

Réactivité des diènes et styrènes fluorés obtenus par réaction de couplage au palladium

Frédérique Tellier, Raymond Sauvêtre*, Jean F. Normant

*Laboratoire de Chimie des Organo-éléments, Université P. et M. Curie, tour 44,
4 place Jussieu, F-75252 Paris Cédex 05 (France)*

Yves Dromzee et Yves Jeannin

*Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition, Université P. et M. Curie, Bâtiment F,
8 rue Cuvier, F-75252 Paris Cédex 05 (France)*

(Reçu le 3 février 1987)

Abstract

Fluorodienes and fluorostyrenes undergo clean cycloaddition to form perfluorocyclobutanes. Fluorostyrenes have been prepared by a palladium-catalyzed cross-coupling reaction. Treatment of fluorodienes under acidic conditions gives various α -fluorocarbonyl compounds.

Résumé

Les fluorodiènes et fluorostyrènes donnent une réaction de cycloaddition et conduisent à des perfluorocyclobutanes. Les fluorostyrènes ont été préparés par réaction de couplage en présence de palladium. Les fluorodiènes sont transformés en milieu acide en composés carbonylés α -fluorés.

Dans le cadre général de notre étude de fluoration sélective de sites insaturés, nous abordons ici l'une des réactions les plus caractéristiques des perfluorodiènes: la cycloaddition $|2 + 2|$. Celle-ci met en jeu des composés dont nous rappelons brièvement la préparation.

I. Préparation des entités fluorées

(α) Les fluorodiènes

La préparation des diènes fluorés, dont nous étudions ici la réactivité, a été décrite dans de précédentes publications [1,2]. Rappelons simplement que cette préparation fait appel à la réaction de couplage entre deux entités vinyliques (dont

l'une ou l'autre au moins sera fluorée) avec catalyse au palladium. Cette réaction, qui peut se représenter de la façon suivante (M étant un métal et X un halogène), a l'avantage de conserver la géométrie des deux réactifs (éq. 1).



(β) Les fluorostyrènes

Dans une autre publication [3], nous avons présenté la synthèse de quelques analogues styréniques par réaction de couplage entre le trifluorovinylzinc et des dérivés aromatiques iodés (éq. 2).

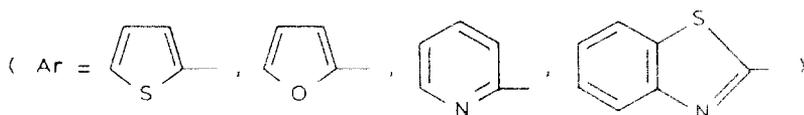
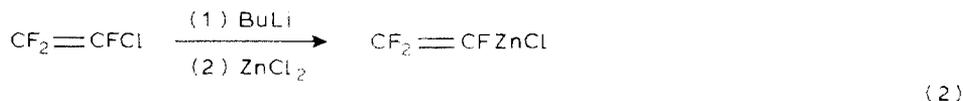


Tableau 1



No.	R	R'I	RR'		Rdt. (%) ^a
1	CF ₂ =CF	I-  -Me	CF ₂ =CF-  -Me	(1)	75
2	CF ₂ =CF	I-  -OMe	CF ₂ =CF-  -OMe	(2)	85
3	CF ₂ =CF	I-  -I	CF ₂ =CF-  -CF=CF ₂	(3)	60
4	CF ₂ =CH	I- 	CF ₂ =CH- 	(4)	70
5	CF ₂ =CH	I-  -Me	CF ₂ =CH-  -Me	(5)	80
6	CF ₂ =CH	I-  -OMe	CF ₂ =CH-  -OMe	(6)	87

^a Les rendements indiqués sont des rendements en produits distillés.

Nous rapportons ici un complément à cette étude, les résultats obtenus étant consignés dans le Tableau 1. La réaction est terminée en deux heures à la température ambiante. Son avantage principal est qu'elle est de loin la plus rapide pour accéder aux motifs fluorostyréniques.

Signalons qu'une publication récente de Burton [4] rapporte la préparation de divers trifluorostyrènes par cette réaction de couplage. La principale différence se situe au niveau de la préparation de l'organozincique: si l'approche de Burton semble plus rapide, il convient cependant de tenir compte du coût du réactif fluoré de départ très favorable au chlorotrifluoroéthylène que nous utilisons.

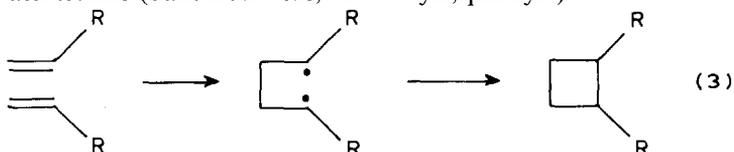
Les styrènes et les diènes ainsi préparés présentent notamment des propriétés de cycloaddition que nous allons développer.

II. Réaction de cycloaddition

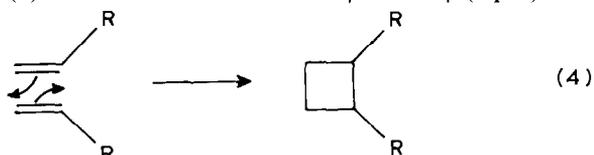
(α) Introduction

Une mise au point de Sharkey parue en 1968 [5] développe le fait que lorsque des alcènes et des diènes fluorés sont mis en réaction, la cycloaddition $|2 + 2|$ se fait, à de rares exceptions près, préférentiellement à la réaction de Diels-Alder. Cette dernière peut cependant être observée, parallèlement à la cycloaddition, avec le cyclopentadiène, qui est un des rares diènes qui réagissent avec les fluoroalcènes suivant le mode $|4 + 2|$. La conformation cisoïde du diène est le facteur le plus souvent invoqué pour expliquer cette réactivité. Depuis cette date, de nombreux résultats ont permis de démontrer la généralité de cette réaction de cyclodimérisation des fluoroalcènes [6-14]. Deux mécanismes principaux sont habituellement proposés:

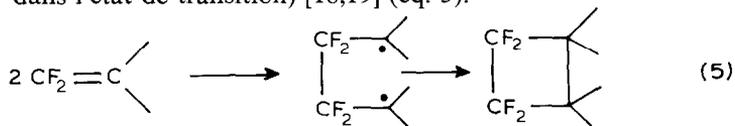
(1) Un mécanisme radicalaire en deux étapes [15-17] (éq. 3), le diradical intermédiaire le plus stable étant le précurseur du produit final. Ce mécanisme est d'autant mieux admis dans les cas où le diradical est bien stabilisé par des groupements attracteurs (dans notre cas, R = vinyle, phényle).



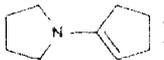
(2) Un mécanisme concerté $|2s + 2a|$ (éq. 4). Un des avantages de la théorie des



perturbations est d'expliquer le rôle du fluor dans cette réaction, aussi bien du point de vue électronique (réduction de la différence d'énergie ($\pi-\pi^*$) entre les orbitales HOMO et LUMO des réactifs) que du point de vue stérique (petite taille de l'atome de fluor qui favorise l'approche des réactifs et minimise les interactions antiliantes dans l'état de transition) [18,19] (éq. 5).



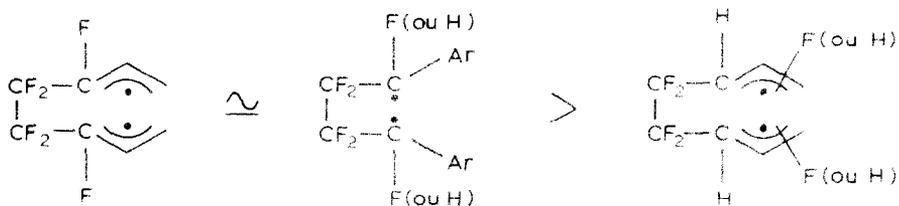
(β) Résultats

Nous avons constaté pour notre part, dans une première approche, qu'en opposant *s*-BuCF=CFCH=CH-Hex(*E,E*) à divers diénophiles porteurs de groupements attracteurs, à priori défavorables (CH₂=CHCOOEt, MeOCOC≡CCOOMe, *s*-BuCF=CFCOMe) ou donneurs (CH₂=CHOEt, ) la réaction [4 + 2] n'avait pas lieu (les produits sont chauffés en tube scellé une dizaine d'heures entre 150 et 200 °C).

Avec un fluorodiène porteur du motif trifluorovinyle ou du motif difluorovinyle terminal, la réaction de cycloaddition [2 + 2], qui n'est pas observée dans les cas précédents, devient unique. Ainsi, les diènes et styrènes fluorés dont nous venons de présenter la préparation ont été chauffés purs en tube scellé ou sous azote. Ils se cyclodimérisent et on obtient les perfluorocyclobutanes disubstitués correspondants avec, en général, de bons rendements (pour **10**, on observe une importante dégradation de la trifluorovinylpyridine). Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, la réactivité diminue très fortement à chaque fois qu'un atome de fluor du substrat est remplacé par un atome d'hydrogène ou de carbone et la présence du groupement CF₂ terminal est pratiquement une exigence structurale pour que la réaction ait lieu.

En ce qui concerne la géométrie des cyclobutanes formés, on observe que les diènes possédant le motif trifluorovinyle (essais 5-7) conduisent à un mélange d'isomères *E/Z* en proportions voisines. Les diènes possédant le motif 1,1-difluoré par contre n'engendrent qu'un seul isomère *E*, que les positions 3 et 4 du diène soient ou non fluorées (essais 10-12).

Les trifluorovinyl- ou difluorovinyl-styrènes (essais 2, 8 et 9) engendrent toujours un mélange des deux isomères. Ce fait pourrait être relié à la stabilité relative des intermédiaires:



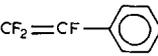
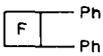
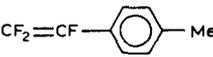
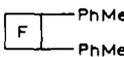
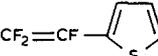
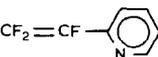
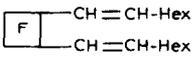
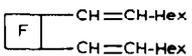
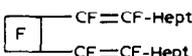
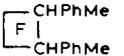
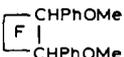
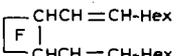
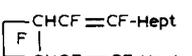
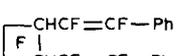
Le rapport *E/Z* varie d'ailleurs peu avec la température. Ainsi, pour la formation de **12**, nous l'avons mesuré pour différentes températures de réaction. *E/Z*: à 20 °C, 1.11; à 50 °C, 1.22; à 100 °C, 1.38; à 150 °C, 1.61.

(γ) Structure des fluorocyclobutanes

Une étude par rayons X des deux isomères de **14** (cf. partie expérimentale) a permis de vérifier que la cyclodimérisation s'effectuait bien "tête-tête". Les structures de **14E** et **14Z** sont ainsi prouvées et l'homogénéité de l'ensemble des déplacements chimiques en RMN ¹⁹F des produits obtenus permet de dire que ceux-ci possèdent les structures indiquées dans le Tableau 2. Un seul essai (essai 10) a conduit à la formation d'un produit supplémentaire différent avec un rendement

Tableau 2

$$2\text{CF}_2=\text{CXR} \xrightarrow{\Delta} \begin{array}{c} \text{CF}_2-\text{CX}-\text{R} \\ | \quad | \\ \text{CF}_2-\text{CX}-\text{R} \end{array} \quad (\text{X} = \text{F}, \text{H})$$

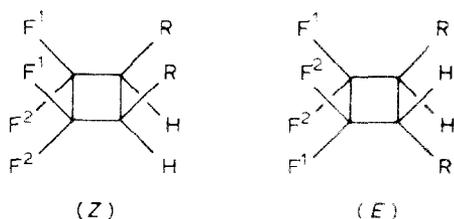
No.	Produit de départ	Cyclobutane ^a	Configuration ^b (E)/(Z)	Rdt. (%)	Conditions opératoires ^c (temps/°C)	
1			(7)	56/44	90 *3 h/90	
2			(8)	53/47	83 *8 h/100	
3			(9)	48/52	91 *1 h/100	
4			(10)	40/60	25 *48 h/80	
5	$\text{CF}_2=\text{CFCH}=\text{CH-Hex}$ (E)		(11)	58/42 54/46	89 70	2 h/100 4 mois/-20
6	$\text{CF}_2=\text{CFCH}=\text{CH-Hex}$ (Z)		(12)	43/57	85	2 h/100
7	$\text{CF}_2=\text{CFCF}=\text{CF-Hept}$ (E)		(13)	54/46	90	24 h/150
8	$\text{CF}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Me}$		(14)	50/50	87	*40 h/180
9	$\text{CF}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OMe}$		(15)	56/44	50	*10 j/140
10	$\text{CF}_2=\text{CHCH}=\text{CH-Hex}$ (E)		(16)	100/0	61	24 h/150
11	$\text{CF}_2=\text{CHCF}=\text{CF-Hept}$ (E)		(17)	97/3	86	24 h/150
12	$\text{CF}_2=\text{CHCF}=\text{CF-Ph}$ (E)		(18)	97/3	85	24 h/150

^a Au cours de la réaction, la stéréochimie des doubles liaisons exocycliques est conservée. ^b Proportions déterminées par RMN ¹⁹F. ^c Certains composés ont été chauffés sous azote (*), d'autres en tube scellé.

de 26%. Mais nous n'avons pu élucider sa structure (même masse que le dimère mais données RMN ^{19}F ne correspondant pas à celles de l'éventuel isomère *Z*).

(1) *Cyclodimérisation des difluorostyrènes 14 et 15 (essais 8 et 9)*. Dans le cas des cyclobutanes formés à partir des styrènes possédant le motif $\text{CF}_2=\text{CH}$, les isomères *E* et *Z* ont été distingués sans ambiguïté par l'étude aux rayons X effectuée sur le composé **14** (cf. partie expérimentale).

En chromatographie sur couche mince, on constate que c'est l'isomère *E* qui migre le plus vite, ce qui peut être interprété par une meilleure absorption de l'isomère présentant un plan de symétrie, par rapport à celui qui présente un axe de symétrie.



Nous observons en outre, en RMN ^{19}F , que des deux atomes de fluor géminés, c'est vraisemblablement F(2) (qui se trouve en face de l'atome d'hydrogène) qui est le plus déblindé (vu l'ensemble des résultats qui suivent).

Tableau 3

Données de résonance magnétique nucléaire (δ en ppm) pour F(1) et F(2) (essais 8 et 9)

		Essai 8	Essai 9
<i>E</i>	F(1)	-69.9	-70.2
<i>E</i>	F(2)	-45.7	-46.1
<i>Z</i>	F(1)	-61.5	-61.6
<i>Z</i>	F(2)	-46.1	-46.1

(2) *Cyclodimérisation des trifluorostyrènes (essais 1, 2, 3, 4)*. Pour identifier les isomères *E* et *Z* des cyclobutanes formés, nous avons retenu les arguments suivants (l'essai 1, dont le résultat a été démontré par Bartlett [7] a été repris à titre de comparaison). En RMN ^{19}F , les deux atomes de fluor géminés F(1) et F(2) donnent un singulet pour un isomère et deux doublets pour l'autre isomère. Le singulet doit correspondre à l'isomère *E*: les deux atomes de fluor géminés de cet isomère "voient" chacun un groupe phényle et deux fluors, alors que dans l'isomère *Z* l'un est *cis* par rapport aux deux groupes phényle, et l'autre *trans*.

Nous avons rassemblé dans le Tableau 4 les déplacements chimiques de F(1) et F(2) pour les deux isomères, la trifluorovinylpyridine se démarquant légèrement

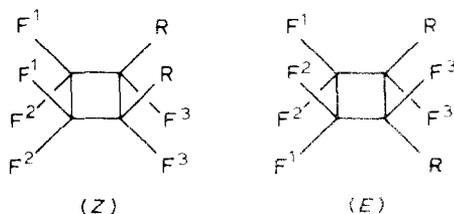


Tableau 4

Données de résonance magnétique nucléaire (δ en ppm) pour F(1) et F(2) (essais 1, 2, 3 et 4)

		Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4
<i>E</i>	F(1) et F(2)	-62.2	-62.0	-62.2	-61.7
<i>Z</i>	F(1)	-65.6	-65.9	-66.6	-64.8
<i>Z</i>	F(2)	-58.7	-58.7	-58.5	-60.0

Tableau 5

Données de résonance magnétique nucléaire (δ en ppm) pour F(1), F(2) et F(3) (essais 5, 6, 7)

Essais		5	6	7
<i>E</i>	F(1)	-67.1	-66.0	-63.8
<i>E</i>	F(2)	-63.7	-61.7	-60.4
<i>E</i>	F(3)	-117.1	-105.6	-103.2
<i>Z</i>	F(1)	-69.8	-68.7	-66.8
<i>Z</i>	F(2)	-61.3	-60.4	-60.4
<i>Z</i>	F(3)	-121.9	-112.6	-114.4

des trois autres dérivés. L'attribution des déplacements chimiques pour F(1) et F(2) a été faite par analogie avec les résultats de Bartlett.

On constate encore ici, en chromatographie sur couche mince, que c'est l'isomère présumé *E* selon la RMN qui migre le plus vite dans les quatre essais.

(3) *Cyclodimérisation des trifluoro-1,1,2 diènes (essais 5, 6, 7)*. La détermination des configurations *E* et *Z* repose ici sur les mêmes arguments qu'en 1 et 2: (a) l'isomère *E* est celui qui migre le plus vite; et (b) l'isomère *E* est celui qui a les valeurs de δ (pour F(1) et F(2)) les plus resserrées, F(2) étant systématiquement plus déblindé que F(1).

Notons, de plus, que, d'une façon générale, le fluor donne un signal toujours à champ plus faible pour l'isomère *E* (Tableau 5) (vérifié également pour les essais 1, 2, 3, 4).

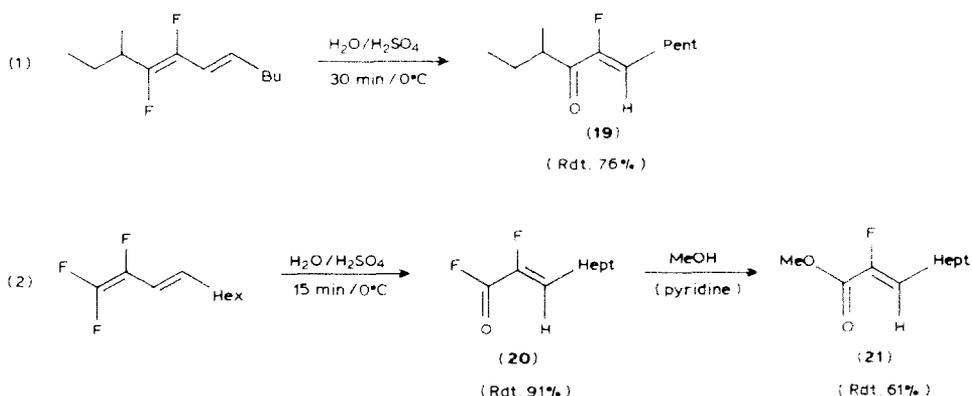
(4) *Cyclodimérisation des difluoro-1,1 diènes (essais 10, 11, 12)*. Les fluorocyclobutanes obtenus ne sont constitués que d'un seul isomère. Nous lui avons attribué la configuration *E* par analogie de déplacements chimiques en RMN ^{19}F avec les isomères *E* des essais 8 et 9.

III. Réactions d'hydratation des fluorodiènes

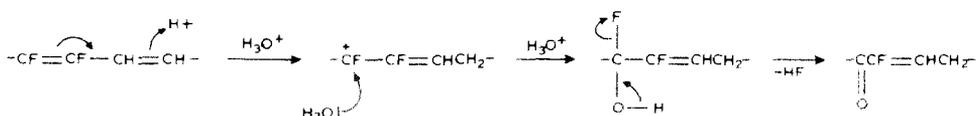
L'hydratation des fluorodiènes en milieu acide sulfurique concentré peut permettre de remplacer certains sites fluorés par des groupements carbonylés. C'est cette opération très facile à mettre en oeuvre que nous avons tenté de réaliser dans les six cas suivants.

Cas 1 et 2

Les diènes étudiés ici ont une double liaison hydrogénée et l'autre di- ou trifluorovinylque. Le schéma ci-dessous traduit les résultats observés:



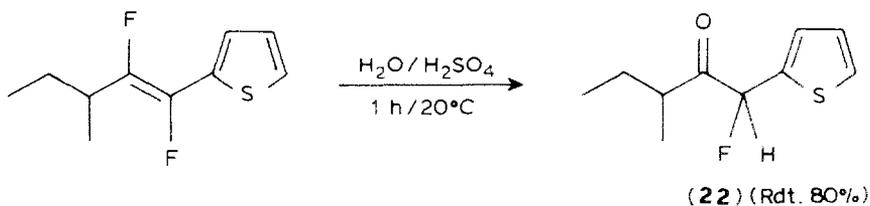
Dans ces deux premiers cas, l'hydratation se fait selon le mécanisme suivant:



Il y a d'abord fixation d'un proton pour donner un carbocation fluoré, puis celui-ci, sous l'action de l'eau, conduit à un intermédiaire instable, qui évolue vers un groupement carbonylé. Nous obtenons ainsi rapidement et avec de bons rendements dans le premier cas, une cétone et, dans le deuxième, un fluorure d'acide, tous deux éthyléniques et α -fluorés. Le fluorure d'acide **20** est un intermédiaire réactionnel important, car il peut mener à des produits carbonylés divers: par exemple l'action du méthanol permet d'obtenir l'ester **21**. Il est à noter aussi que tous ces composés possèdent une double liaison 100% (*Z*). Une autre méthode mise au point également au laboratoire [20] permet cependant de préparer ces produits plus rapidement.

Cas 3

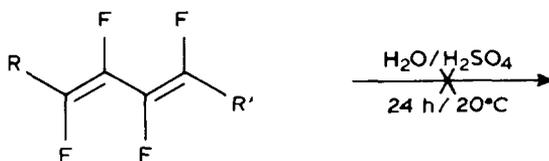
Avec cet exemple, nous avons un réactif ayant une double liaison intégrée à un cycle aromatique:



Le produit formé dans ce cas correspond à une simple addition d'eau sur la double liaison fluorée. Le cycle aromatique ne semble intervenir que pour orienter la réaction. En RMN du fluor, nous observons deux signaux correspondants à deux diastéréoisomères dans le rapport 79/21.

Cas 4, 5, 6

Les trois diènes étudiés ont leurs deux doubles liaisons fluorées:



(**4** : R = F , R' = Hept ;

5 : R = s-Bu , R' = s-Bu ;

6 : R = Ph , R' = t-Bu)

Après 24 h à +20°C, dans de l'acide sulfurique concentré, les diènes sont restés intacts, même un chauffage de quelques heures à +80°C n'a rien donné; il s'est seulement produit un peu de décomposition. En comparant ces trois exemples aux précédents, on en conclut que l'hydratation ne peut se faire que si l'une des deux doubles liaisons du diène est non fluorée. Ceci n'est pas très surprenant si l'on veut bien tenir compte de l'appauvrissement en électrons des sites insaturés, appauvrissement dû au puissant effet inducteur du fluor.

IV. Conclusion

Dans cet article, nous avons présenté une synthèse de fluorostyrènes dont certains non décrits, par couplage au palladium. Ces styrènes et les fluorodiènes, antérieurement décrits, donnent des réactions de cycloaddition $[2 + 2]$. La structure des cyclobutanes disubstitués-1,2 a été prouvée par une étude aux rayons X. Un mécanisme faisant intervenir un intermédiaire radicalaire peut rendre compte de la stéréochimie observée. Enfin, l'hydratation des fluorodiènes n'est permise que s'ils présentent au moins un site d'attaque, sous forme d'un double liaison hydrogénée par exemple.

Partie expérimentale

Les spectres IR ont été enregistrés sur spectrophotomètre Perkin-Elmer 457 (NaCl); les spectres de RMN sur appareil Jeol MH100 (CCl_4 , TMS, δ (ppm), J (Hz)) et Jeol FX90Q (CDCl_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$, δ (ppm), J (Hz)). Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées sur colonne en verre SE30 10% de 2 m, et l'étude aux Rayons X sur un diffractomètre Nonius CAD4. Le chlorotrifluoroéthylène et le difluoro-1,1 éthylène ont été fournis par la firme ATOCHEM.

I. Préparation des styrènes fluorés

A une solution de 0.02 mole de trifluorovinylzinc (ou de difluorovinylzinc) [3] on ajoute successivement, à température ambiante, 6×10^{-4} mole de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ dissous dans 25 cm^3 de THF puis 0.018 mole du dérivé halogéné désiré. On maintient l'agitation pendant deux heures puis le mélange est hydrolysé (H_2SO_4 dilué) et extrait à l'éther. La phase organique est neutralisée par une solution de NaHCO_3 ,

lavée à l'eau salée et séchée sur MgSO_4 . Après évaporation des solvants, on ajoute 100 cm^3 de pentane au brut réactionnel pour faire précipiter les sels de palladium; le mélange est alors filtré sur une courte colonne de gel de silice (solvant: pentane). Le solvant est évaporé et le produit distillé.

Remarques (a) Dans le cas du styrène **4**, les solvants sont éliminés par distillation sous pression normale; (b) les vinyl-2 thiophène et vinyl-2 pyridine sont préparés selon réf. 3; (c) pour obtenir **3**, on couple 3 équivalents de trifluorovinylzinc avec un équivalent de diiodo-1,4 benzène; et (d) spectres RMN: F(1) et F(2) sont géminés et F(1) et F(3) sont en position *trans* l'un de l'autre.

para-Méthyl phényl-2 trifluoro-1,1,2 éthylène (1). Eb. $60^\circ\text{C}/12 \text{ mmHg}$, $n_{\text{D}}^{20} = 1.4741$. Litt. [21]; Eb. $88-89^\circ\text{C}/66 \text{ mmHg}$, $n_{\text{D}}^{20} = 1.4781$. IR: 1760 cm^{-1} . RMN ^1H : 2.4 (s,3H); 6.9-7.7 (m,4H). RMN ^{19}F : F(1): -53.2 (dd), $^3J(\text{F}(1)\text{F}(3))$ 110, $^2J(\text{F}(1)\text{F}(2))$ 74; F(2): -38.4 (dd), $^2J(\text{F}(2)\text{F}(1))$ 74, $^3J(\text{F}(2)\text{F}(3))$ 32; F(3): -113.7 (dd), $^3J(\text{F}(3)\text{F}(1))$ 110, $^3J(\text{F}(3)\text{F}(2))$ 32.

para-Méthoxy phényl-2 trifluoro-1,1,2 éthylène (2). Eb. $89^\circ\text{C}/12 \text{ mmHg}$, $n_{\text{D}}^{20} = 1.4910$. Litt. [21]; Eb. $60-61^\circ\text{C}/6 \text{ mmHg}$, $n_{\text{D}}^{20} = 1.4660$. IR: 1760 cm^{-1} . RMN ^1H : 3.8 (s,3H); 6.95 (d,2H); 7.4 (d,2H). RMN ^{19}F : F(1): -54.8 (dd), $^3J(\text{F}(1)\text{F}(3))$ 110, $^2J(\text{F}(1)\text{F}(2))$ 77; F(2): -39.8 (dd), $^2J(\text{F}(2)\text{F}(1))$ 77, $^3J(\text{F}(2)\text{F}(3))$ 32; F(3): -112.6 (dd), $^3J(\text{F}(3)\text{F}(1))$ 110, $^3J(\text{F}(3)\text{F}(2))$ 32.

Di(trifluorovinyl)-1,4-benzène (3). Eb. $78-79^\circ\text{C}/10 \text{ mmHg}$, $n_{\text{D}}^{20} = 1.4840$. IR: 1750 cm^{-1} . RMN ^1H : 7.6 (s,4H). RMN ^{19}F : F(1): -50.0 (dd), $^3J(\text{F}(1)\text{F}(3))$ 109, $^2J(\text{F}(1)\text{F}(2))$ 69; F(2): -35.15 (dd), $^2J(\text{F}(2)\text{F}(1))$ 69, $^3J(\text{F}(2)\text{F}(3))$ 33; F(3): -114.75 (dd), $^3J(\text{F}(3)\text{F}(1))$ 109, $^3J(\text{F}(3)\text{F}(2))$ 33.

Difluoro-1,1 phényl-2 éthylène (4). Eb. $115^\circ\text{C}/760 \text{ mmHg}$, $n_{\text{D}}^{20} = 1.5010$. Litt. [22]; Eb. $65-66^\circ\text{C}/62 \text{ mmHg}$, $n_{\text{D}}^{20} = 1.4925$. IR: 1730 cm^{-1} . RMN ^1H : 5.2 (dd,1H) $^3J(\text{HF}(1))$ 26, $^3J(\text{HF}(2))$ 4. RMN ^{19}F : F(1): -19.9 (dd), $^2J(\text{F}(1)\text{F}(2))$ 32, $^3J(\text{F}(1)\text{H})$ 26; F(2): -21.8 (dd), $^2J(\text{F}(2)\text{F}(1))$ 32, $^3J(\text{F}(2)\text{H})$ 4.

Difluoro-1,1 para-méthyl phényl-2 éthylène (5). Eb. $60-61^\circ\text{C}/12 \text{ mmHg}$, $n_{\text{D}}^{20} = 1.4945$. IR: 1730 cm^{-1} . RMN ^1H : 2.3 (s,3H), 5.15 (dd,1H), $^3J(\text{HF}(1))$ 26, $^3J(\text{HF}(2))$ 4, 7-7.25 (m,4H). RMN ^{19}F : F(1): -20.6 (dd) $^2J(\text{F}(1)\text{F}(2))$ 34, $^3J(\text{F}(1)\text{H})$ 26; F(2): -22.7 (dd) $^2J(\text{F}(2)\text{F}(1))$ 34, $^3J(\text{F}(2)\text{H})$ 4.

Difluoro-1,1 para-méthoxy phényl-2 éthylène (6). Eb. $90-91^\circ\text{C}/12 \text{ mmHg}$, $n_{\text{D}}^{20} = 1.5090$. Litt. [23]; Eb. $49^\circ\text{C}/1.5 \text{ mmHg}$. IR: 1730 cm^{-1} . RMN ^1H : 3.75 (s,3H), 5.2 (dd,1H), $^3J(\text{HF}(1))$ 26, $^3J(\text{HF}(2))$ 4, 6.85 (d, 2H), 7.25 (d, 2H). RMN ^{19}F : F(1): -22.2 (dd), $^2J(\text{F}(1)\text{F}(2))$ 37, $^3J(\text{F}(1)\text{H})$ 26; F(2): -24.0 (dd), $^2J(\text{F}(2)\text{F}(1))$ 37, $^3J(\text{F}(2)\text{H})$ 5.

II. Préparation des fluorocyclobutanes

Le fluorodiène (ou le fluorostyrène) pur est chauffé en tube scellé ou sous azote (voir Tableau 2). Le brut réactionnel est ensuite purifié par passage sur une courte colonne de silice (solvant: pentane). Les cyclobutanes les plus légers **7**, **9** et **14** sont distillés. Les isomères *E* et *Z* des cyclobutanes **8**, **11** et **14** sont séparés sur plaque préparative Merck (gel de silice 60, solvant: pentane). Les spectres des autres cyclobutanes sont obtenus à partir des produits simplement filtrés sur gel de silice.

Diphényl-1,2 hexafluorocyclobutane (7). Eb. (*E* + *Z*): $83-85^\circ\text{C}/0.1 \text{ mmHg}$, $n_{\text{D}}^{20} = 1.4970$. Litt. [22]; Eb. $120-121^\circ\text{C}/6 \text{ mmHg}$, $n_{\text{D}}^{20} = 1.4973$. IR: 3060 cm^{-1} . RMN ^1H : 7.25-7.8 (m,10H). RMN ^{19}F : (*E*) F(1) et F(2): -62.2 (s), F(3): -97.9 (s); (*Z*) F(1): -65.6 (d), $^2J(\text{F}(1)\text{F}(2))$ 225; F(2): -58.7 (d), $^2J(\text{F}(2)\text{F}(1))$ 225; F(3): -102.3 (s).

Di p-tolyl-1,2 hexafluorocyclobutane (8). n_D^{20} ($E + Z$) = 1.4981. IR: 2920 cm^{-1} . (E) RMN ^1H : 2.4 (s,6H), 7.3 et 7.6 (2d,8H); RMN ^{19}F : F(1) et F(2): -62.0 (s), F(3): -96.2 (s). (Z) RMN ^1H : 2.3 (s,6H), 7.2 (s, 8H). RMN ^{19}F : F(1): -65.6 (d), $^2J(\text{F}(1)\text{F}(2))$ 220; F(2): -58.4 (d), $^2J(\text{F}(2)\text{F}(1))$ 220; F(3): -101.0 (s).

Dithiényl-1,2 hexafluorocyclobutane (9). Eb. ($E + Z$): 97°C/0.1 mmHg, n_D^{20} = 1.5085. IR: 3100 cm^{-1} , RMN ^1H : 6.8-7.7 (m), 6H. RMN ^{19}F : (E) F(1) et F(2)): -62.2 (s), F(3): -89.7 (s); (Z): F(1): -66.6 (d), $^2J(\text{F}(1)\text{F}(2))$ 225; F(2): -58.5 (d), $^2J(\text{F}(2)\text{F}(1))$ 225; F(3): -95.4 (s).

Dipyridyl-1,2 hexafluorocyclobutane (10). n_D^{20} ($E + Z$) 1.5080. IR: 3055, 2920 cm^{-1} . RMN ^1H ($E + Z$): 7.1-9 (m,8H). RMN ^{19}F : (E): F(1) et F(2): -61.7 (s), F(3): -97.0 (s); (Z): F(1): -64.8 (d), $^2J(\text{F}(1)\text{F}(2))$ 220; F(2): -60.0 (d), $^2J(\text{F}(2)\text{F}(1))$ 220; F(3): -109.6 (s).

(Dioceten-1 yl-1(E)-1,2 hexafluorocyclobutane (11). n_D^{20} ($E + Z$) = 1.4252. IR: 1665 cm^{-1} . Spectre de masse: m/e = 384 (pic de base m/e = 192). (E) RMN ^1H : 0.9 (t,6H), 1.4 (m,16H), 2.2 (m,4H), 5.6 (dd,2H), $^3J(\text{HF}(3))$ 22, $^3J(\text{HH})$ 16; 6.2 (dt,2H) $^3J(\text{HH})$ 16. RMN ^{19}F : F(1): -67.1 (dm), $^2J(\text{F}(1)\text{F}(2))$ 220.5; F(2): -63.7 (dm), $^2J(\text{F}(2)\text{F}(1))$ 220.5; F(3): -117.1 (d), $^3J(\text{F}(3)\text{H})$ 22. (Z) RMN ^1H : 0.9 (t,6H), 1.4 (m,16H), 2.2 (m,4H), 5.48 (dd,2H), $^3J(\text{HF}(3))$ 19, $^3J(\text{HH})$ 16; 6.25 (dt,2H), $^3J(\text{HH})$ 16. RMN ^{19}F : F(1): -69.8 (dm), $^2J(\text{F}(1)\text{F}(2))$ 223; F(2): -61.3 (dm), $^2J(\text{F}(2)\text{F}(1))$ 223; F(3): -121.9 (d), $^2J(\text{F}(3)\text{H})$ 18.

(Dioceten-1 yl-1(Z)-1,2 hexafluorocyclobutane (12). n_D^{20} ($E + Z$) = 1.4276. IR: 1645 cm^{-1} . RMN ^1H : 0.9 (t,6H), 1.3 (m,16H), 2.25 (m,4H), 5.5 (m,2H), 6.15 (m,2H). RMN ^{19}F (E): F(1): -66.0 (dm), $^2J(\text{F}(1)\text{F}(2))$ 220; F(2): -61.7 (dm), $^2J(\text{F}(2)\text{F}(1))$ 220; F(3): -105.6 (d), $^3J(\text{F}(3)\text{H})$ 18. (Z) F(1): -68.7 (dm), $^2J(\text{F}(1)\text{F}(2))$ 220; F(2): -60.4 (dm), $^2J(\text{F}(2)\text{F}(1))$ 220; F(3): -112.6 (d), $^3J(\text{F}(3)\text{H})$ 16.

[Bis(difluoro-1,2 nonen 1-yl-1(E))] -1,2 hexafluorocyclobutane (13). n_D^{20} ($E + Z$) = 1.4132. IR: 1720 cm^{-1} . Masse: m/e = 484 (pic de base m/e = 242). RMN ^1H : 0.95 (t,3H), 1.4 (m,10H), 2.5 (dm,2H), $^3J(\text{HF}(5))$ 23. RMN ^{19}F : (E) F(1): -63.8 (d), $^2J(\text{F}(1)\text{F}(2))$ 222; F(2): -60.4 (d), $^2J(\text{F}(2)\text{F}(1))$ 222; F(3): -103.2 (m). (Z) F(1): -66.8 (d), $^2J(\text{F}(1)\text{F}(2))$ 222; F(2): -60.4 (d), $^2J(\text{F}(2)\text{F}(1))$ 222; F(3): -114.4 (t). ($E + Z$) F(4): -72.9 et -76 (2dm), $^3J(\text{F}(4)\text{F}(5))$ 124; F(5): -106.8 (dm), $^3J(\text{F}(5)\text{F}(4))$ 124. Note: F(4) et F(5) sont situés sur la double liaison, F(4) en α de F(3).

Di p-tolyl-3,4 tétrafluoro-1,1,2,2 cyclobutane (14). Eb ($E + Z$) 123°C/0.1 mmHg, F 89°C (E), 98°C (Z). IR: 2920 cm^{-1} . (E) RMN ^1H : 2.35 (s,6H), 4.1 (m,2H), 7.25 (s,8H). RMN ^{19}F : F(1): -69.9 (dm), $^2J(\text{F}(1)\text{F}(2))$ 201; F(2): -45.7 (dm), $^2J(\text{F}(2)\text{F}(1))$ 201. (Z) RMN ^1H : 2.28 (s,6H), 4.35 (m,2H), 7.05 (d,8H). RMN ^{19}F : F(1): -61.5 (dm), $^2J(\text{F}(1)\text{F}(2))$ 198; F(2): -46.1 (dm), $^2J(\text{F}(2)\text{F}(1))$ 198.

Di p-anysyl-3,4 tétrafluoro-1,1,2,2 cyclobutane (15). IR: 2910 cm^{-1} . RMN ^1H : 3.7 et 3.8 (2s,6H), 3.3-4.4 (m,2H), 6.7-7.4 (m,8H). RMN ^{19}F : (E) F(1): -70.2 (dm), $^2J(\text{F}(1)\text{F}(2))$ 193; F(2): -46.1 (dm), $^2J(\text{F}(2)\text{F}(1))$ 193; (Z) F(1): -61.6 (dm), $^2J(\text{F}(1)\text{F}(2))$ 193; F(2): -46.1 (dm), $^2J(\text{F}(2)\text{F}(1))$ 193.

(Dioceten-1 yl-1(E))-3,4 tétrafluoro-1,1,2,2 cyclobutane (16). Le chauffage du diène conduit à 2 produits A et B qui sont séparés parfaitement après 2 migrations sur plaque préparative (solvant pentane). A migre le plus vite et correspond à l'isomère (E) du cyclobutane 16; par contre B n'a pas été identifié. Le rapport A/B est de l'ordre de 70/30.

16 (E). n_D^{20} = 1.4381. IR: 1735, 1665 cm^{-1} . Masse: m/e = 348 (pic de base:

$m/e = 90$). RMN ^1H : 0.9 (t,6H), 1.35 (m,16H), 2.1 (m,4H), 3 (m,2H), 5.3–6 (m,4H). RMN ^{19}F : F(1): -70.4 (dm), $^2J(\text{F}(1)\text{F}(2))$ 204; F(2): -47.6 (dm), $^2J(\text{F}(2)\text{F}(1))$ 204.

Produit B: IR: 1725, 1655 cm^{-1} . Masse: $m/e = 348$ (pic de base: $m/e = 90$). RMN ^1H : 0.9 (t), 1.35 (m), 2.85 (m), 5.5–6.1 (m). RMN ^{19}F : système **AB**: centré à -38.0 ppm (couplage de 275 Hz).

[*Bis*(difluoro-1,2 nonen-1 yl-1(E))]-3,4 tétrafluoro-1,1,2,2 cyclobutane (**17**). $n_D^{20} = 1.4215$. IR: 1735 cm^{-1} . Masse: $m/e = 448$ (pic de base: $m/e = 224$). RMN ^1H : 0.9 (t,6H), 1.4 (m,20H), 2.4 (dm,4H), $^3J(\text{HF}(4))$ 24; 4.1 (m,2H). RMN ^{19}F : F(1): -66.1 (dm), $^2J(\text{F}(1)\text{F}(2))$ 201; F(2): -46.0 (dd), $^2J(\text{F}(2)\text{F}(1))$ 201; F(3): -101.4 (dm), $^3J(\text{F}(3)\text{F}(4))$ 128; F(4): -84.4 (dt), $^3J(\text{F}(4)\text{F}(3))$ 128, $^3J(\text{F}(4)\text{H})$ 24.

Note: F(3) et F(4) sont sur la double liaison, F(3) en α du cycle.

[*Bis*(difluoro-1,2 phényl-2 éthylène-1(E))]-3,4 tétrafluoro-1,1,2,2 cyclobutane (**18**). F 110 °C. IR: 1720 cm^{-1} . RMN ^1H : 4.45 (m,2H), 7–8.2 (m,10H). RMN ^{19}F : F(1): -65.5 (dm), $^2J(\text{F}(1)\text{F}(2))$ 205; F(2): -45.1 (dm), $^2J(\text{F}(2)\text{F}(1))$ 205; F(3): -94.0 (dt), $^3J(\text{F}(3)\text{F}(4))$ 126; F(4): -89.0 (d), $^3J(\text{F}(4)\text{F}(3))$ 126.

Note: F(3) et F(4) sont sur la double liaison, F(3) en α du cycle.

Tableau 6

Données cristallographiques

Composé	$\text{C}_{18}\text{F}_4\text{H}_{16}$ <i>cis</i>	$\text{C}_{18}\text{F}_4\text{H}_{16}$ <i>trans</i>
Groupe d'espace	$P2_1/n$	$P2_1/n$
Paramètres:		
a (Å)	15.808(2)	5.017(2)
b (Å)	6.509(1)	14.990(1)
c (Å)	16.000(3)	20.356(2)
β (°)	112.00(1)	97.97(3)
V (Å ³)	1526.4	1516.2
Z	4	4
Masse molaire	308	308
ρ_{calc} (g cm^{-3})	1.34	1.35
μ (cm ⁻¹)	0.71	0.72
Cristal	plaquettes	aiguilles
Dimensions (mm)	0.1 × 0.4 × 0.4	0.4 × 0.4 × 0.8
Diffractomètre	Nonius CAD4	
Radiation	Mo- K_α (λ 0.71069 Å)	
Monochromateur	graphite	
Domaine angulaire (deg)	$3 < 2\theta < 46^\circ$	$2 < 2\theta < 50$
Vitesse de balayage	variable	
Largeur de balayage (deg)	$0.9 + 0.345 \text{tg}\theta$	$1.5 + 0.345 \text{tg}\theta$
Reflections mesurées	1682	2377
Reflections utilisées	879	1882
Critère	$F > 3\sigma(F)$	$F > 3\sigma(F)$
Affinement	matrice complète	
Nombre de variables	131	202
$\Delta = F_o - F_c $		
$R = \Sigma \Delta / \Sigma F_o $	0.057	0.038
$R_w = (\Sigma w^{1/2} \Delta / \Sigma w^{1/2} F_o)$	0.052	0.032
$R_g = (\Sigma w \Delta ^2 / \Sigma w F_o ^2)^{1/2}$	0.044	0.028
Schema de ponderation	$0.4082/\sigma_2(F)$	$1.0472/\sigma_2(F)$

III. Hydratation des fluorodiènes

Dans un tricol de 100 cm³, à l'air libre sous une hotte ventilée, contenant 30 cm³ d'acide sulfurique concentré ($\approx 95\%$), on introduit 0.02 mole du fluorodiène désiré. Les températures et temps de réaction sont indiqués dans la partie théorique. Le milieu réactionnel est ensuite versé sur de la glace pilée et extrait à l'éther. La phase organique est neutralisée par une solution de NaHCO₃, lavée à l'eau salée puis séchée sur MgSO₄. Après évaporation des solvants, le brut est distillé (sauf le fluorure d'acide).

Fluoro-5 méthyl-3 undécène-5(Z) one-4 (**19**). Eb. 54° C/0.1 mmHg, $n_D^{20} = 1.4430$. IR: 1710, 1690, 1650 cm⁻¹. RMN ¹H: 0.9 (t,6H), 1.05 (d,3H), 1.35 (m,8H), 2.2 (m,2H), 2.9 (m,1H), 6.05 (dt,1H), ³J(HF) 34. RMN ¹⁹F: F: -67.7 (d), ³J(FH) 34.

(Méthyl-3 fluoro-1- oxo-2 pentyl)-2 thiophène (**22**). Eb. 75° C/0.1 mmHg, $n_D^{20} = 1.5240$. IR: 1660 cm⁻¹. 2 diastéréoisomères **a** et **b** (a/b 79/21). RMN ¹H: 0.93 (t,3H), 1.04 (d,3H), 1.5 (m,2H), 2.15 (dm,1H), (**a**): 5.1 (dd) et ²J(HF) 49, ³J(HH) 5; (**b**): 5.28 (d, 1H), ²J(HF) 49, ³J(HH) 3, 7.25 (t,1H), 7.8 (d,1H), 8.05 (d,1H). RMN

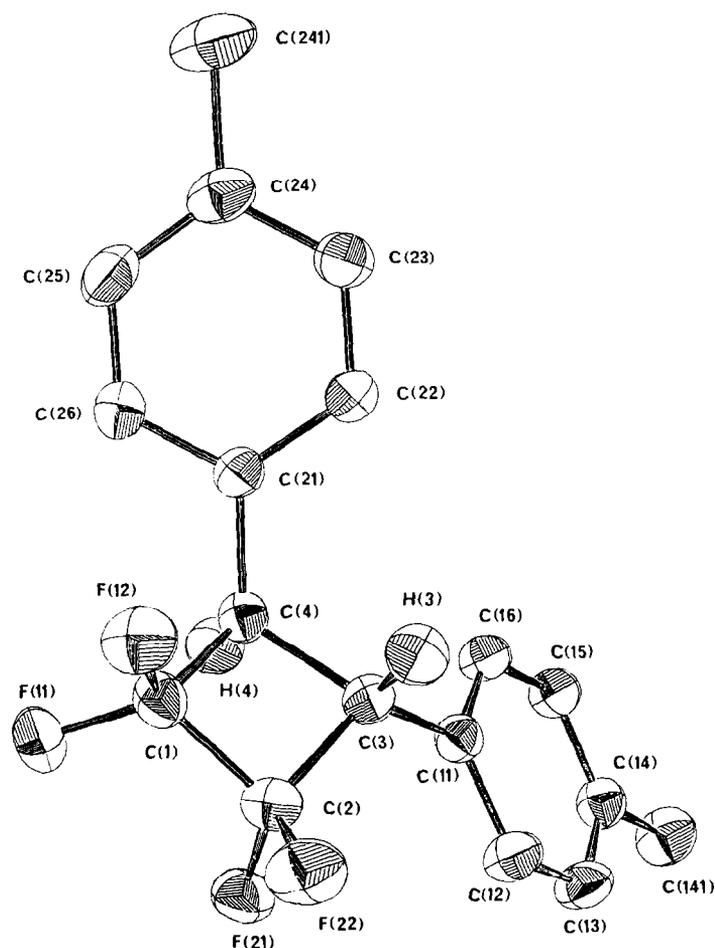


Fig. 1. Di-*p*-tolyl-3,4 tétrafluoro-1,1,2,2 cyclobutane (**14E**).

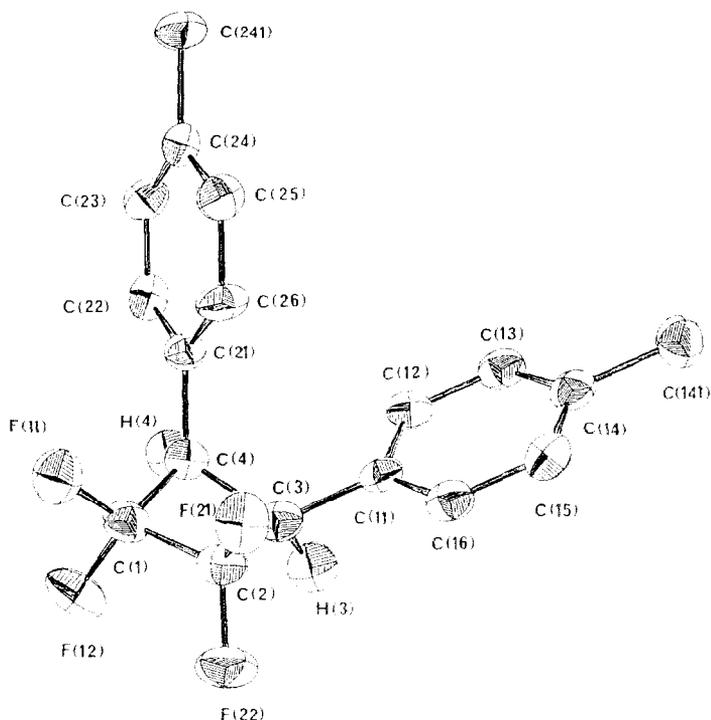


Fig. 2. Di *p*-tolyl-3,4 tétrafluoro-1,1,2,2 cyclobutane (**14Z**).

^{19}F : F de (a): -129.6 (dd), $^2J(\text{FH})$ 49, $^3J(\text{FH})$ 23; F de (b): -136.65 (dd), $^2J(\text{FH})$ 50, $^3J(\text{FH})$ 29.

Fluorure de fluoro-2 décène-2(Z) oyle (20). IR: 1830, 1670 cm^{-1} . RMN ^1H : 0.9 (t,3H), 1.45 (m,10H), 2.35 (m,2H), 6.45 (dt,1H), $^3J(\text{HF}(1))$ 31. RMN ^{19}F : F(1): -68.0 (dd), $^3J(\text{F}(1)\text{H})$ 32, $^3J(\text{F}(1)\text{F}(2))$ 23; F(2): $+74.5$ (d), $^3J(\text{F}(2)\text{F}(1))$ 23.

Note: F(1) est sur la double liaison.

Fluoro-2 décène-2(Z) oate de méthyle (21). Dans un erlenmeyer, sur agitateur mécanique, contenant 0.02 mole de méthanol et 0.02 mole de pyridine, on introduit 0.01 mole du fluorure d'acide. Après 1 h à température ambiante, le milieu réactionnel est versé sur de la glace pilée et extrait à l'éther. La phase organique est lavée par une solution de NaHCO_3 , puis de NaCl et séchée sur MgSO_4 . Après évaporation des solvants le brut est distillé.

Eb. $78^\circ\text{C}/0.05$ mmHg, $n_D^{20} = 1.4395$. IR: 1740, 1675 cm^{-1} . RMN ^1H : 0.85 (t,3H), 1.3 (m,10H), 2.25 (m,2H), 3.8 (s,3H), 6.15 (dt,1H), $^3J(\text{HF})$ 33, $^3J(\text{HH})$ 7.5; RMN ^{19}F : F: -68.1 (d), $^3J(\text{FH})$ 33.

Diffraction des rayons X

Pour chacun des deux composés, le groupe d'espace a été déterminé à partir de cliché de précession et de Laue. Les mesures des intensités ont été réalisées sur un diffractomètre Nonius CAD4; les paramètres de maille et la matrice d'orientation ont été affinés à partir de 25 réflexions ($14^\circ < \theta < 16^\circ$). Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont rassemblées dans le Tableau 6. Les intensités de référence mesurées toutes les heures ne révèlent aucune variation

Tableau 7

Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope. $B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j B_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \bar{a}_j$ (Les écarts type, entre parenthèses, portent sur le dernier chiffre significatif)

Atome	x/a	y/b	z/c	B_{eq}	B_{iso}
<i>Composé cis</i>					
C(1)	0.1741(5)	0.308(1)	0.3431(4)	4.9(3)	
F(11)	0.1805(3)	0.2101(8)	0.2720(3)	6.7(2)	
F(12)	0.2613(3)	0.3463(9)	0.4006(3)	8.0(2)	
C(2)	0.1203(6)	0.202(1)	0.3909(5)	5.2(3)	
F(21)	0.0635(3)	0.0577(7)	0.3374(3)	6.3(2)	
F(22)	0.1675(3)	0.1064(8)	0.4693(3)	8.0(2)	
C(3)	0.0745(5)	0.404(1)	0.3960(4)	4.6(2)	
C(4)	0.1129(5)	0.497(1)	0.3265(4)	4.7(2)	
C(11)	-0.0251(4)	0.417(1)	0.3823(4)		4.0(1)
C(12)	-0.0714(4)	0.600(1)	0.3537(4)		4.7(2)
C(13)	-0.1615(5)	0.618(1)	0.3437(5)		5.2(2)
C(14)	-0.2084(4)	0.458(1)	0.3597(4)		4.4(1)
C(15)	-0.1620(5)	0.274(1)	0.3877(4)		5.0(2)
C(16)	-0.0719(4)	0.257(1)	0.3996(4)		4.7(2)
C(141)	-0.3086(5)	0.477(1)	0.3460(5)		6.4(2)
C(21)	0.0505(4)	0.541(1)	0.2306(4)		4.1(1)
C(22)	0.0602(4)	0.718(1)	0.1884(5)		4.6(1)
C(23)	0.0033(5)	0.758(1)	0.1007(5)		5.3(2)
C(24)	-0.0655(4)	0.632(1)	0.0530(4)		4.4(1)
C(25)	-0.0759(5)	0.451(1)	0.0944(5)		4.9(2)
C(26)	-0.0187(4)	0.405(1)	0.1826(5)		4.7(2)
C(241)	-0.1299(5)	0.681(1)	-0.0430(5)		6.3(2)
H(3)	0.104(4)	0.47(1)	0.449(4)		6.4(5)
H(4)	0.149(4)	0.62(1)	0.350(4)		6.4(5)
<i>Composé trans</i>					
C(1)	0.7023(4)	0.1166(1)	0.6637(1)	4.38(5)	
F(11)	0.5250(3)	0.15848(8)	0.61792(6)	6.36(4)	
F(12)	0.9501(3)	0.13233(8)	0.64689(6)	5.79(4)	
C(2)	0.6916(4)	0.1386(1)	0.7361(1)	4.27(6)	
F(21)	0.4431(3)	0.16883(8)	0.74405(6)	5.57(4)	
F(22)	0.8685(3)	0.19855(8)	0.76576(7)	6.21(4)	
C(3)	0.7368(4)	0.0403(1)	0.75378(8)	3.55(5)	
C(4)	0.6530(4)	0.0186(1)	0.67814(8)	3.64(5)	
C(11)	0.5845(4)	-0.0009(1)	0.80509(9)	3.64(5)	
C(12)	0.5250(5)	0.0471(1)	0.85892(9)	4.79(6)	
C(13)	0.3780(5)	0.0089(1)	0.90462(9)	5.05(6)	
C(14)	0.2886(4)	-0.0782(1)	0.89836(9)	4.35(5)	
C(15)	0.3570(5)	-0.1270(1)	0.84577(9)	4.45(6)	
C(16)	0.5021(4)	-0.0891(1)	0.79983(9)	4.20(5)	
C(141)	0.1168(5)	-0.1179(2)	0.9464(1)	5.96(7)	
C(21)	0.8004(4)	-0.0496(1)	0.64270(8)	3.58(5)	
C(22)	0.9638(5)	-0.1135(1)	0.67491(9)	4.37(5)	
C(23)	1.1016(5)	-0.1733(1)	0.6403(1)	4.91(6)	
C(24)	1.0794(5)	-0.1707(1)	0.5720(1)	4.85(6)	
C(25)	0.9144(6)	-0.1076(2)	0.53958(9)	5.00(7)	
C(26)	0.7750(6)	-0.0481(1)	0.5740(1)	5.49(6)	
C(241)	1.2385(7)	-0.2350(2)	0.5352(1)	7.29(9)	
H(3)	0.922(3)	0.032(1)	0.7659(8)		5.2(1)
H(4)	0.459(3)	0.010(1)	0.6703(9)		5.2(1)

significative. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, mais pas de l'absorption. Les structures ont été résolues à l'aide du programme SHELX 76 [24] sur Gould Concept 32/87. Les facteurs de diffusion atomique proviennent des tables internationales [25].

Les structures ont été résolues par les méthodes directes. Une solution conduisant, dans chaque cas, à la localisation des atomes de carbone et de fluor. Pour les deux composés, les atomes d'hydrogène ont été localisés sur des séries de Fourier

Tableau 8

Distances interatomiques (Å), angles de valence ($^{\circ}$) (Les écarts type, entre parenthèses, portent sur le dernier chiffre significatif)

Composé <i>cis</i>		Composé <i>trans</i>	
C(1)–C(2)	1.51(1)	C(1)–C(2)	1.519(3)
C(1)–C(4)	1.53(1)	C(1)–C(4)	1.525(3)
C(1)–F(11)	1.34(1)	C(1)–F(11)	1.351(2)
C(1)–F(12)	1.363(7)	C(1)–F(12)	1.355(3)
C(2)–C(3)	1.52(1)	C(2)–C(3)	1.527(3)
C(2)–F(21)	1.357(9)	C(2)–F(21)	1.357(3)
C(2)–F(22)	1.347(8)	C(2)–F(22)	1.346(2)
C(3)–C(4)	1.57(1)	C(3)–C(4)	1.573(2)
C(3)–C(11)	1.51(1)	C(3)–C(11)	1.509(3)
C(3)–H(3)	0.91(6)	C(3)–H(3)	0.94(1)
C(4)–C(21)	1.508(8)	C(4)–C(21)	1.504(3)
C(4)–H(4)	0.97(6)	C(4)–H(4)	0.97(1)
C(2)–C(1)–C(4)	90.9(6)	C(2)–C(1)–C(4)	89.7(1)
C(2)–C(1)–F(11)	116.9(7)	C(2)–C(1)–F(11)	117.4(2)
C(2)–C(1)–F(12)	111.3(6)	C(2)–C(1)–F(12)	111.4(2)
C(4)–C(1)–F(11)	118.6(5)	C(4)–C(1)–F(11)	118.1(2)
C(4)–C(1)–F(12)	112.4(6)	C(4)–C(1)–F(12)	113.3(2)
F(11)–C(1)–F(12)	106.3(6)	F(11)–C(1)–F(12)	106.5(2)
C(1)–C(2)–C(3)	90.1(6)	C(1)–C(2)–C(3)	89.7(1)
C(1)–C(2)–F(21)	111.2(7)	C(1)–C(2)–F(21)	110.2(2)
C(1)–C(2)–F(22)	117.5(7)	C(1)–C(2)–F(22)	118 (2)
C(3)–C(2)–F(21)	114.6(6)	C(3)–C(2)–F(21)	113.8(2)
C(3)–C(2)–F(22)	117.3(7)	C(3)–C(2)–F(22)	118.2(2)
F(21)–C(2)–F(22)	105.9(6)	F(21)–C(2)–F(22)	106.5(2)
C(2)–C(3)–C(4)	88.8(6)	C(2)–C(3)–C(4)	87.6(1)
C(2)–C(3)–C(11)	122.3(6)	C(2)–C(3)–C(11)	119.0(2)
C(2)–C(3)–H(3)	113 (4)	C(2)–C(3)–H(3)	108 (1)
C(4)–C(3)–C(11)	122.2(5)	C(4)–C(3)–C(11)	120.0(2)
C(4)–C(3)–H(3)	105 (4)	C(4)–C(3)–H(3)	111 (1)
C(11)–C(3)–H(3)	104 (4)	C(11)–C(3)–H(3)	110 (1)
C(1)–C(4)–C(3)	87.2(6)	C(1)–C(4)–C(3)	87.8(1)
C(1)–C(4)–C(21)	117.3(6)	C(1)–C(4)–C(21)	117.3(2)
C(1)–C(4)–H(4)	111 (3)	C(1)–C(4)–H(4)	107 (1)
C(3)–C(4)–C(21)	120.8(6)	C(3)–C(4)–C(21)	121.8(1)
C(3)–C(4)–H(4)	112 (4)	C(3)–C(4)–H(4)	108 (1)
C(21)–C(4)–H(4)	108 (3)	C(21)–C(4)–H(4)	112 (1)

différence; leurs positions atomiques ont été affinées séparément des autres variables en utilisant deux facteurs de température différents: un pour les atomes d'hydrogène des groupes méthyle, un pour l'ensemble des autres atomes d'hydrogène.

Compte tenu du faible nombre de données utilisables dans le cas du composé *cis*, les atomes de carbone des cycles benzéniques ont été affinés avec des facteurs de

Tableau 9

Equations des plans moyens $\delta = ax + by + cz + d$, x , y et z , sont les coordonnées en Å dans un système d'axes parallèles à a , b et c^*

	Composé <i>cis</i>		Composé <i>trans</i>	
Plan 1	a	0.45616	a	0.99923
C(1)C(2)C(3)C(4)	b	0.34592	b	-0.03280
	c	0.81991	c	0.02145
	d	-5.09577	d	-1.75969
	$\Sigma \delta ^2$	0.0296	$\Sigma \delta ^2$	0.0544
	C(1)	0.088(7)	C(1)	0.119(2)
	C(2)	-0.088(8)	C(2)	-0.119(2)
	C(3)	0.084(7)	C(3)	0.114(2)
	C(4)	0.084(7)	C(4)	-0.115(2)
	F(11)	-0.757(5)	F(11)	-0.681(2)
	F(12)	1.345(5)	F(12)	1.393(1)
	F(21)	-1.327(5)	F(21)	-1.398(1)
	F(22)	0.777(5)	F(22)	0.668(2)
	C(11)	-0.732(6)	C(11)	-0.751(2)
	C(21)	-1.340(6)	C(21)	0.743(2)
	H(3)	0.94(6)	H(3)	1.02(2)
	H(4)	0.67(6)	H(4)	-1.06(2)
Plan 2	a	0.30617	a	0.96736
C(1)C(2)C(4)	b	0.38899	b	-0.14914
	c	0.86888	c	0.20487
	d	-5.41446	d	-4.07688
	$\Sigma \delta ^2$	0.000	$\Sigma \delta ^2$	0.000
	C(1)	0.000(7)	C(1)	0.000(2)
	C(2)	0.000(8)	C(2)	0.000(2)
	C(3)	0.346(6)	C(3)	0.464(2)
	C(4)	0.000(7)	C(4)	0.000(2)
Plan 3	a	0.58638	a	-0.98509
C(2)C(3)C(4)	b	0.29314	b	-0.08197
	c	0.75513	c	0.15128
	d	-4.50505	d	-0.70347
	$\Sigma \delta ^2$	0.000	$\Sigma \delta ^2$	0.000
	C(1)	0.333(7)	C(1)	-0.448(2)
	C(2)	0.000(8)	C(2)	0.000(2)
	C(3)	0.000(7)	C(3)	0.000(2)
	C(4)	0.000(7)	C(4)	0.000(2)
Angles entre plans				
	2	3	2	3
1	9.4	8.9	12.6	11.9
2		18.3		24.5

température isotropes. Pour les deux composés en fin d'affinement, les rapports des variations des paramètres à leurs écarts types sont tous inférieurs à 0.1. Les coordonnées atomiques, les valeurs des facteurs d'agitation thermique isotropes ou équivalents sont rassemblés dans le Tableau 7. Le Tableau 8 regroupe les distances et les angles les plus importants. Le Tableau 9 donne les équations des plans moyen des fragments cyclobutane. Les coordonnées atomiques des atomes d'hydrogène, les distances et les angles dans les cycles benzéniques ainsi que les valeurs des facteurs d'agitation thermique anisotropes sont jointes au matériel supplémentaire [26].

Les Figures 1 et 2 montrent la numérotation des atomes et les géométries *cis* ou *trans* des deux composés. Le composé *cis* cristallise sous forme de plaquettes, le composé *trans* cristallisant en aiguilles.

Remerciements

Nous remercions le C.N.R.S. pour son aide financière (U.A. 473) et la firme ATOCHEM pour la fourniture de chlorotrifluoroéthylène et de difluoroéthylène.

Bibliographie

- 1 F. Tellier, R. Sauvêtre et J.F. Normant, *J. Organomet. Chem.*, 292 (1985) 19.
- 2 F. Tellier, R. Sauvêtre et J.F. Normant, *J. Organomet. Chem.*, 303 (1986) 309.
- 3 J.P. Gillet, R. Sauvêtre et J.F. Normant, *Tetrahedron Lett.*, 26 (1985) 3999; *Synthesis*, 7 (1986) 538.
- 4 P.L. Heinze et D.J. Burton, *J. Fluorine Chem.*, 31 (1986) 115.
- 5 W.H. Sharkey dans P. Tarrant (Ed.), *Fluorine Chemistry Reviews*, vol. 2, Marcel Dekker, New York, 1968.
- 6 L.E. Walker et P.D. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 150.
- 7 P.D. Bartlett et G.M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 7923.
- 8 D.J. Burton, Y. Inouye et J.A. Headley, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 3980.
- 9 X. Jiang, C. Wu et Z. Wu, *Acta Chim. Sinica*, 2 (1983) 197.
- 10 W.R. Dolbier et C.R. Burkholder, *J. Org. Chem.*, 49 (1984) 2381.
- 11 D.C. England, F.J. Weigert et J.C. Calabrese, *J. Org. Chem.*, 49 (1984) 4816.
- 12 W.R. Dolbier, C.R. Burkholder, G.E. Wicks, G.J. Palenik et M. Gawron, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 7183.
- 13 X. Jiang, G. Ji et C. Yu, *Acta Chim. Sinica*, 4 (1985) 369.
- 14 W.R. Dolbier, M. Seabury, D. Daly et B.E. Smart, *J. Org. Chem.*, 51 (1986) 974.
- 15 L.K. Montgomery, K. Schueller et P.D. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 622 et 628.
- 16 N.D. Epiotis, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 5624.
- 17 W.R. Dolbier et G.E. Wicks, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 3626.
- 18 N.D. Epiotis, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 1924 et 1935.
- 19 D.W. Roberts, *Tetrahedron*, 41 (1985) 5542.
- 20 C. Chuit, R. Sauvêtre, D. Masure, M. Baudry, J. Normant et J. Villieras, *J. Chem. Res. (S)*, (1977) 104.
- 21 T. Ishihara, M. Yamana et T. Ando, *Tetrahedron Lett.*, 24 (1983) 5657.
- 22 M. Prober, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 968.
- 23 S.A. Fuqua, W.G. Duncan, R.M. Silverstein, *Tetrahedron Letters*, 23 (1964) 1461.
- 24 G.M. Sheldrick, *System of Crystallographic Computer Programs*, University of Cambridge, 1976.
- 25 *International tables for X-Ray Crystallography*, Kynoch Press Birmingham, 1974, vol. IV.
- 26 Les coordonnées atomiques pour les structures ont été déposées au Centre de données crystallographiques de Cambridge et peuvent être obtenues sur demande au Dr. Olga Kennard, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (U.K.)