

Conclusion

Nous proposons une préparation simple de quelques dérivés vinyliques silylés et halogénés non décrits. L'étude de la réactivité de ces nouveaux produits est en cours.

Partie expérimentale

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 157G (NaCl). Les spectres RMN sur un appareil Jeol MH100 (CCl₄, TMS, δ (ppm), J (Hz)) et Jeol FX90Q (CDCl₃, C₆H₅CF₃, δ (ppm), J (Hz)). Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées sur colonne SE30 10% de 2 m en verre. Les organolithiens sont dosés par la méthode de Watson [6]. Toutes les réactions sont faites sous atmosphère d'azote (sauf la protodésilylation qui est conduite à l'air libre).

Préparation des chlorofluorovinylsilanes III

A une solution de 0.05 mole de CF₂=CCLi [4] refroidie à -100°C, on ajoute 0.05 mole de Me₃SiCl, puis on laisse remonter la température aux environs de -90/-85°C (5 min), puis à 0°C (en 20 min). Le milieu est alors constitué d'une phase limpide brun clair et d'un important précipité gris clair. On refroidit à nouveau la solution à -100°C pour introduire 0.055 mole de l'organolithien désiré. La température remonte doucement à -70°C, puis -50°C (on contrôle l'exothermicité de la réaction avec un bain froid). On agite 30 min puis le milieu est hydrolysé (H₂SO₄ dilué).

Chloro-1 fluoro-2 triméthylsilylhexène IIIa (E/Z = 97/3). Eb: 82-84°C/10 mmHg, $n_D^{20} = 1.4165$. IR: 1640 cm⁻¹. RMN ¹H: 0.25 (s,9H), 2.5 (dt,2H); (³J(H-F) 22 Hz, ³J(H-H) 7 Hz). RMN ¹⁹F: -32.0 (t,(E),97%), -13.2 (t, (Z), 3%).

Chloro-1 fluoro-2 phényl-1 triméthylsilyléthylène IIIb (E/Z = 94/6). Eb: 58-60°C/0.02 mmHg, $n_D^{20} = 1.5270$. IR: 3060, 1625 cm⁻¹. RMN ¹H: 0.35 (s, 9H), 7.45 (m,3H), 7.85 (m,2H). RMN ¹⁹F: -29.3 (s,(E); 94%), -0.7 (s,(Z), 6%).

Préparation des chlorofluoroalcènes IV

On ajoute rapidement 0.05 mole de II à une solution de 0.1 mole de KF et 0.15 mole d'eau dans 50 cm³ de DMSO. On agite 1 h à +40°C, puis le milieu réactionnel est versé sur de la glace pilée et extrait à l'éther.

Chloro-1 fluoro-2 heptène-1 (IVa, E/Z = 98/2). Eb: 37-39°C/10 mmHg, $n_D^{20} = 1.4175$. IR: 3090, 1670 cm⁻¹. RMN ¹H: 2.45 (dt,2H); (³J(H-F) 23 Hz). 5.95 (d,1H); (³J(H-F) 11 Hz). RMN ¹⁹F: -47.1 (dt, (E), 98%) (³J(H-F) 23 Hz, ³J(H-F) 11 Hz); -41.0 (dt,(Z),2%) (³J(H-F) 24 Hz, ³J(H-F) 18 Hz).

Chloro-2 fluoro-1 phényl-1 éthylène (IVb, E/Z = 98/2). Eb: 66-67°C/10 mmHg, $n_D^{20} = 1.5430$. IR: 3080, 1645 cm⁻¹. RMN ¹H: 6.3 (d,1H), (³J(H-F) 14 Hz). RMN ¹⁹F: -47.6 (d,(E),98%) (³J(H-F) 14 Hz); -50.8 (d,(Z),2%) (³J(H-F) 25 Hz).

Préparation des cétones V

A une solution de 0.055 mole d'AlCl₃ dans 30 cm³ CH₂Cl₂ on ajoute à 0°C (30 min) 0.05 mole de CH₃COCl fraîchement distillé, puis 0.05 mole de III à -30°C et agite 1 h. Le milieu réactionnel est alors versé sur de la glace pilée et extrait à l'éther.

Chloro-3 fluoro-4 nonène-3 one-2 (Va, E/Z = 98/2). Eb: 50°C/2 mmHg, $n_D^{20} = 1.4587$. IR: 1690, 1630 cm^{-1} . RMN ^1H : 2.5 (d,3H), 2.7 (m,2H). RMN ^{19}F : -20.6 (tq,(E),98%), ($^3J(\text{H-F})$ 23 Hz, $^5J(\text{H-F})$ 6.5 Hz), -8.3(t,(Z),2%), ($^3J(\text{H-F})$ 26 Hz, $^5J(\text{H-F})$ 0 Hz).

Chloro-2 fluoro-1 phényl-1 butène-1 one-3 (Vb, E/Z = 87/13). Eb: 80°C/0.04 mmHg, $n_D^{20} = 1.4540$. IR: 1690, 1610 cm^{-1} . RMN ^1H : 2.65 (d,3H). RMN ^{19}F : -21.7 (q,(E),87%), ($^5J(\text{H-F})$ 7 Hz), -8.4 (s,(Z),13%), ($^5J(\text{H-F})$ 0 Hz).

Préparation des iodo-alcènes VII

A une solution de 0.05 mole de IV dans 30 cm^3 d'éther + 20 cm^3 de THF (pour R = n-C₅H₁₁), ou 30 cm^3 d'éther + 45 cm^3 de THF (pour R = Ph), refroidie à -110°C, on ajoute 0.022 mole de s-BuLi et agite 20 min, puis 0.022 mole d'iode dissout dans le THF (agitation 30 min). On laisse alors remonter la température à -50°C et hydrolyse (H₂SO₄ dilué).

Chloro-1 fluoro-2 iodo-1 heptène-1 (VIIa, Z). Eb: 90°C/10 mmHg $n_D^{20} = 1.5015$. IR: 1640 cm^{-1} . RMN ^1H : 2.5 (dt,2H), ($^3J(\text{H-F})$ 22 Hz). RMN ^{19}F : -16.3(t), ($^3J(\text{H-F})$ 22 Hz). Masse: ($M = 276$) deux pics dans le rapport 3/1 à $m/e = 276$ et 278.

Chloro-2 fluoro-1 iodo-2 phényl-1 éthylène (VIIb, Z > 99.5). Eb: 67°C/0.05 mmHg $n_D^{20} = 1.6180$. IR: 3060, 1610 cm^{-1} . RMN ^1H : 7.4 (m,3H), 7.7 (m,2H): RMN ^{19}F : -10.5(s).

Remerciements

Nous remercions le C.N.R.S. pour son aide financière (UA 473).

Bibliographie

- 1 S. Martin, R. Sauvêtre et J.F. Normant, *J. Organomet. Chem.*, 264 (1984) 155.
- 2 D. Seyferth et T. Wada, *Inorg. Chem.*, (1962) 78.
- 3 G.A. Olah, M. Nojima et I. Kerckes, *Synthesis*, (1973) 780.
- 4 D. Masure, C. Chuit, R. Sauvêtre et J.F. Normant, *Synthesis*, (1978) 458.
- 5 M. Fujita et T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 4085.
- 6 S.C. Watson et J.F. Eastham, *J. Organomet. Chem.*, 9 (1967) 165.