

Etude de la réaction des amines sur les dérivés d'acides 2-perfluoroalkylethanoïques

Sylvie Thiébaud, Christine Gérardin-Charbonnier, Claude Selve *

Université Henri Poincaré - Nancy I, Faculté des Sciences, Campus Victor Grignard, Institut Nanceien de Chimie Moléculaire, FU CNRS 0008, Laboratoire de Chimie Physique Organique, LESOC (URA CNRS 406), BP 239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France

Received 10 June 1996; accepted 2 November 1996

Abstract

2H,2H-Perfluoroalkylethanoïc acids and their derivatives compounds are potentially useful intermediates. The reaction of these with primary or secondary amines gives easy access to several perfluoroalkylated products such as imines, enamines, enaminoesters and enaminoamides in good yield and high stereoselectivity.

Résumé

Les acides 2-perfluoroalkylethanoïques et dérivés—esters ou amides—conduisent sous l'action des amines primaires et secondaires à de nombreux synthons hydrophobes azotés et perfluorés—imines, énamines, énaminoesters, énaminoamides—dans des conditions réactionnelles très simples, avec de très bons rendements et une excellente stéréosélectivité au niveau de la double liaison, lorsqu'il y a lieu.

Keywords: Perfluoroalkyl; Enamines; Imines; Enaminoesters; Enaminoamides; Stereoselectivity; Michael's addition

1. Introduction

L'intérêt croissant porté à la chimie des dérivés organofluorés se justifie par leurs nombreuses propriétés tant biologiques que physicochimiques liées à la présence de l'atome de fluor [1,2]. Pour proposer de nouvelles molécules fluorées pouvant présenter des propriétés similaires et servir de queues hydrophobes à des composés surfactifs, nous avons choisi de mettre à profit les potentialités synthétiques qu'offrent les acides perfluoroalkylethanoïques $F(CF_2)_nCH_2COOH$ ($n=6, 8, 10$) dont notre équipe a décrit une méthode de synthèse simple et efficace à partir des 2-perfluoroalkylethanolés [3].

Ces acides—ou leurs dérivés [4]—constituent des matières premières très appréciables pour accéder à des composés perfluorés plus élaborés. Nous avons décrit récemment l'action de divers alcoolates sur les esters, aboutissant ainsi aux éthers d'énol esters et acétals correspondants [4].

Nous proposons, ici, une poursuite de ces travaux par l'étude du comportement de ces mêmes esters—ainsi que les acides ou les amides—en présence de différentes amines,

présentant ainsi un accès à un grand nombre de molécules perfluorées.

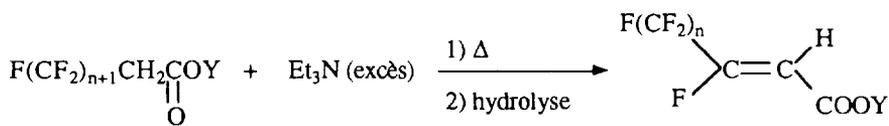
2. Résultats et discussion

L'action des amines primaires et secondaires présente un intérêt synthétique certain, que ce soit au niveau des acides, des esters ou des amides; les amines tertiaires sont relativement moins intéressantes étant donné qu'elles ne donnent lieu qu'à une deshydrofluoration des composés dans des conditions plus dures que dans le cas où on utilise la soude [4]; elles offrent cependant la possibilité de deshydrofluorer les esters sans risque de saponification (Schéma 1).

2.1. Réaction des acides avec une amine primaire ou secondaire

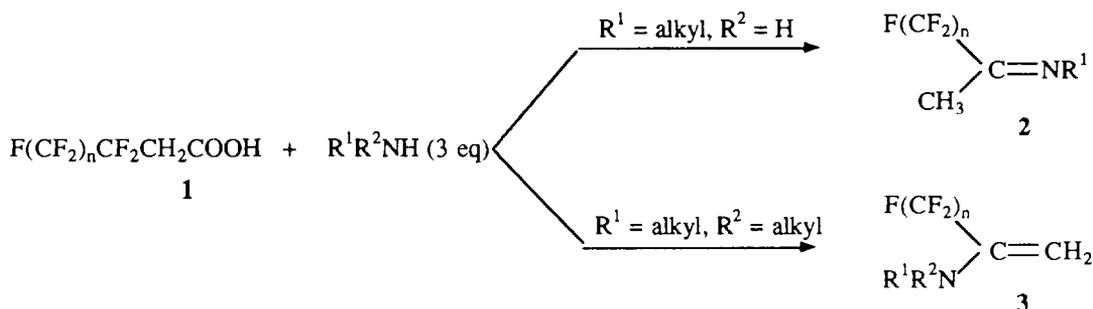
En présence de trois équivalents d'amine primaire ou d'amine secondaire, les acides 2-perfluoroalkylethanoïques **1** conduisent respectivement aux perfluoroalkylimines **2** et perfluoro-alkylénamines **3** (Schéma 2).

* Corresponding author.



Y = H ou alkyl

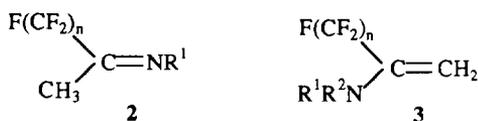
Scheme 1. Réaction d'un acide ou d'un ester perfluoré avec une amine tertiaire.



Scheme 2. Réaction d'un acide perfluoré avec une amine primaire ou secondaire.

Table 1

Synthèse d'imines **2** et d'énamines **3** perfluoroalkylées



Essai	n	R ₁	R ₂	Rdt (2 ou 3)
2a	5	-(CH ₂) ₇ CH ₃	/	76
2b	5	-CH ₂ CH ₂ OH	/	83
2c	7	-(CH ₂) ₃ CH ₃	/	74
3a	5	-CH ₃	-(CH ₂) ₁₁ CH ₃	50
3b	5	-(CH ₂ CH ₂) ₂ O		70

Les produits **2** ou **3** sont obtenus après 20 heures à reflux dans l'acétonitrile. Après élimination du solvant, un simple lavage à HCl 0,5N et à l'eau, permet d'obtenir des produits relativement purs et dans des rendements tout à fait corrects (Tableau 1).

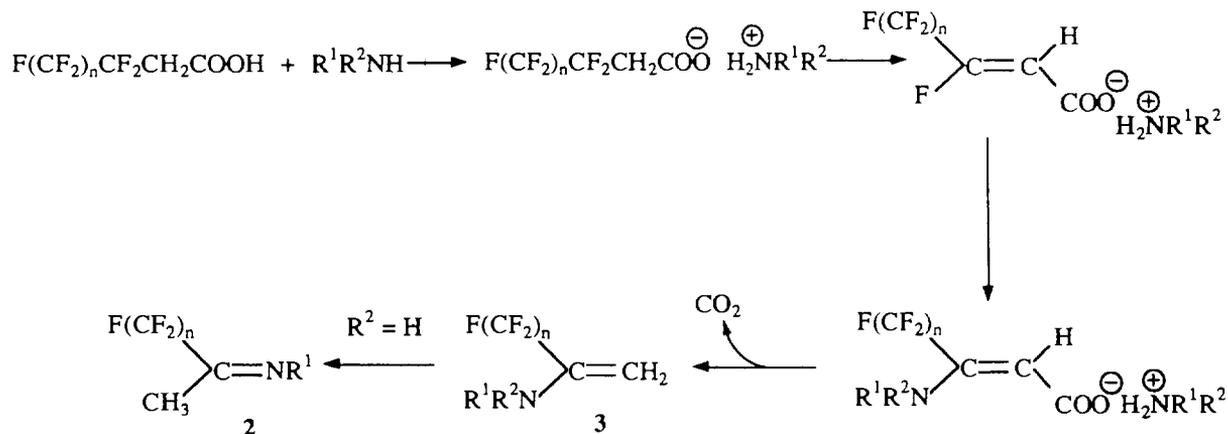
Du point de vue mécanistique, le résultat est en accord avec un chemin réactionnel multiétape (Schéma 3). La voie la plus probable correspond à une deshydrofluoration après for-

mation du sel d'ammonium, suivie d'une addition de type Michael par l'amine, puis élimination d'un ion fluorure et enfin décarboxylation. Les acides du type F(CF₂)_n-CF₂CF=CHCOOH étant stables en milieu basique (par exemple dans les conditions de réaction avec les amines tertiaires (Schéma 1), la décarboxylation ne peut en effet avoir lieu qu'après introduction de l'amine.

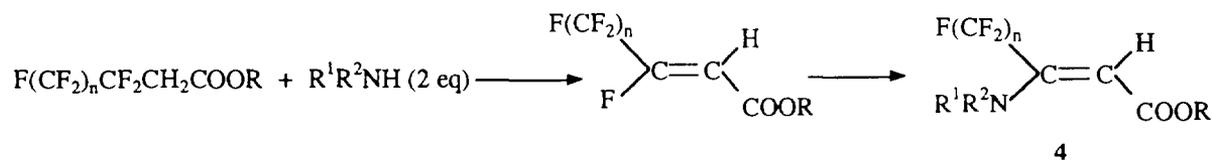
2.2. Réaction des esters avec une amine primaire ou secondaire

Les deux types d'amines réagissent très facilement avec les esters et donnent lieu à la formation d'énamines après deshydrofluoration (Schéma 4)

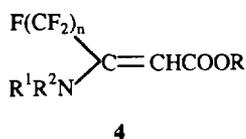
La réaction a lieu en 4 heures à température ambiante dans l'éther. Les résultats présentés dans le Tableau 2 illustrent la performance de la méthode. Les rendements obtenus à partir d'une amine primaire ou d'une amine secondaire sont bons. On notera que, même à partir d'amines primaires, il n'y a pas de traces d'iminoester. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus d'une manière générale avec les composés non fluorés en α [5]. Par ailleurs, l'encombrement de l'amine n'a



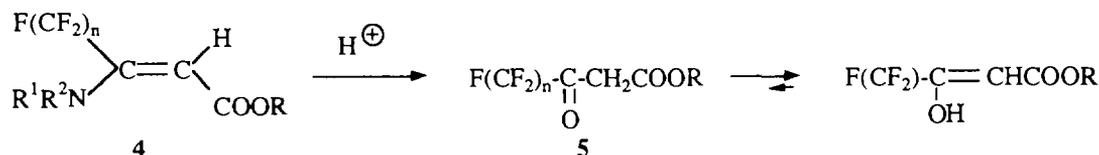
Scheme 3. Mécanisme de la réaction d'un acide perfluoré avec une amine primaire ou secondaire.



Scheme 4. Réaction d'un ester perfluoré avec une amine primaire ou secondaire.

Table 2
Synthèse d'énaminoesters perfluoroalkylés **4**

Pdt	<i>n</i>	R	R ¹	R ²	Rdt	Z/E
4a	7	CH ₃	H	C ₄ H ₉	95	100/0
4b	5	C ₂ H ₅	H	C ₆ H ₁₃	92	100/0
4c	7	CH ₃	H	C ₈ H ₁₇	98	100/0
4d	5	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₄ OH	40	100/0
4e	5	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OH	97	100/0
4f	7	CH ₃	H	CH(CH ₂ C ₆ H ₅)COOCH ₃	80	100/0
4g	5	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	40	98/2
4h	5	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	85	98/2
4i	5	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₁₂ H ₂₅	80	98/2
4j	5	C ₂ H ₅	(CH ₂ CH ₂) ₂ O		92	98/2
4k	7	C ₂ H ₅	(CH ₂ CH ₂) ₂ O		90	98/2
4l	7	CH ₃ O(C ₂ H ₄ O) ₂	(CH ₂ CH ₂) ₂ O		97	100/0
4m	5	CH ₃	(CH ₂ CH ₂) ₂ O		80	98/2



Scheme 5. Hydrolyse de β-énaminoester.

pas d'influence sur la réactivité puisqu'il est possible d'introduire de cette manière un acide aminé (Tableau 2; produit 4f) et contrairement aux observations faites dans le cas des esters α-fluorés F(CF₂)_nCHFCOOR [6], la morpholine, bien que base moins forte, réagit aussi bien que les autres amines secondaires. Par contre, la chloraniline ne réagit pas, même à partir d'un ester insaturé.

Le mécanisme probable correspond là encore à une addition de Michael de l'amine suivie d'une élimination du fluor.

Les énaminoesters obtenus sont très sensibles aux milieux acides même très dilués et conduisent quantitativement aux β-perfluoro-α-cétoesters correspondants dont la forme énol est très largement prépondérante [11] (Schéma 5).

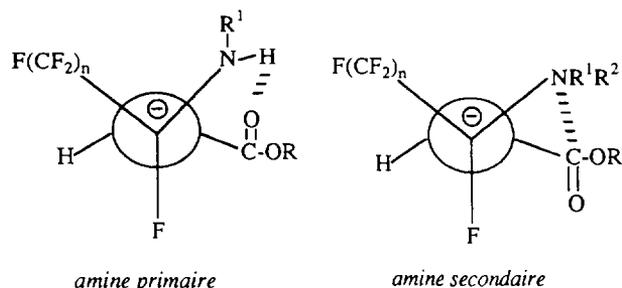
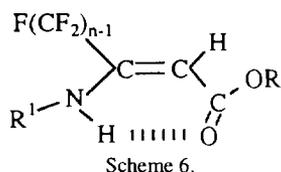
2.2.1. Etude de la stéréosélectivité

Les spectres RMN ¹H et ¹⁹F indiquent la présence quasi exclusive d'un isomère. Les constantes de couplage entre le proton éthylénique et les atomes de fluor portés par le carbone en α de la double liaison étant trop faibles, elles ne permettent pas de conclure quant à la stéréochimie de la liaison éthylénique. La détermination de la configuration Z ou E est donc

basée sur l'examen de la littérature [6–12] ainsi que sur l'observation des spectres IR. En effet, la bande d'absorption correspondant à la fonction carbonyle se situe à 1675 cm⁻¹ dans le cas des énamines d'amines primaires. Cette valeur est caractéristique d'un système conjugué chélaté et donc semblerait correspondre à une structure énamine de type Z (Schéma 6).

D'autre part, les données rapportées dans la littérature pour des structures relativement proches montrent que l'hydrogène vinylique situé en position cis de la chaîne perfluoré (donc de structure Z) est plus déblindé que celui situé en trans (structure E). Les mêmes remarques peuvent être faites concernant les signaux en RMN ¹⁹F relatifs aux atomes de fluor en α de la double liaison. Les proportions relatives d'oléfines Z et E exactes sont donc ensuite déterminées par intégration de ces signaux.

La réaction est hautement stéréosélective en faveur de l'oléfine Z puisqu'elle est obtenue de façon quasi exclusive. La réaction de deshydrofluoration conduit de façon très majoritaire à cet isomère et la substitution du fluor par l'amine se fait avec rétention de configuration. Ces résultats corre-



Scheme 7. Interaction entre groupements aminé et ester.

spondent d'ailleurs tout à fait à ceux obtenus après réaction entre ces mêmes esters et un alcoolate [4] ou ceux obtenus sur des structures analogues [13].

On peut trouver une explication à cette stéréosélectivité au niveau de l'intermédiaire réactionnel carbanionique. En effet, on peut invoquer d'une part l'encombrement stérique lié à la chaîne perfluorée et d'autre part l'interaction électronique entre le groupement amine et le groupement ester qui favorise

d'autant plus la formation de l'énamine Z que l'interaction est forte; ceci justifie également l'écart obtenu pour le rapport Z/E entre amine primaire et amine secondaire (Schéma 7).

2.3. Réaction des amides avec une amine primaire ou secondaire

Les amides perfluoroalkylés réagissent en présence d'une amine primaire ou secondaire de la même façon que les esters et donnent lieu à la formation d'énamino-amides (Schéma 8).

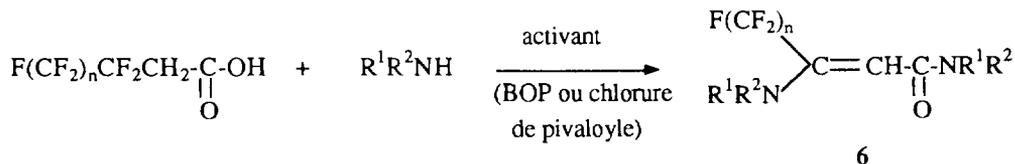
Il est possible de préparer ainsi des composés symétriques en une seule étape (voie A) ou des composés mixtes en deux étapes (voie B); l'amide intermédiaire est préparé suivant la méthode décrite lors de travaux antérieurs. L'activant peut être le chlorure de pivaloyle ou le BOP.

Les deux voies donnent de bons résultats (Tableau 3).

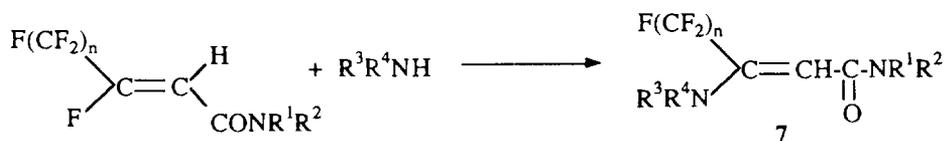
2.3.1. Etude de la stéréosélectivité

L'introduction d'une amine primaire provoque la formation exclusive de l'isomère Z, alors qu'avec une amine secondaire la proportion d'isomère E n'est pas négligeable. Cette différence plus importante entre les deux types d'amines—par rapport au cas des esters—est probablement liée au fait que l'interaction entre le doublet de l'azote—de l'énamine—

Voie A

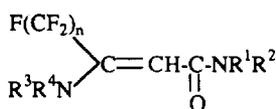


Voie B



Scheme 8. Synthèse d'énamines-amides.

Table 3
Synthèse d'énamino-amides 6 et 7



Pdt	Voie	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Rdt	Z/E
6a	A	6	C ₄ H ₉	H	C ₄ H ₉	H	60	100/0
6b	A	8	C ₈ H ₁₇	H	C ₈ H ₁₇	H	80	100/0
6c	A	6	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	60	80/20
6d	A	8	(CH ₂ CH ₂) ₂ O		(CH ₂ CH ₂) ₂ O		70	66/33
7a	B	8	(CH ₂ CH ₂) ₂ O		C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	80	85/15
7b	B	6	C ₄ H ₉	H	(CH ₂ CH ₂) ₂ O		60	100/0
7c	B	8	(CH ₂ CH ₂) ₂ O		C ₄ H ₉	H	86	82/18

et le carbone du carbonyle est moins forte car la charge partielle $\delta+$ est moins marquée sur un amide que sur un ester [14].

3. Partie expérimentale

Les spectres RMN ^1H sont enregistrés sur Bruker AC 250 ou AM 400 avec le tétraméthylsilane comme référence interne; les spectres RMN ^{19}F sont enregistrés sur AC 250 avec CFCl_3 comme référence externe; les spectres Infra-Rouge sont enregistrés sur Perkin Elmer 1600 FT-IR. Les déplacements chimiques (δ) sont donnés en ppm, les constantes de couplage (J) en Hertz et les nombres d'onde (ν) en cm^{-1} . L'éther est distillé sur sodium/benzophénone. Les 2-perfluoroalkyl-éthanol sont des produits utilisés tels que reçus (la pureté évaluée à partir du spectre RMN ^{19}F et par chromatographie sur couche mince (silice) s'avère supérieure à 99%). Les indices sont mesurés à 20°C.

3.1. Synthèse des perfluoroalkylimines et perfluoroalkylénamines

3.1.1. Mode opératoire général

A 5 mmoles d'acide 2-perfluoroalkyléthanoïque diluées dans 20 ml d'acétonitrile anhydre, est ajoutée goutte à goutte une solution de trois équivalents d'amine dans 20 ml d'acétonitrile. Le mélange est maintenu à reflux et sous agitation durant 20 heures. L'acétonitrile est évaporé sous pression réduite; le résidu est repris par 40 ml d'acétate d'éthyle. La phase organique est lavée successivement par 20 ml de soude 0,5 M, 20 ml d'eau puis 20 ml de HCl 0,5 M. Après séchage sur MgSO_4 , la phase organique est évaporée sous vide.

3.1.2. Description des produits obtenus

Les rendements sont donnés Tableau 1.

3.1.2.1. Synthèse des imines

2-(*N*-Octylimino)-1H,1H,1H-perfluoroheptane (2a): $n_D = 1,371$. IR: $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1680$.

RMN ^1H (CDCl_3): 0,85 (t, 3H, $J=7$, $=\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$); 1,30 (m, 10H, $=\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$); 1,70 (m, 2H, $=\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$); 2,00 (s, 3H, $-\text{CH}_3$); 3,50 (m, 2H, $=\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$)

RMN ^{19}F (CDCl_3): -82 (t, 3F, $J=10$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2-$); $-116,5$ (m, 2F, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2-$); -122 à -127 (m, 10F, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2-$)

2-(*N*-(2-hydroxyéthyl)imino)-1H,1H,1H-perfluoroheptane (2b): $n_D = 1,357$. IR: $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1680$.

RMN ^1H (CDCl_3): 2,05 (s, 3H, CH_3); 3,20 (m, 1H, OH); 3,60 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); 3,90 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)

RMN ^{19}F (CDCl_3): -82 (t, 3F, $J=10$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2-$); $-116,5$ (m, 2F, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2-$); -122 à -127 (m, 10F, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2-$)

2-(*N*-Butylimino)-1H,1H,1H-perfluoroheptane (2c): $n_D = 1,348$. IR: $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1680$.

RMN ^1H (CDCl_3): 0,90 (t, 3H, $J=7$, $=\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1,40 (m, 2H, $=\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1,65 (m, 2H, $=\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 2,00 (s, 3H, $-\text{CH}_3$); 3,50 (m, 2H, $=\text{N-CH}_2-$)

RMN ^{19}F (CDCl_3): -82 (t, 3F, $J=10$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2-$); $-116,5$ (m, 2F, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2-$); -122 à -127 (m, 10F, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2-$)

3.1.2.2. Synthèse des énamines

2-(*N*-dodécyl-*N*-méthylamino)-1H,1H-perfluorohept-1-ène (3a): $n_D = 1,390$. IR: $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1626$.

RMN ^1H (CDCl_3): 0,8 (t, 3H, $J=7$, $-\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$); 1,20 (m, 20H, $=\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$); 2,60 (s, 3H, $-\text{CH}_3$); 2,90 (t, 2H, $J=8$); 4,60 (m, 1H, $\text{C}=\text{CH}$); 5,00 (d, 1H, $J=2$, $\text{C}=\text{CH}$)

RMN ^{19}F (CDCl_3): -82 (t, 3F, $J=10$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2-$); -110 (m, 2F, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2-$); -122 à -127 (m, 10F, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2-$)

2-(*N*-morpholino)-1H,1H-perfluorohept-1-ène (3b): $n_D = 1,372$. IR: $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1626$.

RMN ^1H (CDCl_3): 2,90 (m, 4H, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$); 3,70 (m, 2H, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$); 4,68 (m, 1H, $\text{C}=\text{CH}$); 5,21 (d, 1H, $J=2$, $\text{C}=\text{CH}$)

RMN ^{19}F (CDCl_3): -82 (t, 3F, $J=10$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2-$); -110 (m, 2F, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2-$); -122 à -127 (m, 6F, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2-$)

3.2. Synthèse des énaminos-esters

Les rendements sont donnés Tableau 2.

3.2.1. Mode opératoire général

A 5 mmoles d'ester diluées dans 50 ml d'éther anhydre est ajoutée goutte à goutte une solution de 2,5 équivalents d'amine dans 25 ml d'éther. Le mélange est maintenu 3 heures à reflux sous agitation, puis ramené à température ambiante. La phase organique est lavée deux fois par 15 ml de HCl (0,5 N) puis deux fois par 15 ml d'eau, avant d'être séchée sur MgSO_4 puis évaporée sous pression réduite. Le produit peut être purifié par chromatographie sur silice (éluant: acétate d'éthyle/hexane).

Les rendements sont donnés dans le Tableau 2.

3.2.2. Description des produits obtenus

3-(*N*-butylamino)-2H-perfluorodéc-2-énoate de méthyle (4a): $n_D = 1,386$. IR: $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1628$; $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1675$.

RMN ^1H (CDCl_3): 0,90 (t, 3H, $J=7$, $-\text{N-CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$); 1,40 (m, 4H, $-\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$); 3,30 (m, 2H, $-\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$); 3,70 (s, 3H, COOCH_3); 5,00 (s, 1H, $\text{C}=\text{CH}$); 8,40 (m, 1H, NH).

RMN ^{19}F (CDCl_3): -81 (t, 3F, $J=10$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2-$); -111 (t, 2F, $J=15$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2-$); -122 à -127 (m, 10F, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2-$)

3-(*N*-hexylamino)-2H-perfluorooct-2-énoate d'éthyle (4b): $n_D = 1,406$. IR: $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1626$; $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1669$.

RMN ^1H (CDCl_3): 0,91 (t, 6H, $J = 7$, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ et $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$); 1,32 (m, 6H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$); 1,61 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$); 3,28 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$); 4,17 (q, 2H, $J = 7$, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$); 5,02 (s, 1H, $\text{C}=\text{CH}$); 8,42 (m, 1H, NH).

RMN ^{19}F (CDCl_3): -82 (t, 3F, $J = 10$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2^-$); -112 (t, 2F, $J = 15$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2^-$); -122 à -127 (m, 6F, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2^-$)

3-(*N*-octylamino)-2H-perfluorodéc-2-énoate de méthyle (4c): $n_D = 1,389$. IR: $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1626$; $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1673$.

RMN ^1H (CDCl_3): 0,80 (t, 3H, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$); 1,00 à 1,50 (m, 12H, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$); 3,6 (s, 3H, COOCH_3); 4,3 (m, 2H, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$); 4,90 (s, 1H, $\text{C}=\text{CH}$); 8,4 (m, 1H, NH)

RMN ^{19}F (CDCl_3): -82 (t, 3F, $J = 10$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2^-$); -112 (t, 2F, $J = 15$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2^-$); -122 à -127 (m, 10F, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2^-$)

3-(*N*-(2'-hydroxyéthyl)amino)-2H-perfluorooct-2-énoate d'éthyle (4d) : $n_D = 1,403$. IR: $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1622$; $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1670$.

RMN ^1H (CDCl_3): 1,25 (t, 3H, $J = 7$, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$); 3,10 (s, 1H, OH); 3,44 (m, 2H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$); 3,79 (m, 2H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$); 4,16 (q, 2H, $J = 7$, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$); 5,09 (s, 1H, $\text{C}=\text{CH}$); 8,62 (s, 1H, NH)

RMN ^{19}F (CDCl_3): -82,2 (t, 3F, $J = 10$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2^-$); -112,2 (t, 2F, $J = 15$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2^-$); -122 à -127 (m, 6F, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2^-$)

3-(*N*-(3'-oxo-5'-hydroxypentyl)amino)-2H-perfluorooct-2-énoate d'éthyle (4e): $n_D = 1,343$. IR: $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1620$; $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1665$.

RMN ^1H (CDCl_3): 1,27 (t, 3H, $J = 7$, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$); 3,10 (s, 1H, OH); 3,46 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); 3,63 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); 3,78 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); 4,16 (q, 2H, $J = 7$, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$); 5,08 (s, 1H, $\text{C}=\text{CH}$)

RMN ^{19}F (CDCl_3): -82,8 (t, 3F, $J = 10$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2^-$); -113,6 (t, 2F, $J = 15$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2^-$); -123 à -128 (m, 6F, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2^-$)

3-(*N*-(2-benzyléthanoate de méthyle)amino)-2H-perfluorodéc-2-énoate de méthyle (4f) : $n_D = 1,441$. IR: $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1629$; $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1681$.

RMN ^1H (CDCl_3): 3,69 et 3,73 (s, 3H, COOCH_3); 4,40 (m, 1H, CHCOOCH_3); 5,10 (s, 1H, $\text{C}=\text{CH}$); 3,04 et 3,14 (dd, 1H, $J = 6$ et $J = 15,5$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 7,20 (m, 5H, C_6H_5); 8,55 (d, 1H, $J = 10,4$, NH)

RMN ^{19}F (CDCl_3): -81 (t, 3F, $J = 10$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2^-$); -111 (t, 2F, $J = 15$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2^-$); -122 à -127 (m, 10F, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2^-$)

3-(*N,N*-diméthylamino)-2H-perfluorooct-2-énoate d'éthyle (4g): $n_D = 1,356$. IR: $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1610$; $\nu(\text{CO}) = 1710$.

RMN ^1H (CDCl_3): 1,28 (t, 3H, $J = 7$, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$); 2,91 (s, 6H, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 4,16 (q, 2H, $J = 7$, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$); 5,40 (s, 1H, $-\text{C}=\text{CH}-$).

RMN ^{19}F (CDCl_3): -82 (t, 3F, $J = 10$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2^-$); -113 (t, 2F, $J = 15$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2^-$); -123 à -128 (m, 6F, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2^-$)

3-(*N,N*-diéthylamino)-2H-perfluorooct-2-énoate d'éthyle (4h): $n_D = 1,376$. IR: $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1610$; $\nu(\text{CO}) = 1710$.

RMN ^1H (CDCl_3): 1,10 (t, 3H, $J = 7$, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$); 1,30 (t, 6H, $J = 7$, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$); 3,20 (q, 4H, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$); 4,20 (q, 2H, $J = 7$, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$); 5,65 (s, 1H, $-\text{C}=\text{CH}-$).

RMN ^{19}F (CDCl_3): -81,3 (t, 3F, $J = 10$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2^-$); -109 (t, 2F, $J = 15$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2^-$); -123 à -128 (m, 6F, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2^-$)

3-(*N*-dodécyl-*N*-méthyl-amino)-2H-perfluorooct-2-énoate d'éthyle (4i): $n_D = 1,411$. IR: $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1610$; $\nu(\text{CO}) = 1710$.

RMN ^1H (CDCl_3): 0,80 (t, 3H, $J = 7$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$); 1,20 (m, 18H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$); 1,50 (m, 5H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$ et $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$); 2,80 (s, 3H, $-\text{NCH}_3$); 3,10 (t, 2H, $J = 10$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$); 4,20 (q, 2H, $J = 7$, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$); 5,40 (s, 1H, $-\text{C}=\text{CH}-$).

RMN ^{19}F (CDCl_3): -81,4 (t, 3F, $J = 10$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2^-$); -108,5 (t, 2F, $J = 15$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2^-$); -122 à -127 (m, 6F, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2^-$)

3-(*N*-morpholino)-2H-perfluorooct-2-énoate d'éthyle (4j): $T_F = 40^\circ\text{C}$. IR: $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1610$; $\nu(\text{CO}) = 1710$.

RMN ^1H (CDCl_3): 1,30 (t, 3H, $J = 7$, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$); 3,20 (m, 4H, $-\text{NCH}_2$); 3,70 (m, 4H, OCH_2); 4,20 (q, 2H, $J = 7$, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$); 5,60 (s, 1H, $-\text{C}=\text{CH}-$).

RMN ^{19}F (CDCl_3): -81,3 (t, 3F, $J = 10$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2^-$); -110 (t, 2F, $J = 15$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2^-$); -122 à -127 (m, 6F, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2^-$)

3-(*N*-morpholino)-2H-perfluorodéc-2-énoate d'éthyle (4k): $T_F = 50^\circ\text{C}$. IR: $\nu(-\text{CO}) = 1710$; $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1610$.

RMN ^1H (CD_3COCD_3): 1,40 (t, 3H, $J = 7$, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$); 3,20 (s, 4H, $-\text{NCH}_2$); 3,80 (m, 4H, OCH_2); 4,20 (q, 2H, $J = 7$, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$); 5,90 (s, 1H, $-\text{C}=\text{CH}-$).

RMN ^{19}F (CD_3COCD_3): -77 (t, 3F, $J = 10$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2^-$); -105 (t, 2F, $J = 15$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2^-$); -117 à -122 (m, 10F, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2^-$)

3-(*N*-morpholino)-2H-perfluorodéc-2-énoate de diéthylènoxymonométhyle (4l): $n_D = 1,444$. IR: $\nu(-\text{CO}) = 1714$; $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1613$.

RMN ^1H (CDCl_3): 3,20 (m, 4H, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$); 3,40 (s, 3H, OCH_3); 3,55 (t, 2H, $J = 4,25$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$); 3,65 (t, 2H, $J = 4,25$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$); 3,75 (m, 6H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ et $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 4,30 (t, 2H, $J = 4,25$, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 5,70 (s, 1H, $\text{C}=\text{CH}$)

RMN ^{19}F (CDCl_3): -81,5 (t, 3F, $J = 10$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2^-$); -107 (t, 2F, $J = 15$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2^-$, E); -110 (t, 2F, $J = 15$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2^-$, Z); -122 à -127 (m, 10F, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2^-$)

3-(*N*-morpholino)-2H-perfluorooct-2-énoate de méthyle (4m): $n_D = 1,403$. IR: $\nu(-\text{CO}) = 1714$; $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1613$.

RMN ^1H (CDCl_3): 3,16 (m, 4H, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$); 3,67 (t, 4H, $J=4,25$, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$); 3,70 (s, 3H, COOCH_3); 5,59 (s, 1H, $\text{C}=\text{CH}$)

RMN ^{19}F (CDCl_3): $-81,5$ (t, 3F, $J=10$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2^-$); -107 (t, 2F, $J=15$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2^-$, E); -110 (t, 2F, $J=15$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2^-$, Z); -122 à -127 (m, 10F, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2^-$)

3.3. Synthèse des énamino-amides

Les rendements sont donnés dans le Tableau 3.

3.3.1. Préparation des composés symétriques

A 5 mmoles d'acide perfluoré insaturé du type 1, diluées dans 10 ml de toluène, on ajoute 4 équivalents de triéthylamine goutte à goutte. 1,1 équivalent de chlorure de pivaloyl, dissous dans 10 ml de toluène est alors additionné goutte à goutte. Le mélange est agité 2 heures à 0°C . 4 équivalents d'amines dans 10 ml de toluène sont ensuite ajoutés et le milieu est porté à reflux durant 2 heures, puis agité à température ambiante pendant 12 heures. Le milieu est alors repris par 50 ml d'acétate d'éthyle. La phase organique est ensuite lavée successivement par une solution saturée de NaHCO_3 (15 ml), par une solution saturée de NaCl , par HCl 0,5 M (15 ml) et enfin par une solution saturée de NaCl . Après séchage sur MgSO_4 , le solvant est évaporé sous pression réduite.

Les rendements sont donnés dans le Tableau 3.

3.3.2. Préparation des composés mixtes

A 5 mmoles d'amide diluées dans 50 ml d'éther anhydre est ajoutée goutte à goutte une solution de 2,5 équivalents d'amine dans 25 ml d'éther. Le mélange est maintenu 3 heures à reflux sous agitation puis ramené à température ambiante. La phase organique est lavée deux fois par 15 ml de HCl (0,5 N) puis deux fois par 15 ml d'eau, avant d'être séchée sur MgSO_4 puis évaporée sous pression réduite. Le produit peut être purifié par chromatographie sur silice (éluant: acétate d'éthyle/hexane, 80/20 environ).

3.3.3. Description des produits obtenus

3-(*N*-butylamino)-2H-perfluorooct-2-én-*N*-butylamide (6a): $n_D = 1,432$. **IR**: $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1646$; $\nu(\text{CO}) = 1740$

RMN ^1H (CDCl_3): 1,00 (2t, 6H, $J=7$, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$); 1,20 (m, 8H, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$); 3,10 (m, 4H, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$); 4,80 (s, 1H, $\text{C}=\text{CH}$); 5,10 (s, 1H, NH amide); 9,00 (s, 1H, NH énamine)

RMN ^{19}F (CDCl_3): -81 (t, 3F, $J=10$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2^-$); $-111,3$ (t, 2F, $J=15$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2^-$); -122 à -127 (m, 6F, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2^-$)

3-(*N*-octylamino)-2H-perfluorooct-2-én-*N*-octylamide (6b): $n_D = 1,420$. **IR**: $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1636$; $\nu(\text{CO}) = 1740$

RMN ^1H (CDCl_3): 1,00 (2t, 6H, $J=7$, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$); 1,20 (m, 24H, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$); 3,10 (m, 4H, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$); 4,80 (s, 1H, $\text{C}=\text{CH}$); 5,30 (s, 1H, NH amide); 9,00 (s, 1H, NH énamine)

RMN ^{19}F (CDCl_3): $-81,5$ (t, 3F, $J=10$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2^-$); $-111,3$ (t, 2F, $J=15$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2^-$); -122 à -127 (m, 10F, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2^-$)

3-(*N,N*-dibutylamino)-2H-perfluorooct-2-én-*N,N*-dibutylamide (6c): **IR**: $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1636$; $\nu(\text{CO}) = 1740$

RMN ^1H (CDCl_3): 0,90 (2t, 6H, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$); 1,40 (m, 16H, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$); 2,90 (m, 2H, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ amide E); 3,30 (m, 6H, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ amide Z et énamine); 5,80 (s, 1H, $\text{C}=\text{CH}$, Z); 5,70 (s, 1H, $\text{C}=\text{CH}$, E)

RMN ^{19}F (CDCl_3): $-81,5$ (t, 3F, $J=10$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2^-$); -109 (t, 2F, $J=15$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2^-$, Z); $-107,6$ (t, 2F, $J=15$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2^-$, E); -122 à -127 (m, 6F, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2^-$)

3-(*N*-morpholino)-2H-perfluorodéc-2-én-*N*-morpholinoamide (6d): **IR**: $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1646$; $\nu(\text{CO}) = 1740$

RMN ^1H (CDCl_3): 2,95 (m, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$, énamine); 3,45 (t, 2H, $J=6$, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$, amide Z); 3,70 (m, 10H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ et $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ amide E); 5,70 (s, 1H, $\text{C}=\text{CH}$, E); 6,00 (s, 1H, $\text{C}=\text{CH}$, Z)

RMN ^{19}F (CDCl_3): $-81,5$ (t, 3F, $J=10$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2^-$); $-106,6$ (t, 2F, $J=15$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2^-$, E); -111 (t, 2F, $J=15$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2^-$, Z); -122 à -127 (m, 10F, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2^-$)

3-(*N,N*-dihexylamino)-2H-perfluorodéc-2-én-*N*-morpholinoamide (7a): **IR**: $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1644$; $\nu(\text{CO}) = 1740$

RMN ^1H (CDCl_3): 0,90 (t, 6H, $J=7$, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3)_2$); 1,29 (m, 8H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3)_2$); 1,50 (m, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3)_2$); 3,00 (m, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$); 3,20 (m, 2H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3)_2$ amide Z); 3,35 (m, 2H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3)_2$ amide E); 3,65 (m, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$); 5,80 (s, 1H, $\text{C}=\text{CH}$, E); 6,05 (s, 1H, $\text{C}=\text{CH}$, Z)

RMN ^{19}F (CDCl_3): $-81,3$ (t, 3F, $J=10$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2^-$); -107 (t, 2F, $J=15$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2^-$, Z); $-111,5$ (t, 2F, $J=15$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2^-$, E); -122 à -127 (m, 6F, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2^-$)

3-(*N*-morpholino)-2H-perfluorooct-2-én-*N*-butylamide (7b): **IR**: $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1659$; $\nu(\text{CO}) = 1740$

RMN ^1H (CDCl_3): 0,90 (t, 3H, $J=7$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1,30 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1,50 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 3,20 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 3,50 (m, 2H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$); 3,60 (m, 4H, $6\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$); 5,00 (s, 1H, $\text{C}=\text{CH}$); 9,20 (s, 1H, NH)

RMN ^{19}F (CDCl_3): -81 (t, 3F, $J=10$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2^-$); $-111,3$ (t, 2F, $J=15$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2^-$); -122 à -127 (m, 6F, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2^-$)

3-(*N*-butyl)-2H-perfluorodéc-2-én-*N*-morpholinoamide (7c): **IR**: $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1632$; $\nu(-\text{CO}) = 1740$.

RMN ^1H (CDCl_3): 0,90 (t, 3H, $J=7$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1,30 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1,50 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 3,15 (m, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$); 3,30 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 3,70

(m, 4H, N(CH₂CH₂)₂O); 5,50 (s, 1H, NH, E); 5,75 (s, 1H, C=CH, E); 5,80 (s, 1H, C=CH, Z); 6,20 (s, 1H, NH, Z)

RMN ¹⁹F (CDCl₃): -81,5 (t, 3F, J=10, CF₃(CF₂)₅-CF₂-); -107 (t, 2F, J=15, CF₃(CF₂)₅CF₂-; E); -110 (t, 2F, J=15, CF₃(CF₂)₅CF₂-; Z); -122 à -127 (m, 10F, CF₃(CF₂)₅CF₂-)

Acknowledgements

Les auteurs remercient la Société Atochem (Messieurs Lantz et Durual) pour la fourniture gracieuse des dérivés perfluoroalcools.

References

- [1] J.N. Israelachvili, *Physics of Amphiphiles: Miscelles, Vesicles and Microemulsions*, Ed Degiorgio, Paris, 1985, Part II, p. 45.
- [2] Y. Schen and T. Wang, *J. Chem. Res.*, (S) 12 (1993) 490.
- [3] S. Achilefu, L. Mansuy, C. Selve and S. Thiébaud, *J. Fluorine Chem.*, 70 (1995) 19.
- [4] S. Thiébaud, C. Gérardin, J. Amos and C. Selve, *J. Fluorine Chem.*, 73 (1995) 179.
- [5] B. De Ancos, M.C. Maestro, M.R. Martin and F. Farina, *Synthesis*, (1988) 136.
- [6] C. Portella and M. Iznaden, *J. Fluorine Chem.*, 51 (1991) 1.
- [7] C. Portella and M. Iznaden, *Tetrahedron Lett.*, 28(15) (1987) 1655.
- [8] W. Cen, Y. Ni and Y. Schen, *J. Fluorine Chem.*, 73 (1995) 161.
- [9] J.P. Bégué, D. Bonnet-Delpon, D. Mesureur, G. Née and S.W. Wu, *J. Org. Chem.*, 57 (1992) 3807.
- [10] J.P. Bégué and D. Mesureur, *Synthesis*, (1989) 309.
- [11] J.P. Bégué, D. Bonnet-Delpon, D. Mesureur and M. Ourévitch, *Magn. Reson. Chem.*, 29 (1991) 675.
- [12] J. Froissard, J. Greiner, R. Pastor and A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, 17 (1981) 249.
- [13] G.q. Shi and Z.y. Cao, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1995) 1969.
- [14] F.A. Carey and R.J. Sunberg, *Advanced Organic Chemistry, Part A: Structure and Mechanisms*, 3rd edn., Plenum Press, New York and London, 1990, p. 465.