF<sub>2</sub> α); -122,7 (4F, (CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub> β); -123,1 (2F, CF<sub>2</sub> γ); -126,7 (2F, CF<sub>2</sub> ω) ppm.

3-Oxa-2-nonafluorobutylhexa-1,5-diène (**14b**): Eb./70 = 66 °C. Rdt. = 74%. IR (CHCl<sub>3</sub>) (cm<sup>-1</sup>): 1650 (C=C). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 4,26 (2H, d, *J* = 5,0 Hz); 4,36–4,86 (2H, m); 5,10–5,50 (2H, m); 5,60–6,30 (1H, m) ppm. RMN <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>) δ: -81,6 (3F, CF<sub>3</sub>); -117,2 (2F, CF<sub>2</sub> α); -124,0 (2F, CF<sub>2</sub> β); -126,9 (2F, CF<sub>2</sub> ω) ppm. Masse *m/z* (intensité): 302 (0,5, M<sup>+</sup>); 87 (37); 69 (20, CF<sub>3</sub><sup>+</sup>); 55 (100); 42 (11); 41 (49).

1-Heptadécafluorooctyl-1-(cyclohex-2-ényloxy)-éthylène (**15b**): Eb./0,05 = 79 °C. Rdt. = 45%. IR (CHCl<sub>3</sub>) (cm<sup>-1</sup>): 1650 (C=C). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 1,40–2,33 (6H, m); 4,40–4,90 (2H, m); 5,56–6,20 (3H, m) ppm. RMN <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>) δ: -81,5 (3F, CF<sub>3</sub>); -116,9 (2F, CF<sub>2</sub> α); -122,5 (6F, (CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub> β); -122,8 (2F, CF<sub>2</sub> β); -123,4 (2F, CF<sub>2</sub> γ); -126,8 (2F, CF<sub>2</sub> ω) ppm.

3-Oxa-1-fluoro-2-heptadécafluorooctyl-6-méthylhept-5-ène (**17a**): Eb./15 = 116 °C. Rdt. = 82%. IR (CHCl<sub>3</sub>) (cm<sup>-1</sup>): 1670 (C=C). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 1,60 (3H, s); 1,70 (3H, s); 3,90–4,50 (1H, m); 4,20 (2H, d, *J* = 7 Hz); 4,56 (2H, dm); 5,30 (1H, t, *J* = 7 Hz) ppm.

3-Oxa-1-fluoro-2-tridécafluorohexyl-6-méthylhept-5-ène (**18a**): Eb./18 = 102 °C. Rdt. = 87%. IR (CHCl<sub>3</sub>) (cm<sup>-1</sup>): 1670 (C=C). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 1,71 (3H, s); 1,80 (3H, s); 3,66–4,16 (1H, m); 4,26 (2H, d, *J* = 7 Hz); 4,66 (2H, dm); 5,36 (1H, t, *J* = 7 Hz) ppm. RMN <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>) δ: -81,5 (3F, CF<sub>3</sub>); -120,5 (2F, AB, *J* = 289,3 Hz, CF<sub>2</sub> α); -122,3 (4F, (CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub> β); -123,4 (2F, CF<sub>2</sub> γ); -126,8 (2F, CF<sub>2</sub> ω); -231,4 (1F, dt, *J* = 46, 1 Hz, *J* = 17,2 Hz, CH<sub>2</sub>F) ppm.

3-Oxa-1-fluoro-2-heptadécafluorooctylhept-5-ène (**19a**): Eb./17 = 78 °C. Rdt. = 74%. IR (CHCl<sub>3</sub>) (cm<sup>-1</sup>): 1670 (C=C). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 1,63–2,00 (3H, m); 4,00–4,66 (1H, m); 4,16–4,50 (2H, m); 4,76 (2H, dm); 5,56–5,96 (2H, m) ppm. RMN <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>) δ: -81,5 (3F, CF<sub>3</sub>); -120,5 (2F, AB, *J* = 293,7 Hz, CF<sub>2</sub> α); -122,5 (8F, (CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub> β); -123,4 (2F, CF<sub>2</sub> γ); -126,8 (2F, CF<sub>2</sub> ω); -231,6 (1F, dt, *J* = 45,8 Hz, *J* = 15,8 Hz, CH<sub>2</sub>F) ppm.

1-Tridécafluorohexyl-1-octyloxyéthylène (**20b**): Eb./0,25 = 85 °C. Rdt. = 40%. IR (CHCl<sub>3</sub>) (cm<sup>-1</sup>): 1650

(C=C). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0,66–1,93 (15H, m); 3,76 (2H, t,  $J=6$  Hz); 4,36–4,83 (2H, m) ppm.

1-Nonafluorobutyl-1-éthoxyéthylène (**21b**): Eb./65 = 55 °C. Rdt. = 49%. IR ( $\text{CHCl}_3$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1650 (C=C). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1,40 (3H, t,  $J=7$  Hz); 3,86 (2H, q,  $J=7$  Hz); 4,43–4,90 (2H, m) ppm.

*Déshydrofluoruration des éthers (7a, 8a, 16a, 17a, 18a, 19a) par KOH dans le triéthylène glycol*

Dans un Erlenmeyer 10 ml de TEG et  $2 \times 10^{-2}$  mol de KOH sont chauffés jusqu'à dissolution de KOH. Au mélange refroidi on ajoute  $4 \times 10^{-3}$  mol de l'éther (a) ou du mélange d'éthers (a) et (b) et on chauffe à 100 °C pendant 15 min. Le mélange réactionnel est ensuite refroidi. Après addition de 20 ml d'eau, on extrait à l'éther. On sèche sur  $\text{MgSO}_4$ , on chasse le solvant et on distille.

1-Heptadécafluorooctyl-1-méthoxyéthylène (**7b**): Eb./17 = 70 °C. Rdt. = 63%. IR ( $\text{CHCl}_3$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1655 (C=C). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3,65 (3H, s); 4,40–4,90 (2H, m) ppm. RMN  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -81,5 (3F,  $\text{CF}_3$ ); -117,1 (2F,  $\text{CF}_2$   $\alpha$ ); -122,5 (8F,  $(\text{CF}_2)_4$   $\beta$ ); -123,3 (2F,  $\text{CF}_2$   $\gamma$ ); -126,7 (2F,  $\text{CF}_2$   $\omega$ ) ppm.

1-Tridécafluorohexyl-1-méthoxyéthylène (**8b**): Eb./32 = 60 °C. Rdt. = 81%. IR ( $\text{CHCl}_3$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1655 (C=C). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3,66 (3H, s); 4,43–4,93 (2H, m) ppm.

1-Nonafluorobutyl-1-(cyclohex-2-ényloxy)éthylène (**16b**): Eb./19 = 78 °C. Rdt. = 87%. IR ( $\text{CHCl}_3$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1650 (C=C). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1,40–2,33 (6H, ma); 4,40–4,90 (2H, m); 5,56–6,20 (3H, m) ppm.

3-Oxa-2-heptadécafluorooctyl-6-méthylhepta-1,5-diène (**17b**): Eb./18 = 102 °C. Rdt. = 54%. IR ( $\text{CHCl}_3$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1650 (C=C). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1,65 (3H, s); 1,73 (3H, s); 4,30 (2H, d,  $J=7$  Hz); 4,40–4,86 (2H, m); 5,33 (1H, t,  $J=7$  Hz) ppm.

3-Oxa-2-tridécafluorohexyl-6-méthylhepta-1,5-diène (**18b**): Eb./25 = 97 °C. Rdt. = 64%. IR ( $\text{CHCl}_3$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1650 (C=C). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1,66 (3H, s); 1,76 (3H, s); 4,30 (2H, d,  $J=7$  Hz); 4,43–4,93 (2H, m); 5,36 (1H, t,  $J=7$  Hz) ppm. RMN  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -81,4

(3F,  $\text{CF}_3$ ); -116,9 (2F,  $\text{CF}_2$   $\alpha$ ); -122,6 (4F,  $(\text{CF}_2)_2$   $\beta$ ); -123,1 (2F,  $\text{CF}_2$   $\gamma$ ); -126,6 (2F,  $\text{CF}_2$   $\omega$ ) ppm.

3-Oxa-2-heptadécafluorooctylhepta-1,5-diène (**19b**): Eb./17 = 92 °C. Rdt. = 42%. IR ( $\text{CHCl}_3$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1650 (C=C). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1,56–1,83 (3H, m); 4,16–4,50 (2H, m); 4,50–4,86 (2H, m); 5,56–5,96 (2H, m) ppm.

## Remerciements

Nous remercions la société Atochem pour la fourniture des perfluoroalkyléthylènes.

## Références

- (a) A. Baklouti et M.M. Chaabouni, *J. Fluorine Chem.*, **19** (1981) 81; (b) M.M. Chaabouni et A. Baklouti, *Synth. Commun.*, **19** (1989) 2683.
- I. Chehidi, M.M. Chaabouni et A. Baklouti, *Tetrahedron Lett.*, **30** (1989) 3167.
- (a) C. Driss, M.M. Abdelkafi, M.M. Chaabouni et A. Baklouti, *Synth. Commun.*, **20** (1990) 2527; (b) M.M. Chaabouni et A. Baklouti, *J. Fluorine Chem.*, **47** (1990) 155.
- Préparation des 1-F-alkyl-2-fluoroéthanol: M.M. Chaabouni et A. Baklouti, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1989) 549.
- (a) O.W. Steward et O.R. Pierce, *J. Org. Chem.*, **26** (1961) 2943; (b) B. Boutevin, B. Youssef, S. Boileau et A.M. Garnault, *J. Fluorine Chem.*, **35** (1987) 399.
- A.G. Pittman, D.L. Sharp et D.A. Ludwic, *J. Polym. Sci. A*, **6** (1968) 1741.
- (a) J.F. Normant, O. Reboul, R. Sauvêtre, H. Deshayes, D. Masure et J. Villieras, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1974) 2072; (b) B.W. Metcalf, E.T. Jarvi et J.P. Burkhardt, *Tetrahedron Lett.*, **26** (1985) 2861.
- M.M. Chaabouni, A. Baklouti, S. Szönyi et A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, **46** (1990) 307.
- C. Coudures, R. Pastor et A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, **24** (1984) 93.
- G. Santini, M. Le Blanc et J.G. Riess, *Tetrahedron*, **29** (1973) 2411.
- A. Hedhli, M.M. Chaabouni et A. Baklouti, *J. Fluorine Chem.*, **56** (1992) 239.
- J. Doks, *Synthesis*, (1973) 441.
- H.J. Dauben, Jr. et L.L. McCoy, *J. Am. Chem. Soc.*, **81** (1959) 4863.