

## SYNTHESE STEREOSPECIFIQUE DE DIENES FLUORES \*

FRÉDÉRIQUE TELLIER, RAYMOND SAUVÈTRE \* et JEAN-F. NORMANT

*Laboratoire de Chimie des Organo-Éléments, Université P.&M. Curie, 4 place Jussieu 75230 Paris Cédex 05 (France)*

(Reçu le 15 octobre 1984)

### Summary

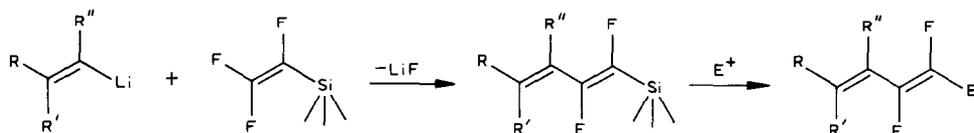
Stereoselectively fluorinated conjugated dienes have been prepared by palladium catalysed cross coupling reactions.

### Résumé

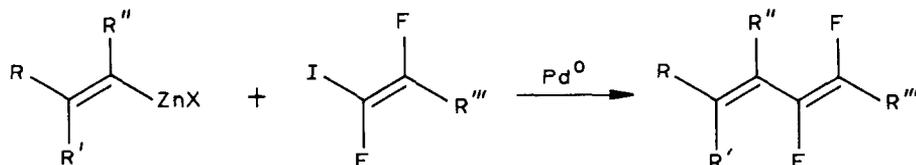
Nous décrivons la préparation de diènes fluorés par réaction de couplage entre deux entités vinyliques en présence de Palladium.

L'objectif de cette étude était de préparer des diènes conjugués sélectivement fluorés et possédant une géométrie parfaitement déterminée. Nous avons utilisé successivement deux méthodes:

(1) Réaction d'addition-élimination d'un organo-lithien vinylique sur le trifluoro-vinylsilane, puis réaction du vinylsilane obtenu avec un électrophile:



(2) Réaction de couplage entre deux entités vinyliques (dont l'une ou l'autre au moins sera fluorée) avec catalyse au palladium ou au nickel:



\* Dedicated to Professor Oleg Reutov on the occasion of his 65th birthday.

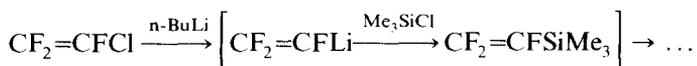
## I. Synthèse des diènes fluorés par réaction d'addition-élimination

### Introduction

La réaction d'addition-élimination d'alkyllithiens variés sur le trifluorovinylsilane a permis de préparer des vinylsilanes difluorés-1,2 dans lesquels les deux atomes de fluor sont spécifiquement en *trans* [1,2]. Nous avons repris ce schéma pour notre préparation de diènes, en étudiant la réactivité des organolithiens vinyliques.

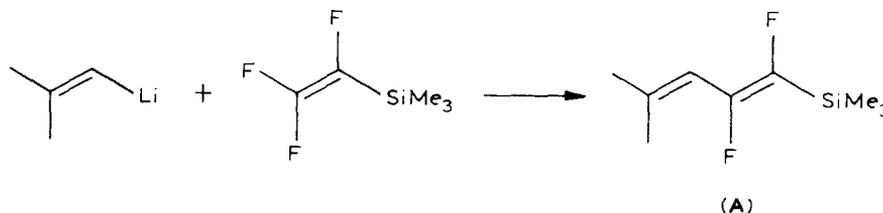
Ceux-ci sont obtenus par échange halogène-lithium, avec conservation de la stéréochimie, à partir de dérivés vinyliques iodés [3] ou bromés [4] qui ont l'avantage de pouvoir être préparés sélectivement purs:

- (a) les iodo- et bromo-vinyliques  $\beta$ -monosubstitués *E* à partir des vinylalanes [5]
- (b) les iodovinyls  $\beta$ -monosubstitués *Z* et  $\beta$ -disubstitués à partir des vinylcuprates [6,7]. Le trifluorovinylsilane est préparé à partir du chlorotrifluoroéthylène [2].



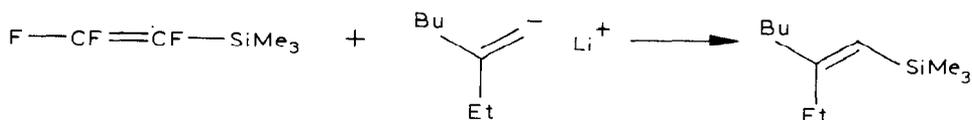
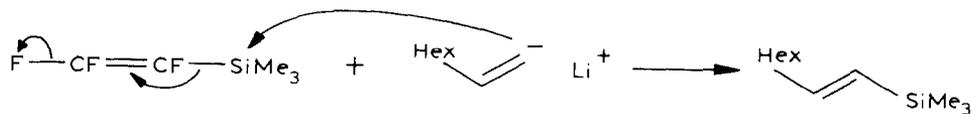
### Résultats

La préparation du difluoro-1,2 méthyl-4 triméthylsilyl-1 pentadiène-1*Z*,3 avec 72% de rendement [2] laissait entrevoir d'intéressantes possibilités de synthèses de diènes fluorés.



Par la même méthode, nous avons tenté les deux essais suivants:

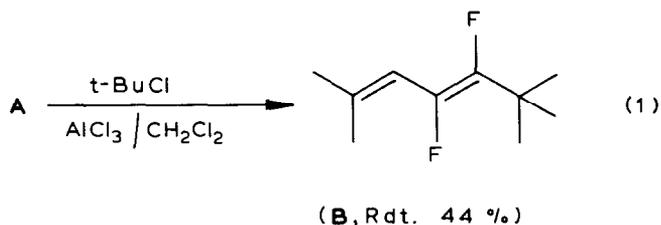
Condensation de l'octényllithium *E* et de l'éthyl-2 lithio-1-hexène-1*E* sur  $\text{CF}_2=\text{CFSiMe}_3$ . Ces essais n'ont pas permis d'obtenir les diènes attendus. On observe au contraire la formation de triméthylsilyl-1 octène-1 ou d'éthyl-2 triméthylsilyl-1 hexène-1. On peut expliquer ce résultat en admettant une attaque de l'organolithien sur l'atome de silicium du trifluorovinylsilane.



Pour tenter d'obtenir le résultat recherché, nous avons modifié les conditions expérimentales: utilisation de *n*-butyllithium préparé dans l'éther (donc en présence de sels, contrairement au *n*-butyllithium préparé dans l'hexane); préparation de l'octényllithium *E* par échange entre l'iodo-1 octène-1 et le *t*-butyllithium (on évite ainsi la formation d'iodure de butyle parasite); réaction de l'organolithien vinylique sur  $\text{CF}_2=\text{CFSiMe}_2\text{Ph}$  qui présente un atome de silicium beaucoup plus encombré et donc moins susceptible d'être attaqué.

Tous ces essais ne nous ont pas permis d'accéder aux diènes désirés, le bilan des réactions se résumant à la formation des vinylsilanes indiqués plus haut.

Notons qu'à partir de **A** il est possible de préparer le difluoro-3,4 triméthyl-2,2,6 heptadiène-3*E*,5 par une méthode que nous avons mise au point [2] selon l'équation 1:



Une telle alkylation se fait avec rétention de configuration et on obtient le seul isomère (*E*).

### Conclusion

Les tentatives que nous venons de décrire s'étant avérées infructueuses, mis à part le cas du méthyl-2 propényllithium, nous avons été contraints d'envisager une autre voie d'accès aux diènes fluorés. Nous avons alors imaginé d'appliquer ici la réaction de couplage de deux entités vinyliques en présence d'un catalyseur. Ayant mis au point une bonne méthode de préparation de telles entités vinyliques fluorées [2], nous avons pu effectivement exploiter cette idée que nous allons décrire.

## II. Synthèse des diènes fluorés par réaction de couplage

### Introduction

La réaction de couplage que nous avons étudiée est réalisée avec catalyse au palladium zérovalent. Le catalyseur utilisé,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , a été préparé selon la méthode de Varshavskii [8]. En général, le couplage peut se faire entre deux carbones *sp* ou *sp*<sup>2</sup>, une entité étant un organométallique et l'autre portant un halogène. Negishi [9] a montré que les organozinciques étaient particulièrement aptes à une telle réaction. L'avantage de ce type de réaction est que dans le diène formé, les restes vinyliques ont gardé leur géométrie de départ.

Dans notre cas, voulant synthétiser des diènes fluorés, nous couplons deux entités vinyliques dont l'une ou l'autre ou les deux seront fluorées.

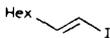
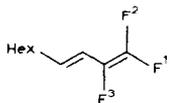
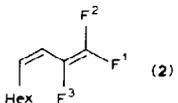
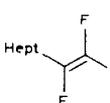
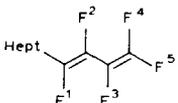
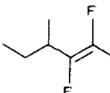
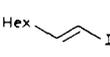
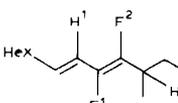
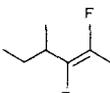
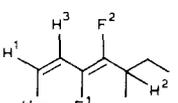
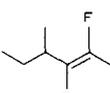
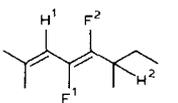
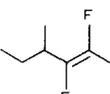
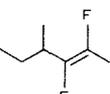
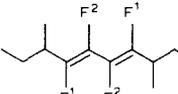
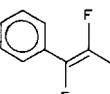
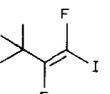
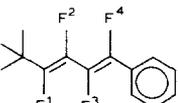
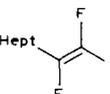
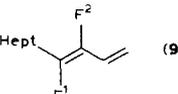
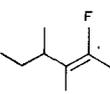
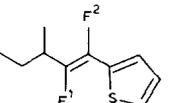
Tous les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 1.

### Entités vinyliques mises en jeu

Nous nous sommes limités dans notre travail aux réactions de couplage entre les

TABLEAU 1

$$RZnCl + R'X \xrightarrow{Pd^0} RR' + ZnClX$$

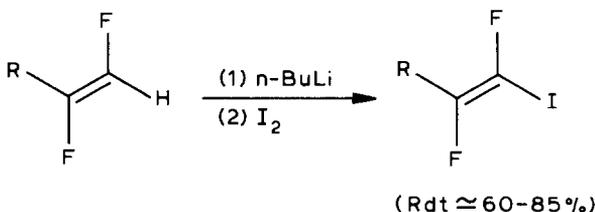
No.	R	R'X	RR'	Rdt. (%)	Conditions opératoires
1	$CF_2=CF$	Hex 	Hex  (1)	53	1 h / 20°C
2	$CF_2=CF$	Hex 	Hex  (2)	52	1 h / 20°C
3	$CF_2=CF$	Hept 	Hept  (3)	81	24 h / 20°C
4		Hex 	Hex  (4)	80	15 min / 20°C
5		Hex 	Hex  (5)	84	1 h / 20°C
6			 (6)	63	1 h / 20°C
7			 (7)	78	36 h / 20°C
8			 (8)	71	24 h / 20°C
9	Hept 		Hept  (9)	61	12 h / 20°C
10			 (10)	57	12 h / 20°C

\* Deux équivalents.

organo-zinciques vinyliques et les dérivés vinyliques iodés et bromés: (1) les halogénovinyliques utilisés sont de deux sortes:

(a) Dérivés non fluorés (cas 1, 2, 4, 5, 6, 9)  $\text{CH}_2=\text{CHBr}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}=\text{CHI}$  (*E* et *Z*),  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHX}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ), soient: un dérivé vinylique non substitué, deux dérivés mono-substitués et un dérivé bisubstitué.

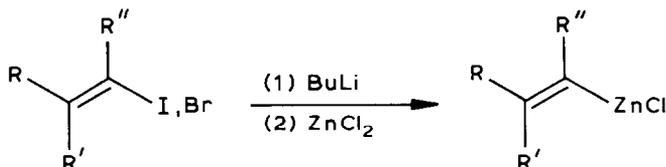
(b) Dérivés fluorés (cas 3, 7, 8, 10) Ceux-ci sont préparés par la méthode mise au point au laboratoire [2].



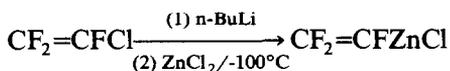
(R = n-Hept, s-Bu, t-Bu)

(2) Les organozinciques vinyliques sont également de deux types: Dans tous les cas, les organozinciques sont obtenus par action du chlorure de zinc dissous dans le THF sur l'organolithien correspondant à la température de stabilité de ce dernier. Les zinciques une fois formés sont stables à température ambiante.

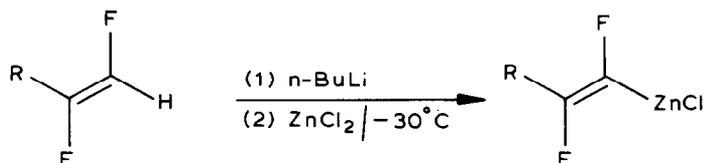
(a) Organozinciques non fluorés (cas 10). Nous verrons aussi dans le paragraphe suivant que les cas 4, 6 et 9 peuvent être réalisés en inversant les entités. Les organozinciques sont alors préparés à partir des halogénovinyliques correspondants:



(b) Organozinciques fluorés, trifluorovinylzinc [10] (cas 1, 2, 3), obtenu par transmétallation:

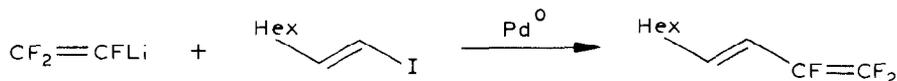


difluorovinylzinc [10] (cas 4-9) obtenus à partir des difluoro-1,2 alcènes-1 Z [2]



### Résultats

(1) Un essai préliminaire a été tenté avec le trifluorovinylolithium en l'absence de sels de zinc. Celui-ci n'étant stable qu'en dessous de  $-80^\circ\text{C}$ , on opère à  $-100^\circ\text{C}$ . L'halogénovinylique est ici l'iodo-1 octène-1 *E*.



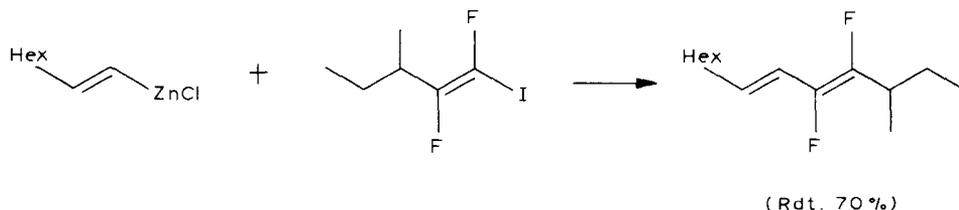
La réaction a été suivie en chromatographie. Pendant 15 min environ il y a augmentation de la proportion du diène désiré. Puis celui-ci disparaît progressivement en trois heures. Nous pensons que le trifluorovinylolithium restant réagit sur le diène formé par addition-éliminations successives pour donner des polymères.

(2) Tous les diènes décrits dans le Tableau 1 ont la géométrie indiquée avec une pureté  $\geq 99\%$ .

(3) Une tentative de couplage (cas 4) faite en présence de catalyseur au nickel  $[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$  a conduit à une très forte proportion de produit symétrique 7. Ceci peut-être dû à un échange halogène-métal entre les produits de départ.

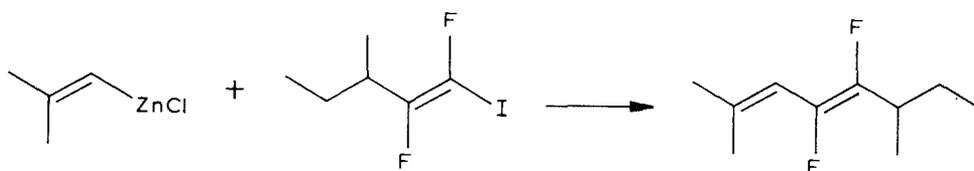
(4) Réactions inverses (cas 4, 6 et 9). Il est possible de permuter les entités de départ, par exemple:

Cas 4: La réaction suivante est comparable en rendement à la réaction directe.



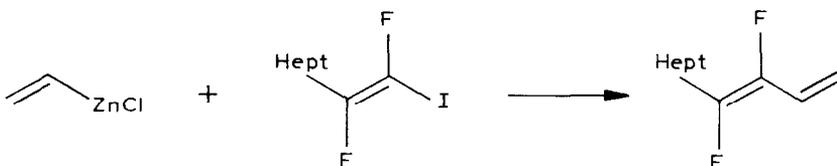
Elle nécessite cependant un temps de réaction de l'ordre de 24 h. Nous attribuons ce fait à la plus faible réactivité des dérivés iodovinylés fluorés. Ceci est général comme on peut le constater dans le Tableau 1.

Cas 6:

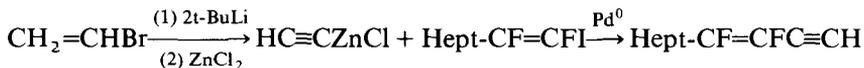


Ici la réaction n'évolue plus au bout d'une heure alors que 30% environ de l'iodovinylé n'a pas encore réagi. D'autre part, la distillation ne permet pas de séparer le diène formé (Rdt. 36%) de l'halogénure restant. Nous pensons que c'est au niveau de la formation de l'organozincique que la réaction n'est pas satisfaisante.

Cas 9:



La réaction n'évolue plus après 24 h. Il reste cependant 26% d'iodure vinylique. Le rendement est faible; 35%. D'autre part, le diène obtenu est contaminé par 10% d'un autre produit fluoré, le difluoro-3,4 undécène-3 yne-1, dont la formation peut s'expliquer de la façon suivante:



La première étape de ce schéma est une élimination parasite de HBr [4]. Nous n'avons pu l'éviter malgré la température particulièrement basse de la réaction ( $-110^\circ\text{C}$ ). Ici encore, on peut attribuer le rendement médiocre aux difficultés rencontrées dans la synthèse de l'organolithien, puis du zincique.

### Conclusion

Les réactions de couplage sont des réactions d'accès facile qui ont l'avantage d'être faites à température modérée. Quelles que soient les entités mises en jeu, et en présence d'un catalyseur au palladium, nous avons toujours obtenu des diènes stéréosélectivement fluorés [11] et en général avec de bons rendements. Nous avons remarqué que les réactions de couplage qui font intervenir des iodures vinyliques fluorés se font plus lentement que celles qui font intervenir des iodures non fluorés.

### Partie expérimentale

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil Jeol MH100 ( $\text{CCl}_4$ , TMS,  $\delta$ (ppm),  $J$ (Hz)) et Jeol FX90Q ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$ ,  $\delta$ (ppm),  $J$ (Hz)), les spectres IR sur spectrophotomètre Perkin-Elmer 457 (NaCl), le spectre de masse avec un appareil AEI MS30. Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées sur colonne en verre SE30 10% 2 m. Les organolithiens sont dosés par la méthode de Watson [12]. Toutes les réactions sont faites sous atmosphère d'azote. Le chlorotrifluoroéthylène a été fourni par la firme ATOCHEM.

#### Préparation du catalyseur $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ [8]

Dans un tétracol maintenu sous atmosphère d'azote, on chauffe à reflux pendant 30 min jusqu'à dissolution totale, 0.36 g de  $\text{PdCl}_2$  (0.002 mol) et 3.16 g de  $\text{PPh}_3$  (0.012 mol) dans 50  $\text{cm}^3$  de DMF. Après refroidissement à  $80^\circ\text{C}$ , on ajoute le réducteur: 0.5  $\text{cm}^3$  de  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  + 1.5 ml d'eau. Il se forme un précipité jaune. Celui-ci est filtré, lavé au méthanol puis à l'éther, enfin séché à l'étuve à vide. Rdt  $\approx 95\%$ .

#### Préparation des difluoro-1,2 iodo-1 alcènes-1 Z [2]

*Difluoro-1,2 iodo-1- nonène-1 Z.* Eb.  $46^\circ\text{C}/0.01$  mmHg,  $n_D^{20} = 1.466$ . IR: 1690  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$ : 1.0 (t, 3H), 1.5 (m, 10H), 2.6 (m, 2H). RMN  $^{19}\text{F}$ :  $-64.7$  (dt, F(2)),  $-67.1$  (dt, F(1)),  $^3J(\text{F}(2)-\text{F}(1))$  141,  $^3J(\text{F}(2)-\text{CH}_2)$  8,  $^3J(\text{F}(1)-\text{CH}_2)$  19.5.

*Difluoro-1,2 diméthyl-3,3 iodo-1 butène-1 Z.* Eb.  $34-35^\circ\text{C}/10$  mmHg,  $n_D^{20} = 1.4591$ . IR: 1670  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$ : 1.25 (s, 9H). RMN  $^{19}\text{F}$ :  $-59.0$  (d, F(2)),  $-65.2$  (d, F(1)).  $^3J(\text{F}(1)-\text{F}(2))$  143.

#### Préparation des fluorodiènes 1, 2, 3

A une solution de 0.020 mol de  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$  dissous dans 30  $\text{cm}^3$  de THF + 20  $\text{cm}^3$

d'éther [2] refroidie à  $-110^{\circ}\text{C}$ , on ajoute en 10 min 0.020 mol de n-BuLi. Après 10 min à  $-100^{\circ}\text{C}$ , on introduit 0.020 mol de  $\text{ZnCl}_2$  (préalablement fondu puis broyé sous azote) dissous dans  $25\text{ cm}^3$  de THF et agite 20 min à  $-100^{\circ}\text{C}$  [10]. Le milieu réactionnel est ensuite porté à température ambiante. On ajoute alors 0.001 mol de  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (5%) dissous dans  $25\text{ cm}^3$  de THF, puis 0.018 mol de l'halogénure vinylique désiré: iodo-1 octène-1 *E*, iodo-1 octène-1 *Z*, ou difluoro-1,2 iodo-1 nonène-1 *Z*.

On maintient l'agitation pendant le temps indiqué dans le Tableau 1 puis le mélange est hydrolysé ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  dilué) et extrait à l'éther. La phase organique est neutralisée par une solution de  $\text{NaHCO}_3$ , lavée à l'eau salée et séchée sur  $\text{MgSO}_4$ . Après évaporation des solvants on ajoute  $100\text{ cm}^3$  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.

*Trifluoro-1,1,2 décadiène-1,3 E (1)* Eb.  $54^{\circ}\text{C}/12\text{ mmHg}$ ,  $n_{\text{D}}^{20} = 1.4185$ . IR: 1760,  $1645\text{ cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$ : 2.15 (m, 2H), 5.8–6.2 (m, 2H). RMN  $^{19}\text{F}$ :  $-42.1$  (dd, F(1)),  $-58.3$  (ddd, F(2)),  $-118.3$  (dddm, F(3))  $^3J(\text{F}(2)\text{--F}(3))$  108,  $^2J(\text{F}(1)\text{--F}(2))$  72,  $^3J(\text{F}(1)\text{--F}(3))$  28,  $^3J(\text{F}(3)\text{--H})$  26,  $^4J(\text{F}(2)\text{--H})$  3.

*Trifluoro-1,1,2 décadiène-1,3 Z (2)* Eb.  $48^{\circ}\text{C}/13\text{ mmHg}$ ,  $n_{\text{D}}^{20} = 1.4201$ . IR: 1750,  $1635\text{ cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$ : 2.3 (m, 2H), 5.5–6.0 (m, 2H). RMN  $^{19}\text{F}$ :  $-41.4$  (dd, F(1)),  $-54.5$  (dd, F(2)),  $-112.4$  (dt, F(3))  $^3J(\text{F}(2)\text{--F}(3))$  108,  $^2J(\text{F}(1)\text{--F}(2))$  67,  $^3J(\text{F}(1)\text{--F}(3))$  30,  $^3J(\text{F}(3)\text{--H})$  29.

*Pentafluoro-1,1,2,3,4 undécadiène-1,3 E (3)* Eb.  $70^{\circ}\text{C}/12\text{ mmHg}$ ,  $n_{\text{D}}^{20} = 1.3951$ . IR: 1780,  $1720\text{ cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$ : 2.45 (dm, 2H). RMN  $^{19}\text{F}$ :  $-71.9$  (dm, F(1)),  $-101.9$  (dm, F(2)),  $-117.1$  (dtd, F(3)),  $-45.8$  (dddd, F(4)),  $-33.5$  (dd, F(5)),  $^3J(\text{F}(1)\text{--F}(2))$  133,  $^3J(\text{F}(3)\text{--F}(4))$  116,  $^2J(\text{F}(4)\text{--F}(5))$  54,  $^3J(\text{F}(3)\text{--F}(5))$  30,  $^3J(\text{F}(3)\text{--F}(2))$  32,  $^4J(\text{F}(3)\text{--F}(1))$  10,  $^3J(\text{F}(1)\text{--CH}_2)$  23,  $^4J(\text{F}(2)\text{--F}(3))$  13,  $^5J(\text{F}(1)\text{--F}(4))$  18.

#### Préparation des fluorodiènes 4 à 9

A une solution de 0.020 mol de difluoro-1,2 alcène-1 *E* dissous dans  $50\text{ cm}^3$  de THF refroidie à  $-30^{\circ}\text{C}$  on ajoute 0.021 mol de n-BuLi et agite 30 min. On introduit alors à  $-30^{\circ}\text{C}$ , 0.021 mol de  $\text{ZnCl}_2$  dissous dans  $25\text{ cm}^3$  de THF et on laisse la température remonter à  $+20^{\circ}\text{C}$  en 30 min. On ajoute 0.001 mol de  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  dissous dans  $25\text{ cm}^3$  de THF, puis 0.018 mol de l'halogénure vinylique désiré. La suite du mode opératoire est identique au précédent.

*Difluoro-4,5 méthyl-3 tridécadiène-4E, 6E (4)* Eb.  $56^{\circ}\text{C}/0.01\text{ mmHg}$ ,  $n_{\text{D}}^{20} = 1.4520$ . IR: 1700,  $1635\text{ cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$ : 0.9 (t, 6H), 1.15 (d, 3H), 2.15 (m, 2H), 2.75 (d hept, 1H), 5.8–6.5 (m, 2H). RMN  $^{19}\text{F}$ :  $-101.0$  (ddd, F<sub>2</sub>),  $-103.2$  (ddd, F(1)),  $^3J(\text{F}(1)\text{--F}(2))$  117,  $^3J(\text{F}(1)\text{--H}(1))$  24,  $^3J(\text{F}(2)\text{--H}(2))$  29.5,  $^4J(\text{F}(1)\text{--H}(2))$  7.5,  $^4J(\text{F}(2)\text{--H}(1))$  5.5

*Difluoro-4,5 méthyl-3 tridécadiène-4E, 6Z (5)* Eb.  $57^{\circ}\text{C}/0.01\text{ mmHg}$ ,  $n_{\text{D}}^{20} = 1.4512$ . IR: 1690,  $1625\text{ cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$ : 0.95 (2t, 6H), 1.15 (d, 3H), 2.35 (m, 2H), 2.8 (dm, 1H), 5.5 (dt, H(1)), 6.05 (dm, H(3)),  $^3J(\text{F}(2)\text{--H}(2))$  29,  $^3J(\text{H}(1)\text{--H}(3))$  13. RMN  $^{19}\text{F}$ :  $-96.3$  (3 raies, 2F). Masse:  $M^+$ :  $m/e = 230$ ;  $m/e = 117$  (pic de base).

*Difluoro-4,5 diméthyl-2,6 octadiène-2, 4E (6)* Eb.  $50\text{--}54^{\circ}\text{C}/12\text{ mmHg}$ ,  $n_{\text{D}}^{20} = 1.4430$ . IR:  $1640\text{ cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$ : 0.9 (t, 3H), 1.15 (d, 3H), 1.85 (s, 6H), 2.75 (dm, 1H), 5.85 (dm, 1H). RMN  $^{19}\text{F}$ :  $-95.4$  (ddd, F(1)),  $-98.7$  (ddd, F(2))  $^3J(\text{F}(1)\text{--F}(2))$

121.  $^3J(\text{F}(1)-\text{H}(1))$  26,  $^3J(\text{F}(2)-\text{H}(2))$  31,  $^4J(\text{F}(2)-\text{H}(1))$  6,  $^4J(\text{F}(1)-\text{H}(2))$  6.

*Tétrafluoro-4,5,6,7 diméthyl-3,8 décadiène-4E, 6E (7)*. Eb. 77°C/11 mmHg,  $n_{\text{D}}^{20} = 1.4140$ . IR: 1700  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$ : 0.95 (t, 3H), 1.20 (d, 3H), 1.5 (m, 2H), 2.80 (m, 1H). RMN  $^{19}\text{F}$ : -86.2 (dm, F(1)), -102.0 (dm, F(2)),  $^3J(\text{F}(1)-\text{F}(2))$  122,  $^3J(\text{F}(1)-\text{H})$  29.

*Tétrafluoro-1,2,3,4 diméthyl-5,5 phényl-1 hexadiène-1E, 3E (8)*. Eb. 57°C/0.01 mmHg,  $n_{\text{D}}^{20} = 1.5039$ . IR: 1675  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$ : 1.30 (m, 9H), 7.4 (m, 3H), 7.75 (m, 2H). RMN  $^{19}\text{F}$ : L'attribution des  $\delta$  est ici empirique. Parmi les 4 combinaisons possibles, celle que nous proposons est celle qui correspond le mieux aux valeurs moyennes observées pour les autres diènes. -80.8 (ddd, F(4)), -94.2 (ddd, F(3)), -99.2 (ddd, F(2)), -74.1 (ddd, F(1)).  $^3J(\text{F}(3)-\text{F}(4))$  130,  $^3J(\text{F}(1)-\text{F}(2))$  134,  $^5J(\text{F}(1)-\text{F}(4))$  28.5,  $^3J(\text{F}(2)-\text{F}(3))$  36,  $^4J(\text{F}(2)-\text{F}(4))$  10,  $^4J(\text{F}(1)-\text{F}(3))$  9.

*Difluoro-3,4 undécadiène-1,3 E (9)*. Eb. 29°C/0.01 mmHg,  $n_{\text{D}}^{20} = 1.4372$ . IR: 1700, 1605  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$ : 2.45 (dm, 2H), 5-5.6 (m, 2H), 6.4-6.9 (m, 1H). RMN  $^{19}\text{F}$ : -85.3 (dtd, F(1)), -104.4 (ddt, F(2))  $^3J(\text{F}(1)-\text{F}(2))$  117,  $^3J(\text{F}(2)-\text{H})$  27,  $^4J(\text{F}(2)-\text{CH}_2)$  5,  $^3J(\text{F}(1)-\text{CH}_2)$  23,  $^4J(\text{F}(1)-\text{H})$  4.

#### *Préparation du difluoro-1,2 méthyl-3 thiényl-1 pentène-1 E (10)*

A une solution de 0.020 mol de thiophène dans 50  $\text{cm}^3$  de THF refroidie à 0°C, on ajoute 0.020 mol de n-BuLi, puis agite 1 h à 20°C. On introduit alors à -30°C, 0.020 mol de  $\text{ZnCl}_2$  dissous dans 25  $\text{cm}^3$  de THF et laisse agiter 1 h à température ambiante. On ajoute ensuite 0.001 mol de  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  dissous dans 25  $\text{cm}^3$  de THF puis 0.018 mol de difluoro-1,2 iodo-1 méthyl-3-pentène-1 Z. La suite du mode opératoire est identique au précédent. Eb. 85°C/10 mmHg,  $n_{\text{D}}^{20} = 1.5146$ . IR: 3100  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$ : 0.95 (t, 3H), 1.20 (d, 3H), 1.6 (m, 2H), 2.9 (m, 1H), 7-7.6 (m, 3H). RMN  $^{19}\text{F}$ : -93.5 (dd, F(2)), -91,8 (dd, F(1)).  $^3J(\text{F}(1)-\text{F}(2))$  120,  $^3J(\text{F}(1)-\text{H})$  27,  $^4J(\text{F}(2)-\text{H})$  11.

#### *Préparation du difluoro-3,4 triméthyl-2,2,6 heptadiène-3E,5 (B)*

A une solution de 0.020 mol de difluoro-1,2 méthyl-4 triméthylsilyl-1-pentadiène-1Z,3 et de 0.04 mol de t-BuCl dans 30  $\text{cm}^3$  de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  refroidie à -70°C, on ajoute 1 g d' $\text{AlCl}_3$ . On laisse remonter la température à -5°C et agite 1 h. Le mélange obtenu est versé sur de la glace pilée puis extrait à l'éther. Traitement comme ci-dessus. Finalement, le produit, instable, n'est pas distillé, mais recueilli directement dans un piège froid.

IR: 1675, 1635  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$ : 1.4 (s, 9H), 2.0 (s, 6H), 5.95 (dm, 1H). RMN  $^{19}\text{F}$ : -92.5 (dd, F(1)), -86.9 (dd, F(2))  $^3J(\text{F}(1)-\text{F}(2))$  121,  $^3J(\text{F}(1)-\text{H})$  26.

#### Remerciements

Nous remercions le C.N.R.S. pour son aide financière (ERA 825) et la firme ATOCHEM pour la fourniture gracieuse de chlorotrifluoroéthylène.

#### Bibliographie

- 1 D. Seyferth et T. Wada, *Inorg. chem.*, (1962) 78.
- 2 S. Martin, R. Sauvêtre et J.F. Normant, *J. Organomet. Chem.*, 264 (1984) 155.
- 3 G. Cahiez, D. Bernard et J.F. Normant, *Synthesis*, (1976) 245.

- 4 H. Neumann et D. Seebach, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 4839.
- 5 G. Zweifel et C.C. Whitney, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 2753.
- 6 A. Alexakis, G. Cahiez et J.F. Normant, *J. Organomet. Chem.*, 177 (1979) 293.
- 7 J.F. Normant, G. Cahiez, J. Villieras, *J. Organomet. Chem.*, 77 (1974) 269.
- 8 Varshavskii Yu-S., Kiseleva N.V., Brevet, *Chem. Abstr.*, 80 (1974) 12897.
- 9 E.-I. Negishi, dans J.H. Brewster (Réd.), *Aspects of Mechanism and Organometallic Chemistry*, Plenum, New York, 1976, p. 285.
- 10 J.P. Gillet, R. Sauvêtre et J.F. Normant, en cours de publication.
- 11 Pour la synthèse de monofluorodiènes, voir par exemple: B. Spahic, T.T.M. Thu et M. Schlosser, *Helv. Chim. Acta*, 63 (1980) 1236; M. Schlosser, R. Dahan et S. Cottens, *Helv. Chim. Acta*, 67 (1980) 284.
- 12 S.C. Watson et J.F. Eastham, *J. Organomet. Chem.*, 9 (1967) 165.