

## SYNTHESE STEREOSPECIFIQUE DE DIENES FLUORES. II \*

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

*Laboratoire de Chimie des Organo-éléments, Université P. & M. Curie, tour 44, 4 place Jussieu 75230  
 PARIS Cédex 05 (France)*

(Reçu le 1er octobre 1985)

### Summary

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

### Résumé

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

### Introduction

Nous avons présenté dans un article précédent [1] la préparation de diènes conjugués sélectivement fluorés et ayant une géométrie bien déterminée. Nous rapportons ici un complément à ces préparations.

Nous rappellerons simplement que la réaction de couplage entre deux entités vinyliques avec catalyse au palladium [2] peut se représenter de la façon suivante, M étant un métal et X un halogène.



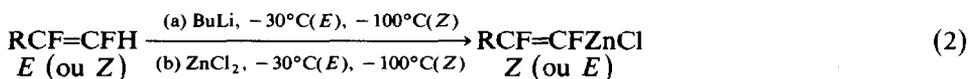
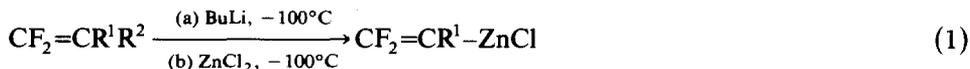
L'avantage de ce type de réaction est que dans le diène formé, les doubles liaisons ont conservé leur géométrie initiale.

### Entités mises en jeu

Dans notre cas, l'organométallique mis en jeu est un organozincique vinylique, fluoré dans la plupart des cas. Ces organozinciques sont obtenus par action du

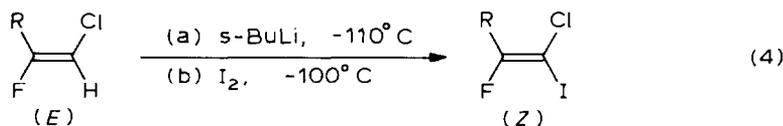
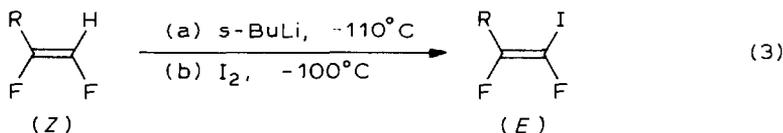
\* Pour partie I voir ref. 1.

chlorure de zinc, dissous dans le THF, sur l'organolithien correspondant. Une fois formé, ces zinciques sont stables à température ambiante [3]. Ainsi: le trifluoro-vinylzinc et le difluoro-2,2 vinylzinc (eq. 1) et les difluorovinylzincs *Z* et *E* (eq. 2). Notons au passage que la préparation des difluoro-1,2 alcènes *Z* purs reste un sujet difficile à résoudre [4,5].



Le zincique utilisé pour la réaction (1) est préparé à partir du lithien selon la méthode décrite [6].

Les halogénoalcènes utilisés sont des dérivés iodo-vinyls, fluorés ou non, dont la préparation a déjà été rapportée [1] sauf dans le cas des difluoroiodoalcènes (*E*) et des chlorofluoroiodoalcènes (*Z*) [7] qui sont obtenus à partir des alcènes correspondants.



## Résultats

Tous les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 1. Les rendements indiqués sont des rendements en produits distillés et les diènes décrits ont la géométrie indiquée avec une pureté  $\geq 99\%$ .

Par rapport à l'article précédent, nous proposons la préparation de fluorodiènes qui offrent les particularités structurales suivantes:

possibilité d'introduire un motif difluorovinylsique *cis* dont le couplage avec un autre motif vinylique, soit difluoré *trans*, soit difluoré *cis*, est possible, ce qui permet toutes les combinaisons (cas 1, 2, 3, 4, 5);

possibilité d'introduire un groupement *gem* difluoré terminal ayant un hydrogène en  $\alpha$  avec le difluoro-2,2 vinylzinc (cas 9, 10);

possibilité d'introduire un hétéroatome (chlore, oxygène) (cas 6, 7, 8, 11).

Tous ces diènes présentent des propriétés intéressantes et leur études est en cours.

Signalons un cas où la réaction de couplage n'a donné qu'un très faible rendement en produit attendu. Il s'agit de la réaction du chlorodifluoro-2,2 vinylzinc avec l'iodo-1 octène-1 (*E*). C'est la réaction de formation de l'organozincique qui est à

TABLEAU 1

$\text{RZnCl} + \text{R}'\text{I} \xrightarrow{\text{Pd}^0} \text{RR}' + \text{ZnClI}$						
No.	R	R'I	RR'		Rdt, (%)	Condition opératoire (h/°C)
1	$\text{CF}_2=\text{CF}$	Hept		(1)	88	15/20
2		Hex		(2)	78	1/4/20
3		Hex		(3)	75	15/20
4				(4)	70	96/20
5		Bu		(5)	78	120/20
6	$\text{CF}_2=\text{CF}$	Ph	Ph	(6)	82	36/20
7	$\text{CF}_2=\text{CF}$	$\text{C}_5\text{H}_{11}$	$\text{C}_5\text{H}_{11}$	(7)	80	90/20
8		$\text{C}_5\text{H}_{11}$	$\text{C}_5\text{H}_{11}$	(8)	61 37	3/65 120/20
9	$\text{CF}_2=\text{CH}$	Hept	Hept	(9)	86	90/20
10	$\text{CF}_2=\text{CH}$	Hex	Hex	(10)	83	1/4/20
11		Hept	Hept	(11)	37	1/20°

l'origine de cet échec. Le chloro-1 difluoro-2,2 vinylolithium est préparé quantitativement [8]. Le milieu est constitué à 95% de diéthyléther. Nous pensons que c'est au moment de l'ajout de chlorure de zinc dissous dans le THF que ce dernier solvant provoque la décomposition de l'organolithien. Le peu de zinc que formé est toutefois très stable. On obtient 6% de chloro-2 difluoro-1,1 décadiène-1,3 (*E*) qui est

caractérisé par son spectre RMN du fluor ( $\delta(F)$   $-25.9$  ppm (d) et  $-29.1$  ppm (d) avec  $^2J(FF)$  32 Hz).

Toutes les réactions ont été suivies en chromatographie en phase vapeur et la comparaison du temps de réaction nous permet de dire que:

- (1) Ce sont les dérivés iodo-vinyls hydrogénés qui sont les plus réactifs (cas 2, 10).
- (2) Les iodoalcènes fluorés sont beaucoup moins réactifs que les dérivés iodo-vinyls hydrogénés (comparer les cas 2 et 4, et 3 et 5), et cela d'autant moins qu'ils sont opposés à des organométalliques fluorés substitués en  $\beta$  par un groupe alcoyle (comparer les cas 1 et 5).
- (3) Une structure difluorée *cis* de l'organozincique entraîne une diminution de la réactivité par rapport à la structure difluorée *trans* (cas 4, 5).
- (4) Les iodoalcènes porteurs d'un atome de chlore géminé à l'iode sont les moins réactifs de la série. Il est alors possible, étant donné la stabilité remarquable de l'organozincique, d'opérer à température plus élevée (cas 8), ce qui a pour effet d'améliorer nettement les rendements.

## Conclusion

Les réactions de couplage que nous décrivons ont l'avantage de pouvoir être faites à température ambiante, mis à part la préparation de l'organolithien. Elles fournissent avec de bons rendements toute une gamme de diènes stéréosélectivement fluorés.

## Partie expérimentale

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur les appareils JEOL MH100 ( $CCl_4$ , TMS,  $\delta$  (ppm),  $J$ (Hz)) et JEOL FX90Q ( $CDCl_3$ ,  $C_6H_5CF_3$ ,  $\delta$  (ppm),  $J$ (Hz)), les spectres IR sur spectrophotomètre Perkin-Elmer 457 (NaCl). 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 [9]. Pour la préparation du catalyseur  $Pd(PPh_3)_4$  voir référence 1. Toutes les réactions sont faites sous atmosphère d'azote. Le chlorotrifluoroéthylène et le difluoro-1,1 éthylène ont été fournis par la firme Atochem.

### Préparation des difluoro-1,2 iodo-1 alcènes-1 (E)

A une solution de 0.030 mole de difluoro-1,2 alcène-1 (Z) [4,5] dans 60  $cm^3$  d' $Et_2O$  + 40  $cm^3$  de THF refroidie à  $-110^\circ C$ , on ajoute 0.033 mole de *s*-BuLi. Après 30 min d'agitation à  $-100^\circ C$ , on introduit 0.03 mole d'iode dissous dans 50  $cm^3$  de THF. On agite encore 15 min, puis la température du milieu est portée à  $-40^\circ C$ . Après hydrolyse ( $H_2SO_4$  dilué) et extraction à l'éther, la phase organique est neutralisée par une solution de  $NaHCO_3$ , lavée à l'eau salée, séchée sur  $MgSO_4$  et distillée.

*Difluoro-1,2 iodo-1 hexène-1 (E)*. Rdt. 82%. Eb.  $53-54^\circ C/mmHg$ ,  $n_D^{20} = 1.4590$ . IR:  $1685\text{ cm}^{-1}$ . RMN  $^1H$ : 0.95(t,3H), 1.5(m,4H), 2.35(dm,2H) ppm. RMN  $^{19}F$ :  $-54.4$ (td,F(1)),  $-45.9$ (dt,F(2)),  $^3J(F(1)F(2))$  10,  $^3J(F(1)H)$  23,  $^4J(F(2)H)$  3 Hz.

*Difluoro-1,2 iodo-1 nonène-1 (E)*. Rdt. 95%. Eb.  $34^\circ C/0.05\text{ mmHg}$ ,  $n_D^{20} = 1.4600$ . IR:  $1685\text{ cm}^{-1}$ . RMN  $^1H$ : 0.95(t,3H), 1.5(m,4H), 2.35(dm,2H) ppm. RMN  $^{19}F$ :  $-54.3$ (td,F(1)),  $-45.8$ (dt, F(2)),  $^3J(F(1)F(2))$  10,  $^3J(F(1)H)$  23,  $^4J(F(2)H)$  3 Hz.

*Préparation des fluorodiènes 1, 6, et 7*

A une solution de 0.020 mole de  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$  dissous dans 30  $\text{cm}^3$  de THF + 20  $\text{cm}^3$  d' $\text{Et}_2\text{O}$  [10] refroidie à  $-110^\circ\text{C}$ , on ajoute en 10 min 0.020 mole de *n*-BuLi. Après 10 min à  $-100^\circ\text{C}$ , on introduit 0.020 mole de  $\text{ZnCl}_2$  (préalablement fondu et broyé sous azote) dissous dans 25  $\text{cm}^3$  de THF et agite 20 min à  $-100^\circ\text{C}$  [3]. Le milieu réactionnel est ensuite porté à température ambiante. On ajoute alors  $7 \times 10^{-4}$  mole de  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  dissous dans 25  $\text{cm}^3$  de THF, puis 0.018 mole de l'halogénure vinylique désiré: difluoro-1,2 iodo-1 nonène-1 (*E*), chloro-1 fluoro-2 iodo-1 heptène-1 (*Z*) [7], chloro-1 fluoro-2 iodo-1 phényl-2 éthylène (*Z*) [7].

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.

*Pentafluoro-1,1,2,3,4 undécadiène-1,3 (Z) (1)*. Eb  $76-77^\circ\text{C}/11$  mmHg.  $n_D^{20} = 1.3961$ . IR: 1780, 1710  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$ : 0.9(t,3H), 1.35(m,10H), 2.2(dm,2H) ppm. RMN  $^{19}\text{F}$ : -31.8(ddt,F(1)), -45.8(dddd,F(2)), -111.1(ddddd,F(3)), -84.2(ddddd,F(4)), -57.6(tddd,F(5)) ppm.  $^2\text{J}(\text{F}(1)\text{F}(2))$  53,  $^3\text{J}(\text{F}(1)\text{F}(3))$ , 29,  $^4\text{J}(\text{F}(1)\text{F}(4))$  4,  $^5\text{J}(\text{F}(1)\text{F}(5))$  5,  $^3\text{J}(\text{F}(2)\text{F}(3))$  118.5,  $^4\text{J}(\text{F}(2)\text{F}(4))$  16.5,  $^5\text{J}(\text{F}(3)\text{F}(5))$  3.5,  $^3\text{J}(\text{F}(3)\text{F}(4))$  34,  $^4\text{J}(\text{F}(3)\text{F}(5))$  5,  $^5\text{J}(\text{F}(3)\text{H})$  3,  $^3\text{J}(\text{F}(4)\text{F}(5))$  14,  $^4\text{J}(\text{F}(4)\text{H})$  2,  $^3\text{J}(\text{F}(5)\text{H})$  22 Hz.

*Chloro-3 tétrafluoro-1,1,2,4 phényl-4 butadiène-1,3 (E) (6)*. Eb  $91^\circ\text{C}/10$  mmHg,  $n_D^{20}$  1.5100. IR: 1770, 1645  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$ : 7.4(m,3H), 7.8(m,2H) ppm. RMN  $^{19}\text{F}$ : -34.6(ddd,F(1)), -45.8(ddd,F(2)), -110.1(ddd,F(3)), -28.1(dt,F(4)) ppm.  $^2\text{J}(\text{F}(1)\text{F}(2))$  55,  $^3\text{J}(\text{F}(1)\text{F}(3))$  30,  $^5\text{J}(\text{F}(1)\text{F}(4))$  6,  $^3\text{J}(\text{F}(2)\text{F}(3))$  115,  $^5\text{J}(\text{F}(2)\text{F}(4))$  21,  $^4\text{J}(\text{F}(3)\text{F}(4))$  7 Hz.

*Chloro-3 tétrafluoro-1,1,2,4 nonadiène-1,3 (E) (7)*. Eb  $60^\circ\text{C}/11$  mmHg  $n_D^{20} = 1.4100$ . IR: 1775, 1670  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$ : 1.0(t,3H), 1.55(m,6H), 2.55(dm,2H) ppm. RMN  $^{19}\text{F}$ : -35.3(ddd,F(1)), -47.3(ddd,F(2)), -109.9(dddt,F(3)), -28.9(tddd,F(4)) ppm.  $^2\text{J}(\text{F}(1)\text{F}(2))$  57,  $^3\text{J}(\text{F}(1)\text{F}(3))$  30.5,  $^5\text{J}(\text{F}(1)\text{F}(4))$  5,  $^3\text{J}(\text{F}(2)\text{F}(3))$  115,  $^5\text{J}(\text{F}(2)\text{F}(4))$  19,  $^4\text{J}(\text{F}(3)\text{F}(4))$  8,  $^5\text{J}(\text{F}(3)\text{H})$  3,  $^3\text{J}(\text{F}(4)\text{H})$  23 Hz.

*Préparation des fluorodiènes 2, 3, 4, 5*

A une solution de 0.20 mole de difluoro-1,2 hexène-1 (*Z*) [4,5] dans 40  $\text{cm}^3$  d' $\text{Et}_2\text{O}$  + 25  $\text{cm}^3$  de THF refroidie à  $-110^\circ\text{C}$ , on ajoute 0.020 mole de *sec* BuLi. Après 30 min d'agitation à  $-110^\circ\text{C}$ , on ajoute 0.020 mole de  $\text{ZnCl}_2$  dissous dans 25  $\text{cm}^3$  de THF et agite 20 min à  $-100^\circ\text{C}$ . Le milieu réactionnel est ensuite porté à température ambiante. On ajoute alors  $7 \times 10^{-4}$  mole de  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  ( $\approx 3\%$ ) dissous dans 25  $\text{cm}^3$  de THF, puis 0.018 mole de l'halogénure vinylique désiré: iodo-1 octène-1 (*E*), iodo-1 octène-1 (*Z*), difluoro-1,2 iodo-1 méthyl-3 pentène-1 (*Z*) [10], et difluoro-1,2 iodo-1 hexène-1 (*E*). La suite du mode opératoire est identique au précédent.

*Difluoro-5,6 tétradécadiène-5,7 (Z, E), (2)*. Eb  $73^\circ\text{C}/0.05$  mmHg,  $n_D^{20} = 1.455$ . IR: 1700, 1635  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$ : 0.9(m,6H), 1.4(m,12H), 2-2.5(m,4H), 5.5-6.1(m,2H) ppm. RMN  $^{19}\text{F}$ : -72.7(td,F(1)), -87.5(ddm,F(2)) ppm.  $^3\text{J}(\text{F}(1)\text{H})$  23.5,  $^3\text{J}(\text{F}(1)\text{F}(2))$  11,  $^3\text{J}(\text{F}(2)\text{H})$  26 Hz.

*Difluoro-5,6 tétradécadiène-5,7 (Z, Z) (3)*. Eb 71°C/0.05 mmHg,  $n_D^{20} = 1.4535$ . IR: 1690, 1620  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$ : 0.9(m,6H), 1.4(m,12H), 2.2(m,4H), 5.3–5.9(m,2H) ppm. RMN  $^{19}\text{F}$ : –71.3(td,F(1)), –80.7(dd,F(2)) ppm.  $^3J(\text{F}(1)\text{H})$  23.5,  $^3J(\text{F}(1)\text{F}(2))$  8.5,  $^3J(\text{F}(2)\text{H})$  28 Hz.

*Tetrafluoro-5,6,7,8 méthyl-9 undécadiène-5,7 (Z, E) (4)*. Eb 93°C/11 mmHg,  $n_D^{20} = 1.4139$ . IR: 1735, 1700  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$ : 0.95(2t,6H), 1.2(d,3H), 1.55(m,6H), 2.2(dm,2H), 2.8(dm,1H) ppm. RMN  $^{19}\text{F}$ : –62.9(ddd,F<sub>1</sub>), –84.5(ddd,F<sub>2</sub>), –95.9(dd,F<sub>3</sub>), –84.6(dddd,F<sub>4</sub>) ppm.  $^3J(\text{F}(1)\text{H})$  22,  $^3J(\text{F}(1)\text{F}(2))$  25,  $^5J(\text{F}(1)\text{F}(4))$  7,  $^3J(\text{F}(2)\text{F}(3))$  37,  $^4J(\text{F}(2)\text{F}(4))$  12,  $^3J(\text{F}(3)\text{F}(4))$  133,  $^3J(\text{F}(4)\text{H})$  31 Hz.

*Tetrafluoro-5,6,7,8 dodécadiène-5,7 (Z, Z) (5)*. Eb 101–102°C/11 mmHg,  $n_D^{20} = 1.4170$ . IR: 1700  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$ : 0.95(t,6H), 1.5(m,8H), 2.25(dm,4H) ppm. RMN  $^{19}\text{F}$ : –60.5(tm,F<sub>1</sub>), –78.4(dt,F<sub>2</sub>) ppm.  $^3J(\text{F}(1)\text{H})$  22,  $^3J(\text{F}(1)\text{F}(2))$  7,  $^4J(\text{F}(2)\text{H})$  3 Hz.

#### Préparation du fluorodiène 8

A une solution de 0.020 mole de difluoro-1,2 méthyl-3 pentène-1 (*E*) (**10**) dissous dans 50  $\text{cm}^3$  de THF refroidie à –30°C, on ajoute 0.021 mole de *n*-BuLi et agite 30 min. On introduit alors à –30°C, 0.021 mole de  $\text{ZnCl}_2$  dissous dans 25  $\text{cm}^3$  de THF et on laisse remonter la température à +20°C en 30 min. On ajoute  $7 \times 10^{-4}$  mole de  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  ( $\approx 3\%$ ) dissous dans 25  $\text{cm}^3$  de THF, puis 0.018 mole de chloro-1 fluoro-2 iodo-1 heptène-1 (*Z*). La suite du mode opératoire est identique au précédent.

*Chloro-6 trifluoro-4,5,7 méthyl-3 dodécadiène-4,6 (E, E) (8)*. Eb 70–71°C/0.2 mmHg,  $n_D^{20} = 1.4410$ . IR: 1715, 1665  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$ : 1.0(t,6H), 1.2(d,3H), 1.5(m,8H), 2.55(dm,2H), 2.75(dm,1H) ppm. RMN  $^{19}\text{F}$ : –87.5(ddd,F(1)), –94.6(dd,F(2)), –31.0(qd,F(3)) ppm.  $^3J(\text{F}(1)\text{H})$  31,  $^3J(\text{F}(1)\text{F}(2))$  131,  $^5J(\text{F}(1)\text{F}(3))$  22,  $^4J(\text{F}(2)\text{F}(3))$  8,  $^4J(\text{F}(2)\text{H})$  3,  $^3J(\text{F}(3)\text{H})$  22 Hz.

#### Préparation des fluorodiènes 9 et 10

A une solution de 0.020 mole de difluoro-1,1 éthylène dans 40  $\text{cm}^3$  de THF + 10  $\text{cm}^3$  d' $\text{Et}_2\text{O}$  refroidie à –115°C, on ajoute en 5 min 0.020 mole de *s*-BuLi. Après 10 min à –100°C, on introduit 0.020 mole de  $\text{ZnCl}_2$  dissous dans 25  $\text{cm}^3$  de THF et agite 20 min à –100°C. Le milieu réactionnel est ensuite porté à température ambiante. On ajoute alors  $7 \times 10^{-4}$  mole de  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (3%) dissous dans 25  $\text{cm}^3$  de THF, puis 0.018 mole de l'halogénure vinylique désiré: difluoro-1,2 iodo-1 nonène-1 (*Z*) (**10**) et iodo-1 octène-1 (*E*). La suite du mode opératoire est identique au précédent.

*Tetrafluoro-1,1,3,4 undécadiène-1,3 (E) (9)*. Eb 81°C/10 mmHg,  $n_D^{20} = 1.4149$ . IR: 1745, 1690  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$ : 0.9(t,3H), 1.4(m,10H), 2.4(dm,2H), 5.15(tt,1H) ppm. RMN  $^{19}\text{F}$ : –19.1(ddm,F(1)), –16.0(dddd,F(2)), –100.4(dddt,F(3)), –84.5(dm,F(4)) ppm.  $^2J(\text{F}(1)\text{F}(2))$  22,  $^3J(\text{F}(1)\text{H})$  3,  $^5J(\text{F}(1)\text{F}(4))$  13,  $^4J(\text{F}(2)\text{F}(3))$  29,  $^3J(\text{F}(2)\text{H})$  24,  $^5J(\text{F}(2)\text{F}(4))$  8,  $^3J(\text{F}(3)\text{H})$  24,  $^4J(\text{F}(3)\text{H})$  5,  $^5J(\text{F}(3)\text{F}(4))$  123,  $^3J(\text{F}(4)\text{H})$  23 Hz.

*Difluoro-1,1 décadiène-1,3 (E) (10)*. Eb 63–64°C/10 mmHg,  $n_D^{20} = 1.4258$ . IR: 1725, 1645  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$ : 0.9(t, 3H), 1.35(m, 8H), 2.1(m, 2H), 4.9(ddd, H<sub>1</sub>), 5.4–6.2(m, 2H) ppm. RMN  $^{19}\text{F}$ : –28.0(d, F(1)), –25.3(dd, F(2)) ppm.  $^2J(\text{F}(1)\text{F}(2))$  35.5,  $^3J(\text{F}(1)\text{H}(1))$  2,  $^3J(\text{F}(2)\text{H}(1))$  24,  $^3J(\text{H}(1)\text{H})$  10 Hz.

#### Préparation du fluorodiène 11

On prépare 0.020 mole de  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Li})\text{OEt}$  [6] puis on introduit 0.020 mole de

ZnCl<sub>2</sub> dissous dans 25 cm<sup>3</sup> de THF à -60°C. Le milieu réactionnel est porté à température ambiante. On ajoute alors 7 × 10<sup>-4</sup> mole de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (3%) dissous dans 25 cm<sup>3</sup> de THF, puis 0.018 mole de difluoro-1,2 iodo-1 nonène-1 (Z) [10]. La suite du mode opératoire est identique au précédent.

*Méthoxy-2 difluoro-3,4 undécadiène-1,3 (E) (II)*. Eb 62°C/0.07 mmHg  $n_D^{20} = 1.4439$ . IR: 1705, 1600 cm<sup>-1</sup>. RMN <sup>1</sup>H: 0.9(t,3H), 1.4(m,13H), 2.45(dq,2H), 3.9(q,2H), 4.4(m,1H), 4.6(m,1H) ppm. RMN <sup>19</sup>F: -99.7(d,F<sub>1</sub>), -79.8(dt,F<sub>2</sub>) ppm. <sup>3</sup>J(F(1)F(2)) 125, <sup>3</sup>J(F(2)H) 23.

## Remerciements

Nous remercions le C.N.R.S. pour son aide financière (UA 473) et la firme Atochem pour la fourniture gracieuse de chlorotrifluoroéthylène et de difluoroéthylène.

## Bibliographie

- 1 F. Tellier, R. Sauvêtre et J.F. Normant, *J. Organomet. Chem.*, 292 (1985) 19.
- 2 E.I. Negishi, *Aspects of mechanism and organometallic chemistry*, J.H. Brewster Plenum, New York, 1976, p. 285. E.I. Negishi, *Current trends in organic synthesis*, IUPAC, H. Nozaki, Pergamon Press, 1983, p. 269.
- 3 J.P. Gillet, R. Sauvêtre et J.F. Normant, *Synthesis*, admis pour publication.
- 4 J. Leroy, *J. Org. Chem.*, 46 (1981) 206.
- 5 R. Sauvêtre, résultats non publiés.
- 6 J.E. Baldwin, G.A. Höfle et O.W. Lever, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 7125.
- 7 S. Martin, R. Sauvêtre et J.F. Normant, *J. Organomet. Chem.*, 303 (1986) 317.
- 8 D. Masure, C. Chuit, R. Sauvêtre et J.F. Normant, *Synthesis*, (1978) 458.
- 9 S.C. Watson et J.F. Eastham, *J. Organomet. Chem.*, 9 (1967) 165.
- 10 S. Martin, R. Sauvêtre et J.F. Normant, *J. Organomet. Chem.*, 264 (1984) 155.