

## Réaction d'alcooates sur les 2-perfluoroalkyl-éthanoate d'alkyle

Sylvie Thiebaut, Christine Gerardin, Jack Amos, Claude Selve \*

Université Henri Poincaré-Nancy I, Faculté des Sciences, Campus Victor Grignard, Institut Nancéien de Chimie Moléculaire (INCM), FU E0008 CNRS, Laboratoire de Chimie Physique Organique, LESOC (URA CNRS 406), BP 239, 54506-Vandoeuvre les Nancy Cedex, France

Reçu le 22 juillet 1994; accepté le 21 novembre 1994

### Abstract

The reaction of alcoholates with esters of perfluoroalkylethanoic acid (**I**) and 3-perfluoroalkyl-3-fluoro-propenoic acid (**II**) has been studied. Formation of ethers of the enol ester **III** or the acetal **IV** depends on the stoichiometric conditions used. The formation of the products proceeds via a Michael-type addition and elimination of fluoride ions from the enolate formed as an intermediate.

### Résumé

Il est montré que la réaction d'un alcoolate sur les esters des acides perfluoroalkyléthanoïques **I** et 3-perfluoroalkyl-3-fluoro-propénoïques **II** conduit à un éther d'énol-ester **III** ou à un acétal **IV** suivant les stoechiométries utilisées. La réaction procède par un mécanisme d'addition du type Michael, suivi de l'élimination de l'ion fluorure de l'énolate intermédiairement formé.

**Keywords:** Perfluoroalkyl enol ether; Perfluoroalkyl acetal; Michael addition; NMR spectroscopy; IR spectroscopy

### 1. Introduction

Dans une publication récente [1] nous décrivons l'accès, à partir des 2-perfluoroalkyléthanol, aux acides perfluoroalkyléthanoïques ( $R_f-CH_2-CO_2H$ ) et aux acides Z-3-perfluoroalkyl-3-fluoro-propénoïques ( $R_f-CF=CH-CO_2H$ ). La chimie effectuée sur ces dérivés a pour objectif essentiel, la mise au point de synthèses de modules perfluorés fonctionnalisés, pouvant servir comme queue hydrophobe de molécules surfactives [2–6]. La présence d'une double liaison dans la chaîne peut avoir à la fois certains avantages pour les propriétés de surfaces [7], les propriétés biologiques [8] et présenter des possibilités de fonctionnalisations intéressantes [9]. Poursuivant l'étude des deux types d'acides perfluoroalkylés précédemment préparés, nous décrivons la réaction d'un alcoolate sur les esters de ces acides.

### 2. Résultats

Nous avons envisagé d'utiliser leurs esters éthyliques dans une réaction du type Knoevenagel [10], en vue de l'obtention directe de composés surfactifs, par condensation sur un dérivé aldéhydique apportant l'hydrophilie. La réaction de 1 équiv. d'ester éthylique de type **I** ( $C_8F_{17}-CH_2-CO_2Et$ ) mettant en réaction: 1 équiv. d'ester éthylique de type **I** ( $C_8F_{17}-CH_2-CO_2Et$ ), 1,2 équiv. d'éthylate de sodium en présence de benzaldéhyde, conduit à un ester  $\alpha,\beta$  éliminé de type **II** ( $C_7F_{15}-CF=CH-CO_2Et$ ) accompagné d'un autre produit qui s'avère être un éther d'énol ester de type **III** ( $C_7F_{15}-C(OEt)=CH-CO_2Et$ ). Le benzaldéhyde est ressorti totalement intact, aucune réaction de condensation type Knoevenagel n'est observée (Fig. 1).

Nous avons alors effectué une réaction mettant en oeuvre 2 équiv. d'éthylate de sodium sur 1 équiv. des esters de type **I**. Nous isolons avec un bon rendement les dérivés du type **III**. L'évolution du système sur les substrats type **I** par éli-

\* Auteur auquel la correspondance doit être adressée.

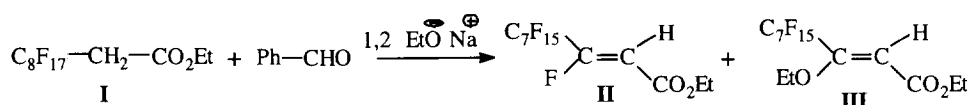


Fig. 1. Essai de condensation du type Knoevenagel.

Tableau 1  
Résultats obtenus dans la condensation: produits types **III** et **IV**

$$\begin{array}{c} \text{F}(\text{CF}_2)_n \\ | \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{R}'\text{O} \quad \text{H} \\ \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \text{CO}_2\text{R} \\ \text{III} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{OR}' \\ | \\ \text{F}(\text{CF}_2)_n - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{R} \\ | \\ \text{OR}' \\ \text{IV} \end{array}$$

| Produit No. | n | R  | R'   | Type <b>III</b> |       | Type <b>IV</b> |       |
|-------------|---|--|--|-----------------|-------|----------------|-------|
|             |   |  |  | Rdt.%           | $n_D$ | Rdt.%          | $n_D$ |
| <b>8</b>    | 3 | Et   | Et   | –               | –     | 50             | 1,383 |
| <b>9</b>    | 5 | Et   | Et   | –               | –     | 60             | 1,365 |
| <b>10</b>   | 7 | Et   | Et   | 80              | 1,353 | 65             | 1,358 |
| <b>11</b>   | 9 | Et   | Et   | –               | –     | 40             | 1,357 |
| <b>12</b>   | 7 | <sup>i</sup> PrCH <sub>2</sub>                   | <sup>i</sup> PrCH <sub>2</sub>                   | 40              | 1,345 | –              | –     |
| <b>13</b>   | 7 | Me(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | Me(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | 20              | 1,344 | –              | –     |
| <b>14</b>   | 5 | Me   | Me   | –               | –     | 60             | 1,354 |
| <b>15</b>   | 5 | Et   | Me(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | 65              | 1,384 | –              | –     |
| <b>16</b>   | 5 | Me(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | Me(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | –               | –     | 50             | 1,419 |
| <b>17</b>   | 9 | Et   | H(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>  | 65              | 1,353 | –              | –     |

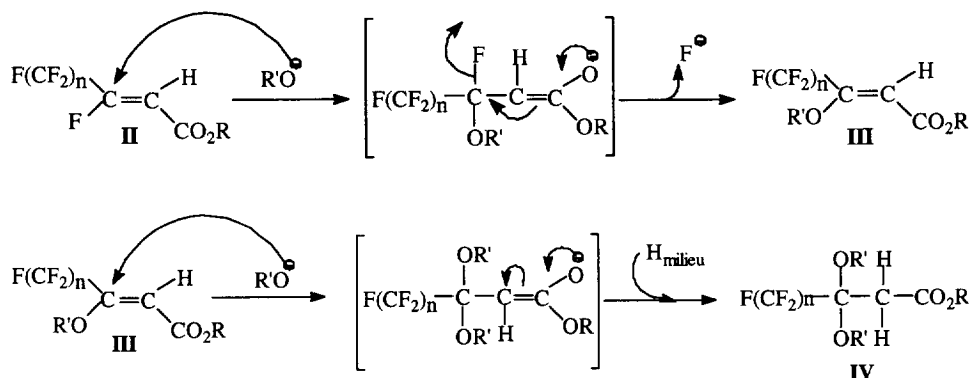


Fig. 2. Formation des éthers d'énol **III** et des acétals **IV** selon une réaction de type Michael.

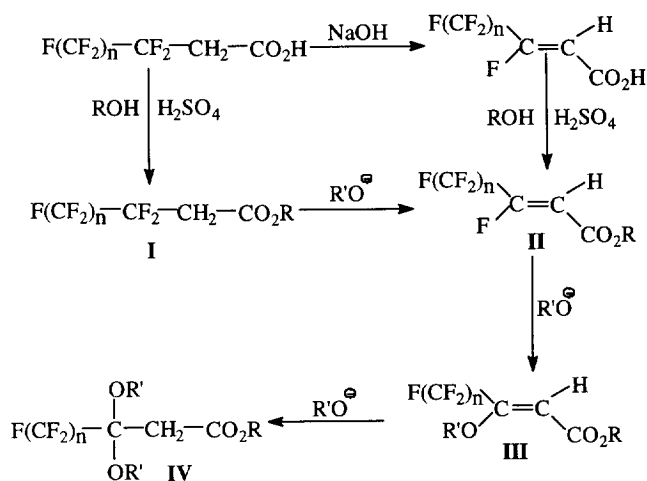


Fig. 3. Groupe de réactions réalisables à partir des acides 2-perfluoroalkyléthanoïque et différents types de produits formés.

mination–addition–élimination, se révèle générale avec d'autres alcoolates. Le mécanisme réactionnel impliquant l'action d'un nucléophile qui s'additionne sur un substrat perfluoroalkylé suivi par l'élimination d'un ion fluorure, est

relativement semblable à celles décrites pour différents substrats perfluorés comme les oléfines perfluorées [11], les perfluoroalcynes [12] ou les  $\alpha$ -H perfluoroesters [13,14]. L'ensemble des esters saturés du type **I** (produits **I.1** à **I.7**) et des esters  $Z$ - $\alpha$ ,  $\beta$ -éthylénique du type **II** (produits **II.1** à **II.7**) préparés pour cette étude sont décrits en partie expérimentale.

Nous avons réalisé la réaction avec 2 équiv. d'alcoolate sur les esters saturés (type **I**) et également directement l'action de 1 équiv. du même alcoolate sur les esters  $Z$ - $\alpha$ ,  $\beta$ -éthylénique (type **II**). Les réactifs alcoolates ont un groupe alkyle soit identique soit différent du groupe alkyle de l'ester utilisé comme substrat. Les rendements obtenus sont bons (Tableau 1). Il semble raisonnable de penser que la réaction procède par un mécanisme du type Michael [15] (Fig. 2). Quand on effectue cette même réaction avec un excès d'alcoolate, il se forme alors les acétals correspondant du type **IV** avec des bons rendements (Tableau 1).

Le schéma réactionnel global, à partir de l'acide 2-perfluoroalkyl-éthanoïque, des diverses réactions effectuées permettant l'accès aux divers types de produits peut être résumé

selon la Fig. 3. L'accès aux éthers-d'énol-ester du type **III** est réalisé avec des rendements comparables, que ce soit à partir de l'acide saturé (estérification puis réaction avec 2 équiv. d'alcoolate), ou à partir de l'acide  $Z$ - $\alpha,\beta$ -éthylénique (estérification puis réaction avec 1 équiv. d'alcoolate).

Les acétals **IV** sont préparés avec des rendements comparables également à partir de l'une ou l'autre voie, on utilise alors un excès d'alcoolate (> 3 équiv. à partir de l'ester saturé et > 2 équiv. à partir de l'ester  $\alpha,\beta$ -éthylénique). L'utilisation d'un alcoolate, comportant un groupement alkyle différent de celui de l'ester, donne de bons résultats. Nous n'avons pas détecté de réaction de trans-estérification. Les esters du type **II** et les dérivés du type **III** présentent une configuration  $Z$  uniquement, qu'ils soient préparés par l'une ou l'autre voie. Cette géométrie  $Z$  est attribuée à partir de l'analyse des spectres de RMN ( $^{19}\text{F}$  et  $^1\text{H}$ ) de ces produits, ainsi que par les données rapportées dans la littérature pour des composés analogues [8,16,17]. Les éthers d'énol **III** comme les acétals **IV** sont très résistants à l'hydrolyse à pH acide ou alcalin [18,19]. Ainsi les dérivés **III.10** et **IV.10** sont ressortis intacts après 3 h de reflux dans une solution HCl 3 N. Un résultat identique est obtenu après 2 h à température ambiante dans un mélange THF, solution aqueuse normale de NaOH: ni la fonction éther d'énol ni la fonction ester ne sont affectées. Le traitement d'une solution de **III.10** dans le THF, par de la soude solide finement broyée et quelques gouttes d'eau permet de préparer l'éther d'énol-acide. L'hydrolyse de l'ester dans ces conditions est pratiquement quantitative. La double liaison des dérivés **III** peut être réduite par hydrogénation sur catalyseur. Cela permet de préparer des dérivés propanoates du type **VI** portant un groupe perfluoroalkyle et un groupe oxyalkyl en position 3 [RF-CH(OR')-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>R] qu'il est peu aisé d'obtenir par d'autres voies. De même, la réduction de la fonction ester par LiAlH<sub>4</sub> conduit aux propénols bisubstitués en 3 (type **VII**) avec un rendement quantitatif (Fig. 4).

En conclusion, nous avons montré que les alcoolates réagissent sur les esters des acides 2-perfluoroalkyl-éthanoïques du type **I**, la structure du produit obtenu dépend de la stoechiométrie utilisée. Un équivalent d'alcoolate conduit à un ester  $\alpha,\beta$ -éthylénique de type **II** par une réaction de déhydrofluoruration. L'utilisation de 2 équiv. d'alcoolate permet de préparer les éthers d'énol-esters **III** correspondants; ceci mettant vraisemblablement en oeuvre la réaction de déhydrofluoruration suivie d'une addition du type Michael et une

élimination d'un ion fluorure. Enfin l'utilisation de 3 équiv. ou plus conduit à la formation des acétals du type **IV**; ceci certainement par une nouvelle réaction de type Michael de l'alcoolate sur les dérivés type **III**. Les dérivés insaturés préparés (type **II** et type **III**) sont de configuration  $Z$  uniquement, ceci certainement en accord avec le fait que cette structure minimise les interactions intramoléculaires par rapport à la configuration  $E$ . L'action de réducteurs sur les produits **III** permet la préparation soit d'éther-ester type **VI** (hydrogénation), soit la préparation d'éther d'énol-alcool type **VII** (AlLiH<sub>4</sub>). Nous étudions les réactions de ces esters type **II** avec d'autres nucléophiles, en particulier les amines, les ions azotures et cyanures. Les premiers essais montrent que les amines secondaires conduisent aux énamines. Ces résultats préliminaires montrent les analogies de comportement de nos substrats avec les résultats décrits par Portella [13] pour les réactions d'amines sur les  $\alpha$ -H perfluoroalkylesters ou par Huang et al. [14] pour les réactions d'anilines sur des perfluoroesters substitués.

### 3. Partie expérimentale

Les alcools qui servent à préparer un alcoolate et le THF sont préalablement distillés sur benzophénone/Na. Les autres solvants sont utilisés tels que fournis (SDS). Les 2-perfluoroalkyl-éthanol, qui permettent l'accès aux acides [1] puis aux esters type **I** et type **II**, sont des produits Atochem utilisés tels que reçus [la pureté évaluée à partir du spectre RMN  $^{19}\text{F}$  et par chromatographie sur couche mince (silice) s'avère supérieure à 99%]. Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  sont enregistrés sur Bruker AM 250 ou AM 400, le TMS est pris comme référence interne; les spectres RMN  $^{19}\text{F}$  sont enregistrés sur ces mêmes appareils avec CFCl<sub>3</sub> comme référence externe.

#### 3.1. Synthèse des esters type **I** et type **II**

##### 3.1.1. Mode opératoire général

L'acide (1 équiv., 0,005 mol en général) à estérifier est mis en solution avec 1 équiv. de l'alcool d'estérification (0,005 mol) dans 200 ml de toluène. L'acide sulfurique concentré (3–5 ml) est additionné. Après reflux azéotropique pendant 24 h, l'ester est extrait par de l'acétate d'éthyle). La phase organique est lavée à l'eau jusqu'à pH neutre, séchée et évaporée sous pression réduite. Le produit obtenu par ce procédé est généralement pur.

##### Esters de type **I**

2-Perfluorohexyl-éthanoate de méthyle (**I.1**): M, 392; obtenu, 1,95 g (98%). RMN  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>/TMS)  $\delta$ : 3,4 (t,  $J=19$  Hz, CH<sub>2</sub>); 3,8 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

2-Perfluorobutyl-éthanoate d'éthyle (**I.2**): M, 306; obtenu, 0,92 g (60%);  $n_D^{21}=1,413$ . RMN  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>/TMS)  $\delta$ : 1,3 (t,  $J=7$  Hz, CH<sub>3</sub>); 3,2 (t,  $J=18$  Hz, CH<sub>2</sub>); 4,25 (q,  $J=7$  Hz, CH<sub>2</sub>) ppm.

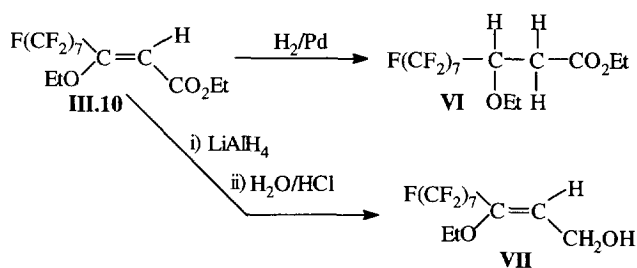


Fig. 4. Action de réducteurs sur les dérivés du type **III**.

2-Perfluorohexyl-éthanoate d'éthyle (**I.3**): M, 406; obtenu, 1,42 g (70%);  $n_D^{21} = 1,328$ . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$ : 1,3 (t,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_3$ ); 3,2 (t,  $J = 18$  Hz,  $\text{CH}_2$ ); 4,25 (q,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

2-Perfluorooctyl-éthanoate d'éthyle (**I.4**): M, 506; obtenu, 2,27 g (90%);  $n_D^{21} = 1,330$ . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$ : 1,3 (t,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_3$ ); 3,2 (t,  $J = 18$  Hz,  $\text{CH}_2$ ); 4,25 (q,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

2-Perfluorodecyl-éthanoate d'éthyle (**I.5**): M, 606; obtenu, 2,88 g (95%); solide p.f. = 44 °C. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$ : 1,3 (t,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_3$ ); 3,2 (t,  $J = 18$  Hz,  $\text{CH}_2$ ); 4,25 (q,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

2-Perfluorooctyl-éthanoate d'isobutyle (**I.6**): M, 534; obtenu, 2,14 g (80%);  $n_D^{21} = 1,339$ . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$ : 1 (t,  $J = 6$  Hz,  $\text{CH}_3$ ); 2 (m, CH); 3,2 (t,  $J = 18$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ); 4 (d,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

2-Perfluorooctyl-éthanoate de 3,6-dioxa-heptyle (**I.7**): M, 580; obtenu, 2,18 g (75%);  $n_D^{21} = 1,344$ . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$ : 3,4 (s,  $\text{CH}_3$ ); 3,55, 3,7, 4,4 (m,  $4\text{CH}_2\text{O}$ ); 3,2 (t,  $J = 18$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ) ppm.

Caractéristiques spectrales des esters de type I: IR (film) ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{CO}} \approx 1745$ . RMN  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$  ext.)  $\delta$ : -82 (t,  $J = 10$  Hz,  $\text{CF}_3$ ); -122 à -127 [m, ( $\text{CF}_2$ ) $_n$ ]; -112,5 ( $\text{CF}_2\text{-CH}_2$ ) ppm.

#### Esters de type II

Z,3-Perfluoropentyl,3-fluoro-propénoate de méthyle (**II.1**): M, 372; obtenu, 0,75 g (40%);  $n_D^{21} = 1,320$ . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$ : 3,7 (s,  $\text{CH}_3$ ); 6 (d,  $J = 30$  Hz,  $\text{CHCO}$ ) ppm.

Z,3-Perfluoropentyl,3-fluoro-propénoate d'éthyle (**II.3**): M, 386; obtenu, 1,35 g (70%);  $n_D^{21} = 1,339$ . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$ : 1,3 (t,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_3$ ); 4,25 (q,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_2$ ); 6 (d,  $J = 30$  Hz,  $\text{CHCO}$ ) ppm.

Z,3-Perfluoroheptyl,3-fluoro-propénoate d'éthyle (**II.4**): M, 486; obtenu, 1,33 g (55%);  $n_D^{21} = 1,338$ . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$ : 1,3 (t,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_3$ ); 4,25 (q,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_2$ ); 6 (d,  $J = 30$  Hz,  $\text{CHCO}$ ) ppm.

Z,3-Perfluorononyl,3-fluoro-propénoate d'éthyle (**II.5**): M, 586; obtenu, 2,35 g (80%); solide p.f. = 53 °C. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$ : 1,4 (t,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_3$ ); 4,4 (q,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_2$ ); 6,5 (d,  $J = 30$  Hz,  $\text{CHCO}$ ) ppm.

Z,3-Perfluoroheptyl,3-fluoro-propénoate de 3,6-dioxa-heptyle (**II.7**): M, 560; obtenu, 2,66 g (95%);  $n_D^{21} = 1,360$ . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$ : 3,4 (s,  $\text{CH}_3$ ); 3,55, 3,65, 3,75, 4,35 (m,  $4\text{CH}_2\text{O}$ ); 6 (d,  $J = 30$  Hz,  $\text{CHCO}$ ) ppm.

Caractéristiques spectrales des esters de type II: IR (film) ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{CO}} \approx 1745$ ;  $\nu_{\text{C=C}} = 1700$ . RMN  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$  ext.)  $\delta$ : -82 (t,  $J = 10$  Hz,  $\text{CF}_3$ ); -123 à -127 [m, ( $\text{CF}_2$ ) $_n$ ]; -119,5 ( $\text{CF}_2\text{-CF}$ ); -108 ( $\text{CF=C}$ ) ppm.

### 3.2. Synthèse des éthers d'énol type III

#### 3.2.1. Préparation des alcoolates

Du sodium (0,3 g) est additionné dans l'alcool choisi (10 ml). Après disparition totale du métal, on ajoute de l'éther anhydre pour obtenir 50 ml de solution. La détermination de la concentration en alcoolate est faite par titrage à HCl 0,1 N.

#### 3.2.2. Synthèse à partir des esters type I: mode opératoire général

De l'ester (5 mmol) en solution dans l'éther est placé dans un réacteur tricol, muni d'un thermomètre, d'un agitateur et d'une ampoule de coulée. L'alcoolate de sodium choisi (2 équiv., 10 mmol) est ajoutés en 5 min, puis le mélange est agité à température ambiante pendant 2 h. On procède ensuite à trois lavages à l'eau distillée, on sèche la phase étherée par  $\text{MgSO}_4$ , puis on évapore le solvant sous pression réduite.

#### 3.2.3. Synthèse à partir des esters type II: mode opératoire général

De l'ester (5 mmol) en solution dans l'éther est placé dans un réacteur tricol, muni d'un thermomètre, d'un agitateur et d'une ampoule de coulée. L'alcoolate de sodium choisi (5 mmol) est ajouté et le mélange est agité à température ambiante pendant 2 h. La phase étherée est alors lavée trois fois à l'eau distillée, séchée et évaporée sous pression réduite.

Z,3-Perfluoro,3-éthoxy-propénoate d'éthyle (**III.10**): obtenu, 2,05 g (80%);  $n_D^{21} = 1,353$ . Anal. pour  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{F}_{15}\text{O}_3$  (M = 512): Calc. (trouvé): C, 32,81 (32,83); H, 2,17 (2,45); F, 55,65 (55,63)%. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$ : 1,3 (2t,  $J = 7,5$  Hz,  $2\text{CH}_3$ ); 4,2 à 4,4 (2q,  $J = 7,5$  Hz,  $2\text{OCH}_2$ ); 5,8 (s, =CH) ppm.

Z,3-Perfluoroheptyl,3-isobutyloxy-propénoate d'isobutyle (**III.12**): M, 568; obtenu, 1,44 g (40%);  $n_D^{21} = 1,345$ . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$ : 1 (m,  $4\text{CH}_3$ ); 1,9 (m,  $2\text{CH}$ ); 4 (dd,  $2\text{CH}_2\text{C}$ ); 5,8 (s, =CH) ppm.

3-Perfluoroheptyl,4,7,10-trioxaundéc-Z,2-énoate de 3',6'-dioxa-heptyl (**III.13**): obtenu, 0,7 g (20%);  $n_D^{21} = 1,344$ . Anal. pour  $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_{15}\text{O}_7$  (M = 660): Calc. (trouvé): C, 36,36 (35,74); H, 3,51 (3,50); F, 43,17 (42,95)%. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$ : 3,2 (2s,  $2\text{CH}_3$ ); 3,5, 3,8, 4,3, 4,4 (m,  $8\text{CH}_2\text{O}$ ); 6 (s, =CH) ppm.

3-Perfluoropentyl,4,7,10-trioxaundéc-Z,2-énoate d'éthyle (**III.15**): obtenu, 1,58 g (65%);  $n_D^{21} = 1,384$ . Anal. pour  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{F}_{11}\text{O}_5$  (M = 486): Calc. (trouvé): C, 37,05 (37,18); H, 3,52 (3,54); F, 42,99 (42,28)%. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$ : 1,3 (t,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_3$ ); 3,2 (s,  $\text{OCH}_3$ ); 3,6, 3,8, 4,4 (m,  $4\text{CH}_2\text{O}$ ); 4,2 (q,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_2$ ); 6 (s, =CH) ppm.

Z,3-Perfluoropentyl,3-éthoxy-propénoate de 3',6',9'-trioxa-nonyle (**III.17**): M, 716; obtenu, 2,33 g (65%);  $n_D^{21} = 1,353$ . RMN  $^1$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$ : 1,3 (t,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_3$ ); 3,65 (s, OH); 3,5, 3,8, 4,4 (m,  $4\text{CH}_2\text{O}$ ); 4,2 (q,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_2$ ); 5,8 (s, =CH) ppm.

Caractéristiques spectrales des éthers d'énol-esters de type III: IR (film) ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{CO}} \approx 1730$ ;  $\nu_{\text{C=C}} = 1660$ . RMN  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$  ext.)  $\delta$ : -82 (t,  $J = 10$  Hz,  $\text{CF}_3$ ); -123 à -127 [m, ( $\text{CF}_2$ ) $_n$ ]; -116,5 (t,  $J = 13$  Hz,  $\text{CF}_2\text{-C=}$ ) ppm.

### 3.3. Synthèse des acétals type IV

#### 3.3.1. À partir des esters type I: mode opératoire général

Le protocole est le même que celui décrit pour la préparation des produits de type III. Il y a lieu d'employer 15 mmol d'alcoolate, au minimum.

#### 3.3.2. À partir des esters type II: mode opératoire général

Le protocole est le même que celui décrit pour la préparation des produits de type III. Il y a lieu d'employer 10 mmol d'alcoolate, au minimum.

3-Perfluoropropyl, 3,3-diéthoxy-propanoate d'éthyle (IV.8): M, 358; obtenu, 0,9 g (50%);  $n_D^{21} = 1,383$ . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$ : 1,3 (2t,  $J = 7$  Hz,  $3\text{CH}_3$ ); 3 (s,  $\text{CCH}_2\text{C}$ ); 3,2 à 3,4 [m,  $2\text{OCH}_2$  (acétal)]; 4,2 [q,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_2$  (ester)] ppm.

3-Perfluoropentyl, 3,3-diéthoxy-propanoate d'éthyle (IV.9): obtenu, 1,37 g (60%);  $n_D^{21} = 1,365$ . Anal. pour  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{F}_{11}\text{O}_4$  (M = 458): Calc. (trouvé): C, 36,67 (36,74); H, 3,74 (3,75); F, 45,64 (45,56)%. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$ : 1,3 (2t,  $J = 7$  Hz,  $3\text{CH}_3$ ); 3 (s,  $\text{CCH}_2\text{C}$ ); 3,2 à 3,4 [m,  $2\text{OCH}_2$  (acétal)]; 4,2 [q,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_2$  (ester)] ppm.

3-Perfluoroheptyl, 3,3-diéthoxy-propanoate d'éthyle (IV.10): obtenu, 1,81 g (65%);  $n_D^{21} = 1,358$ . Anal. pour  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{F}_{13}\text{O}_4$  (M = 558): Calc. (trouvé): C, 34,40 (34,20); H, 3,07 (2,98); F, 51,06 (51,74)%. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$ : 1,3 (2t,  $J = 7$  Hz,  $3\text{CH}_3$ ); 3 (s,  $\text{CCH}_2\text{C}$ ); 3,2 à 3,4 [m,  $2\text{OCH}_2$  (acétal)]; 4,2 [q,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_2$  (ester)] ppm.

3-Perfluorononyl, 3,3-diéthoxy-propanoate d'éthyle (IV.11): M, 658; obtenu, 1,32 g (40%);  $n_D^{21} = 1,357$ . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$ : 1,3 (2t,  $J = 7$  Hz,  $3\text{CH}_3$ ); 3 (s,  $\text{CCH}_2\text{C}$ ); 3,2 à 3,4 [m,  $2\text{OCH}_2$  (acétal)]; 4,2 [q,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_2$  (ester)] ppm.

3-Perfluoropentyl, 3,3-diméthoxy-propanoate de méthyle (IV.14): M, 416; obtenu, 1,25 g (60%);  $n_D^{21} = 1,354$ . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$ : 3 (s,  $\text{CCH}_2\text{C}$ ); 3,4 [s,  $2\text{OCH}_3$  (acétal)]; 3,8 [ $\text{CH}_3$  (ester)] ppm.

3-Perfluoropentyl, 3,3-di(3',6',9'-trioxa)décyl oxy-propanoate de 3,6,9-trioxa-heptyle (IV.16): M, 812; obtenu, 2,0 g (95%);  $n_D^{21} = 1,419$ . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$ : 3 (s,  $\text{CCH}_2\text{C}$ ); 3,3 (s,  $2\text{OCH}_3$ ); 3,5, 3,6, 3,7 (m,  $12\text{OCH}_2$ ) ppm.

Caractéristiques spectrales des acétals de type IV: IR (film) ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{CO}} \approx 1740$ . RMN  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$  ext.)  $\delta$ : -82 (t,  $J = 10$  Hz,  $\text{CF}_3$ ); -123 à -127 [m,  $(\text{CF}_2)_n$ ]; -118 (m,  $\text{CF}_2$ ) ppm.

### 3.4. Hydrolyse de l'ester de III.10

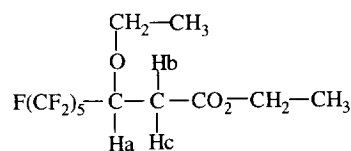
Dans un réacteur on place une solution de 1,02 g (0,002 mol) de III.10 dans 20 ml de THF, on ajoute 4 g de soude solide finement broyée et 2 ml d'eau. Après 2 h de reflux et acidification à pH neutre, on extrait à l'éther. Après évaporation sous pression réduite on obtient 0,92 g de l'acide correspondant à III.10 (95%). IR (film) ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{OH}} = 3420$ ;  $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1657$ ;  $\nu_{\text{CO}} = 1710$ . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$ : 1,3 (t,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_3$ ); 4,3 (q,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_2$ ); 5,85 (s, CH); 11 (s,

OH) ppm. RMN  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$  ext.)  $\delta$ : -83 (t,  $J = 10$  Hz,  $\text{CF}_3$ ); -123 à -127 [m,  $(\text{CF}_2)_5$ ]; -116 (m,  $\text{CF}_2$ ) ppm.

### 3.5. Action des réducteurs sur les dérivés type III

#### 3.5.1. Hydrogénation catalytique

Préparation de VI: Dans un autoclave, purgé au diazote, on introduit 10 ml de méthanol anhydre et du Pd sur charbon (10% en poids). Un dérivé  $\alpha,\beta$ -éthylénique III.10 (2,56 g, 5 mmol), dissous dans 40 ml de méthanol, est ajouté. Sous 75 bars de dihydrogène, on porte à 50 °C durant 3 h. Après retour à l'ambiante. Le catalyseur est éliminé par filtration et le solvant évaporé sous vide.



VI

Produit VI obtenu (1,9 g, 75%). IR (film) ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{CO}} = 1744$ . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$ : 1,2 (2t,  $J = 7$  Hz,  $2\text{CH}_3$ ); 2,7 (système de 2dd,  $J_{ab} = 4$  Hz,  $J_{bc} = 16$  Hz,  $J_{ac} = 9$  Hz,  $\text{H}_b$ ,  $\text{H}_c$ ); 3,7 (q,  $J = 7$  Hz,  $\text{OCH}_2$ ); 4,1 (q,  $J = 7$  Hz,  $\text{OCH}_2$ ); 4,5 (m,  $\text{H}_a$ ) ppm.

#### 3.5.2. Hydrure d'aluminium/lithium

Préparation de VII: Dans un tricol muni d'un agitateur magnétique, d'une ampoule de coulée et sous balayage de diazote, on met en suspension dans l'éther anhydre 0,004 mole  $\text{LiAlH}_4$ . On ajoute lentement 2 g de III.10 (0,004 mol) en solution dans 10 ml d'éther. On chauffe à reflux 3 h. Après retour à la température ambiante, on ajoute de l'alcool éthylique puis de l'eau. Le produit est extrait à l'éther. Après lavage, séchage et évaporation sous pression réduite, on recueille un liquid jaune: obtenu 1,6 g (85%) IR (film) ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1675$ ;  $\nu_{\text{OH}} = 3333$ . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$ : 1,3 (t,  $J = 7$  Hz); 4 (q,  $J = 7$  Hz); 4,4 (m,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ); 5,9 (t,  $J = 7$  Hz, H vinylique) ppm.

### Remerciements

Les auteurs remercient le Professeur J.-J. Delpuech et le Docteur L. Rodehüser pour des discussions très fructueuses, ainsi que la Société Atochem (Messieurs Lantz et Durual) pour la fourniture gracieuse des dérivés perfluoroalcools. Ce travail a bénéficié du soutien financier d'un contrat GBM 'région Lorraine'-SGAR 594, que nous remercions.

**Bibliographie**

- [1] S. Achilefu, F. Bichat, L. Mansuy, C. Selve et S. Thiebaut, *J. Fluorine Chem.*, **70**(1994) 19.
- [2] C. Cecutti, I. Rico et A. Lattes, *Tetrahedron Lett.*, **25** (1984) 5041.
- [3] A. Cambon, J.-J. Delpuech, L. Matos, G. Serratrice et F. Szonyi, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1986) 965.
- [4] B. Escoula, I. Rico, J.P. Laval et A. Lattes, *Synth. Commun.*, **15** (1985) 35, 495.
- [5] G. Mathis, P. Leempoel, J.C. Ravey, C. Selve et J.-J. Delpuech, *J. Am. Chem. Soc.*, **106** (1984) 6162.
- [6] J.G. Riess et M. Le Blanc, *J. Chim. Phys.*, **9** (1987) 84; *Pure Appl. Chem.*, **54** (1982) 2383, et references citées.
- [7] J.N. Israelachvili, *Physics of Amphiphiles: Miscelles, Vesicles and Microemulsions*, Ed. Degiorgio, Paris, 1985, Part II, p. 45.
- [8] Y. Shen et T. Wang, *J. Chem. Res. (S)*, (1993) 12, 490.
- [9] M. Lanier, M. Haddach, R. Pastor et J.G. Riess, *Tetrahedron Lett.*, **34** (1993) 2469.
- [10] G. Jones, *Org. React.*, **15** (1967) 204.
- [11] T. Nguyen, M. Rubinstein et C. Wakselman, *J. Fluorine Chem.*, **11** (1978) 573.
- [12] J. Froissard, J. Greiner, R. Pastor et A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, **17** (1981) 249.
- [13] C. Portella et M. Iznaden, *J. Fluorine Chem.*, **51** (1991) 1.
- [14] W. Huang, Y. Liu et L. Lu, *Chin. Chem. Lett.*, **3** (1992) 583.
- [15] Z. Rappaport, *The Chemistry of Enones*, Wiley, New York, 1989, Part 1, pp. 281–315 et 355–469.
- [16] J.P. Begue, D. Bonnet-Delpon, D. Mesureur et M. Ourevitch, *Magn. Reson. Chem.*, **29** (1991) 675.
- [17] J.P. Begue, D. Bonnet-Delpon, D. Mesureur, G. Nee et S.W. Wu, *J. Org. Chem.*, **57** (1992) 3807.
- [18] J.P. Begue et D. Mesureur, *J. Fluorine Chem.*, **39** (1988) 271.
- [19] P. Fontanelli, G. Paschetta, M. Tacchi-Venturini et D. Sianesi, *Anal. Chim. (Rome)*, **59** (1969) 211.