

Ouverture d'oxirannes et d'oxétannes par des organolithiens fluorovinylques en présence de $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ *

Thierry Dubuffet, Raymond Sauvêtre*, Jean-F. Normant

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

(Reçu le 24 novembre 1987)

Abstract

$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ promotes the nucleophilic addition of various fluorovinylolithium reagents to oxiranes and oxetanes. γ - and δ -fluoro unsaturated alcohols were obtained.

Résumé

L'ouverture des oxirannes et des oxétannes par les organolithiens fluorovinylques est aisée à froid quand la réaction est catalysée par $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. On obtient des alcools γ et δ éthyléniques fluorés.

Introduction

Ganem a montré récemment [1] que l'addition nucléophile des organolithiens aux oxirannes et oxétannes était favorisée par la présence de $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. L'activation par cet acide de Lewis dans ce type de réaction avait été mis en évidence peu de temps auparavant [2]. Pour notre part, nous développons ici une étude de la réaction d'ouverture de ces cycles oxygénés par des organolithiens fluorovinylques dont les premiers essais ont déjà été rapportés [3]. Nous nous sommes attachés à définir des conditions opératoires plus simples que celles que nous avons déjà décrites (les organolithiens utilisés, très peu stables, nécessitant des manipulations peu reproductibles), ceci en vue d'une étude ultérieure de la cyclisation des alcools obtenus. Nous avons testé trois types de lithiens: $\text{CF}_2=\text{CFLi}$, $\text{RCF}=\text{CFLi}$ (*E*), et $\text{CF}_2=\text{CHLi}$.

* Dedicated to Professor Colin Eaborn in recognition of his important contributions to Organometallic Chemistry.

Ouverture des oxiranes

1. Cas du trifluorovinylolithium

Le trifluorovinylolithium étant particulièrement instable et son transfert hasardeux, l'ordre d'introduction des réactifs préconisé par Ganem [1] (et que nous avons retenu dans le précédent mémoire) a été inversé. Nous préparons d'abord l'organométallique (dans un mélange THF/Et₂O 60/40 à -100 °C). Nous ajoutons ensuite l'oxiranne puis BF₃·Et₂O (mode opératoire 1, essais 1-3, 5 et 6), ou BF₃·Et₂O puis l'oxiranne (mode opératoire 2, essais 4 et 7). Les deux procédés ont donné des résultats équivalents. La réaction est rapide à froid (15 min à -80 °C) et on obtient l'alcool homoallylique fluoré comme produit majoritaire ou unique.

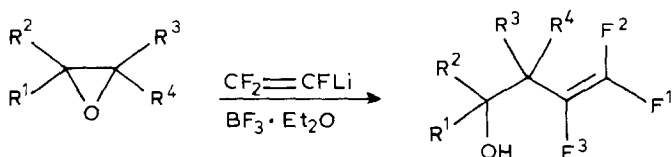
Tableau 1

Essai	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Alcool	Rdt. (%)
1	n-C ₄ H ₉	H	H	H	n-C ₄ H ₉ CHOHCH ₂ CF=CF ₂ (1)	88 ^a
2	n-C ₉ H ₁₉	H	H	H	n-C ₉ H ₁₉ -CHOHCH ₂ CF=CF ₂ (2)	90 ^a
3	H	(CH ₂) ₄	H	H	(3)	82 ^b
4	Ph	H	H	H	PhCHOHCH ₂ CF=CF ₂ (4a)	60
					(4b)	40
5	CH ₃	CH ₃	H	H	(CH ₃) ₂ C(OH)CH ₂ CF=CF ₂ (5a) (CH ₃) ₂ CHCHOHCF=CF ₂ (5b)	^c
6	t-BuCH ₂	CH ₃	H	H	t-BuCH ₂ C(CH ₃)(OH)CH ₂ CF=CF ₂ (6a) t-BuCH ₂ CH(CH ₃)CHOHCF=CF ₂ (6b) t-BuCH ₂ CH(CH ₃)CHO (6c)	^e
7	CH ₃	(CH ₂) ₄	H	H	(7a) (7b) (7c)	^{e,f}

^a Ces alcools ont été purifiés par chromatographie-éclair. Par distillation, les rendements sont diminués.

^bAlcool purifié par distillation. ^c Au cours de l'isolement par chromatographie-éclair, cet alcool tertiaire, instable, se dégrade en un produit plus léger. ^d Pour cet essai, c'est le rapport lithien/BF₃/oxiranne 3/2/1 qui donne les meilleurs résultats. ^e Ces produits n'ont pas été isolés. Ils ont été identifiés par RMN ¹⁹F pour **5a**, **5b**, **6a**, **6b**, **7a**, **7b** et par IR (1725 cm⁻¹) et RMN ¹H (9.1 ppm) pour **6c** et **7c**.

^f L'aldéhyde obtenu résulte de la migration d'une branche du cycle après formation du carbocation tertiaire. Ce réarrangement a été décrit [4].



Les résultats qui sont rassemblés dans le Tableau 1 nous amènent à proposer un schéma pouvant expliquer la régiosélectivité observée lors de l'attaque de l'organométallique. Dans le cas d'un oxirane monosubstitué (essais 1 et 2), l'attaque se fait du côté le moins encombré (mécanisme I)

Si les groupements R^1 et R^2 ont un effet électronique donneur ou attracteur plus important, il est possible d'envisager la formation d'un carbocation tertiaire (essai 6) ou secondaire stabilisé par effet mésomère (essai 4). Il y a alors deux voies possibles: (a) attaque de l'organolithien sur $[C^+{}_1]$ si l'encombrement stérique n'est pas trop grand (mécanisme II conduisant à un alcool homoallylique avec approche du nucléophile par le côté le plus encombré); (b) $[C^+{}_1]$ peut se réarranger avec migration d'hydrure pour former $[C^+{}_2]$ stabilisé par l'oxygène. Le nucléophile attaque alors ce carbocation pour conduire à un alcool allylique (mécanisme III).

2. Cas des difluorovinylolithiens $RCF=CFLi-(E)$ et $CF_2=CHLi$

Les organolithiens vinyliques fluorés $RCF=CFLi-(E)$ sont préparés à $-30^\circ C$ dans le THF pur par métallation par le butyllithium des difluoroalcènes

Tableau 2

Essai	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	Alcool c	Rdt. (%)
8	n-Bu	H	H	H	n-Bu	F	n-BuCHOHCH ₂ CF ³ =CF ² -n-Bu (8)	90 ^a
9	H	(CH ₂) ₄	H	H	s-Bu	F	(9(E))	95 ^a
10	Ph	H	H	H	s-Bu	F	PhCHOHCH ₂ CF ³ =CF ² -s-Bu-(10) (10b)	82 18
11	t-BuCH ₂	CH ₃	H	H	s-Bu	F	t-BuCH ₂ C(CH ₃)(OH)CH ₂ CF ³ =CF ² -s-Bu-(11)	70 ^b
12	H	(CH ₂) ₄	H	F	H	H	(12)	76 ^a

^a Purification par chromatographie sur colonne. ^b Rendement CPV (étalon: undécanol). ^c F² et F³ (essais 8-11) et F² et H (essai 12) en position *trans* l'un par rapport à l'autre.

RCF=CHF-(*E*) correspondants. On introduit ensuite à -90°C , $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ puis l'oxirane (mode opératoire 2). La réaction est rapide (15 min à -80°C). $\text{CF}_2=\text{CHLi}$ est préparé à -110°C dans un mélange THF/ Et_2O 80/20 (mode opératoire 1). Ici aussi la réaction est très rapide (20 min à -100°C). Les résultats que nous avons obtenus (Tableau 2) amènent deux remarques: (a) les organolithiens $\text{RCF}=\text{CFLi}$ -(*E*) sont plus nucléophiles que $\text{CF}_2=\text{CFLi}$. Les rendements en produits d'ouverture sont meilleurs (comparer les essais 3 et 9 et les essais 4 et 10);

(b) dans le cas de l'époxystyrène (essai 10), la régiochimie de l'attaque sur le carbone le moins encombré est plus grande.

L'essai 11 est particulièrement intéressant. On ne trouve pas dans le brut réactionnel des deux produits (équivalents de ceux qui sont obtenus dans l'essai 6): $t\text{-BuCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHOHCF}=\text{CF-s-Bu}$ et $t\text{-BuCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$. Dans le schéma mécanistique (Schéma 1), nous postulons un équilibre entre l'oxirane complexé par BF_3 et le carbocation $[\text{C}_1^+]$. Pour expliquer l'obtention d'un seul alcool, il nous faut donc considérer que le nucléophile est suffisamment fort pour attaquer l'oxirane complexé par BF_3 . L'équilibre est alors totalement déplacé et on n'obtient qu'un seul alcool, produit d'attaque sur le carbone le moins encombré.

Les difluorovinylolithiens $\text{RCF}=\text{CFLi}$ -(*E*) conduisent donc aux alcools homoallyliques difluorés avec de bons rendements et une grande régiosélectivité.

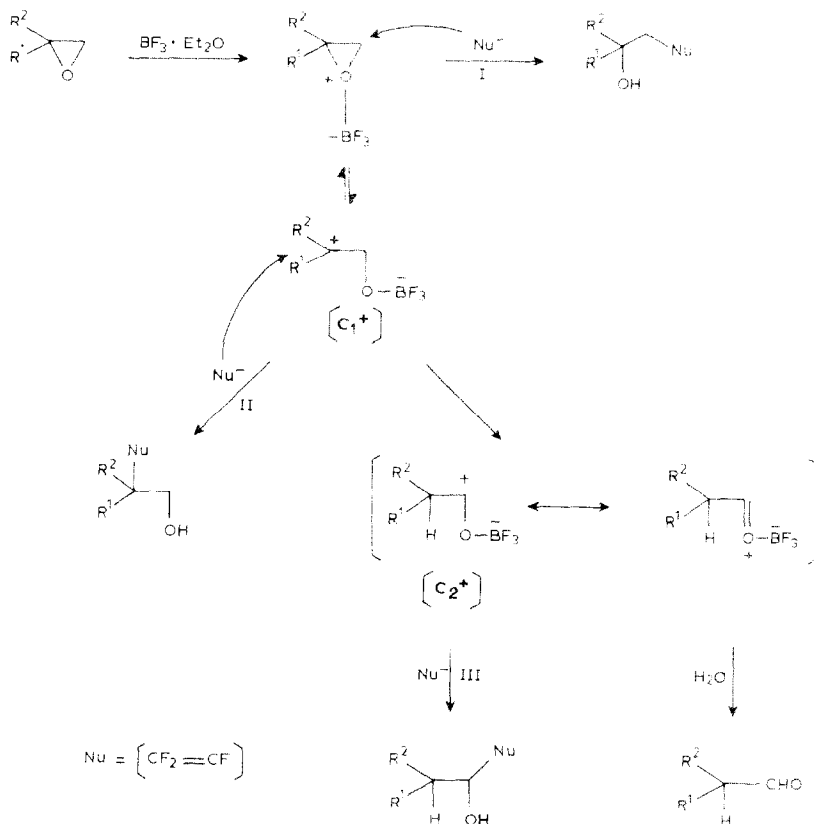


Schéma 1.

Le trifluorovinylolithium attaque donc préférentiellement sur l'atome de carbone le moins encombré. Dans le cas où un carbocation stabilisé peut exister, il y a compétition entre une attaque directe (mécanisme I) et la création du carbocation suivie éventuellement de réarrangement (mécanismes II et III).

Les oxirannes monosubstitués ($R^1 = \text{alkyle}$) et disubstitués-1,2 ($R^2, R^3 = \text{alkyle}$) ne conduisant qu'à un seul alcool homoallylique.

Les oxirannes monosubstitués ($R^1 = \text{phényle}$), disubstitués-1,1 et trisubstitués, donnent des mélanges de produits.

Ouverture des oxétannes

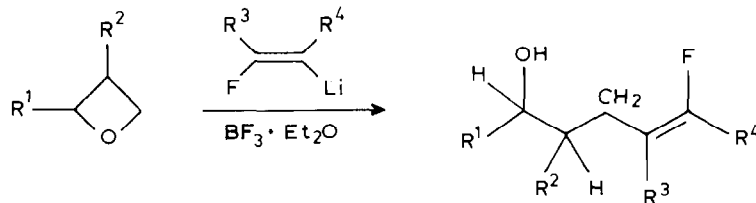
Les oxétannes, mis à part le premier terme, sont moins réactifs que les oxirannes vis-à-vis des organolithiens que nous utilisons. Dans le cas des essais 15 et 17, il est même nécessaire de prolonger le temps de réaction de plusieurs heures pour obtenir un résultat appréciable.

Nous avons également étudié ici l'influence de la température sur le rendement en utilisant *s*-BuCF=CFLi-(*E*) qui ne se décompose que vers -5°C . A -100°C , le rendement est de 68% (essai 16) (BF_3 et RLi sont relativement stables vis-à-vis l'un de l'autre à cette température). A -60°C , le rendement est de 59% et à -35°C il tombe à 12%. Il se crée alors probablement une entité inactive bore-lithium [5].

Il est intéressant de noter dans les résultats du Tableau 3 que le seul alcool fluoré obtenu dans l'essai 14 est l'alcool issu de l'attaque de l'organolithien sur le carbone le moins encombré. Il semble qu'on n'aboutisse pas ici à un carbocation secondaire stabilisé, l'attaque sur la position benzylique ne se faisant pas.

Les oxétannes étant des cycles moins tendus que les oxirannes, les rendements en produits d'ouverture sont plus faibles que précédemment. Les doublets de l'oxygène étant plus basiques dans un oxétanne [6] la complexation de l'acide de Lewis doit être plus grande: en fait, ce qui semble primer dans le cas de cette attaque nucléophile sur des petits cycles oxygénés, c'est la contrainte du cycle: plus elle est grande (oxiranne), meilleur est le rendement en alcool.

Tableau 3



Essai	R^1	R^2	R^3	R^4	Alcool ^d	Rdt. (%) ^c
13	H	H	F	F	$\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{CF}^3=\text{CF}^2\text{F}^1$ (13)	69 ^a
14	Ph	H	F	F	$\text{PhCHOH}(\text{CH}_2)_2\text{CF}^3=\text{CF}^2\text{F}^1$ (14)	66 ^b
15	<i>n</i> -Pr	Et	F	F	$\text{n-PrCHOHCH}(\text{Et})\text{CH}_2\text{CF}^3=\text{CF}^2\text{F}^1$ (15)	65 ^a
16	H	H	<i>s</i> -Bu	F	$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{CF}^3=\text{CF}^2\text{-s-Bu-(E)}$ (16)	68 ^b
17	<i>n</i> -Pr	Et	F	H	$\text{n-PrCHOHCH}(\text{Et})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CF}^2\text{F}^1$ (17)	48 ^b

^a Purification par distillation. ^b Purification par chromatographie sur colonne. ^c Mode opératoire 2. ^d F^2 et F^3 (essais 13-16) et F^2 et H (essai 17) en position *trans* l'un par rapport à l'autre.

Conclusion

Nous avons observé la grande régiosélectivité de l'attaque des organolithiens fluorovinylés sur les oxiranes et les oxétanes. Cette réaction n'est possible qu'en présence de $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. On obtient alors avec de bons rendements des alcools γ et δ éthyléniques bi- ou trifluorés. Une étude de la cyclisation de ces produits est en cours.

Partie expérimentale

Les spectres IR ont été enregistrés sur spectrophotomètre Perkin-Elmer 457 (NaCl), les spectres RMN sur appareil JEOL MH100 (CCl_4 , TMS, δ (ppm), J (Hz)) et JEOL FX 90Q (CDCl_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$, δ (ppm), J (Hz)). Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées sur un appareil Carlo Erba 4100 avec colonne en verre SE30 10% de 2 m. Les chromatographies sur colonne sont faites avec du gel de silice 60 (Merck).

Le chlorotrifluoroéthylène et le difluoro-1,1 éthylène ont été fournis par la firme ATOCHEM. Les organolithiens fluorovinylés ont été préparés comme suit: $\text{CF}_2=\text{CFLi}$ [7], $\text{RCF}=\text{CFLi}$ -(*E*) [7], $\text{CF}_2=\text{CHLi}$ [8]. Les oxiranes non commerciaux sont préparés par la méthode de Paquette [9]. L'oxétane non substitué est commercial (Janssen). Le phényl-2 oxétane et l'éthyl-3 propyl-2 oxétane sont respectivement préparés à partir des références 10 et 11. Toutes les réactions sont effectuées sous atmosphère d'azote.

Ouverture des oxiranes

Mode opératoire 1. A 0.06 mole d'organolithien vinylique fluoré préparé suivant les références ci-dessus, on ajoute rapidement à -110°C , 0.02 mole d'oxirane puis, lentement, 0.06 mole de $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. La solution est agitée 15 min à -80°C (essais 1-11), 20 min à -100°C (essai 12). Après hydrolyse par une solution saturée de NaHCO_3 et extraction à l'éther (3×30 ml), la phase organique est lavée par une solution saturée de NaCl, puis séchée sur MgSO_4 . Après évaporation des solvants, le brut réactionnel est distillé ou chromatographié.

Mode opératoire 2. Il est identique au précédent, à l'exception de l'ordre d'introduction des réactifs. $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ est ajouté rapidement en premier à -110°C , puis, lentement, l'oxirane.

Trifluoro-1,1,2 octène-1 ol-4 (**1**). Purification par chromatographie (cyclohexane/éther 80/20). IR: 3340, 1790 cm^{-1} . RMN ^1H : 0.95 (t,3H), 1.4 (m,6H), 2.35 (dm,2H), 2.7 (s,H), 3.8 (m,H). RMN ^{19}F : -41.5 (ddt, F^1) $^3\text{J}(\text{F}^1\text{F}^3)$ 32, $^2\text{J}(\text{F}^1\text{F}^2)$ 86, $^4\text{J}(\text{F}^1\text{H})$ 2.5; -61.0 (ddt, F^2) $^3\text{J}(\text{F}^2\text{F}^3)$ 113, $^4\text{J}(\text{F}^2\text{H})$ 4; -110.0 (ddt, F^3) $^3\text{J}(\text{F}^3\text{H})$ 22
Trifluoro-1,1,2 tridécène-1-ol-4 (**2**) [3].

Trifluorovinyl-2 cyclohexanol-1 (**3**) [3].

Trifluoro-1,1,2 phényl-4 butène-1 ol-4 (**4a**). Purification par CCM préparative (pentane/éther 85/15). IR: 3400, 1790 cm^{-1} . RMN ^1H : 2.6 (s,H), 2.65 (m,2H), 4.75 (t,H), 7.3 (m,5H). RMN ^{19}F : -40.9 (ddt, F^1) $^3\text{J}(\text{F}^1\text{F}^3)$ 32, $^2\text{J}(\text{F}^1\text{F}^2)$ 84.5, $^4\text{J}(\text{F}^1\text{H})$ 2.5; -60.8 (ddt, F^2) $^3\text{J}(\text{F}^2\text{F}^3)$ 112, $^4\text{J}(\text{F}^2\text{H})$ 3; -111.2 (dddd, F^3) $^3\text{J}(\text{F}^3\text{H})$ 23.5 et 20.5.

Trifluoro-1,1,2 phényl-3 butène-1 ol-4 (**4b**). Purification par CCM préparative (pentane/éther = 85/15). IR: 3400, 1790 cm^{-1} . RMN ^1H : 2.7(s,H), 3.5-3.9(m,H),

3,9(d,2H), 7,25(m,5H) RMN ^{19}F : -40.4 (dd, F^1) $^3\text{J}(\text{F}^1\text{F}^2)$ 32, $^2\text{J}(\text{F}^1\text{F}^2)$ 84; -59.5 (ddd, F^2) $^3\text{J}(\text{F}^2\text{F}^3)$ 112, $^4\text{J}(\text{F}^2\text{H})$ 3; -118.5 (tdt, F^3) $^3\text{J}(\text{F}^3\text{H})$ 32.

Trifluoro-1,1,2 méthyl-4 pentène-1 ol-4 (**5a**). RMN ^1H : 1.25 (s,6H), 2.45 (dm,2H), 3.1 (s,H). RMN ^{19}F : -41.5 (ddt, F^1) $^3\text{J}(\text{F}^1\text{F}^3)$ 33, $^2\text{J}(\text{F}^1\text{F}^2)$ 84, $^4\text{J}(\text{F}^1\text{H})$ 2.5; -60.3 (ddt, F^2) $^3\text{J}(\text{F}^2\text{F}^3)$ 13.5, $^4\text{J}(\text{F}^2\text{H})$ 4; -105.9 (ddt, F^3) $^3\text{J}(\text{F}^3\text{H})$ 25.

Trifluoro-1,1,2 méthyl-4 pentène-1 ol-3 (**5b**). RMN ^{19}F : -33.5 (F^1), -57.1 (F^2), -128.4 (F^3).

Trifluoro-1,1,2 triméthyl-4,6,6 heptène-1 ol-4 (**6a**). RMN ^{19}F : -41.4 (F^1), -60.1 (F^2), -104.4 (F^3).

Trifluoro-1,1,2 triméthyl-4,6,6 heptène-1 ol-3 (**6b**). RMN ^{19}F : -33.5 (F^1), -57.4 (F^2), -128.6 (F^3).

Trifluorovinyl-2 méthyl-1 cyclohexanol-1 (**7a**). RMN ^{19}F : -42.1 (F^1), -59.5 (F^2), -113.7 (F^3).

(Trifluoro-2,3,3 propène-2 ol-1)-1 méthyl-1 cyclopentane (**7b**). RMN ^{19}F : -33.9 (F^1), -57.5 (F^2), -127.9 (F^3).

Difluoro-5,6 dodécène-5 ol-8 (**8**). Purification par CCM préparative (cyclohexane/acétate d'éthyle 95/5) IR: 3400 cm^{-1} . RMN ^1H : 0.95 (t,6H), 1.4 (m,12H), 1.95 (s,H), 2.4 (dm,2H), 3.8(m,H). RMN ^{19}F : quintuplet à -90.0 ppm.

(Difluoro-1,2 méthyl-3 pentène-1)-2 cyclohexanol-1 (**9**) [3].

Difluoro-3,4 méthyl-5 phényl-1 heptène-3 ol-1 (**10a**). Purification par CCM préparative (cyclohexane/acétate d'éthyle 98/2). IR: 3400 cm^{-1} . RMN ^1H : 0.9–1.2 (m,6H), 1.3 (m,2H), 2.6–2.9 (m,4H), 4.75 (m,H), 7.2 (m,5H). RMN ^{19}F : -92.5 (dt, F^3) $^3\text{J}(\text{F}^3\text{F}^2)$ 124, $^3\text{J}(\text{F}^3\text{H})$ 22; -103.5 (dd, F^2) $^3\text{J}(\text{F}^2\text{H})$ 32.

Difluoro-3,4 méthyl-5 phényl-2 heptène-3 ol-1 (**10b**). Purification par CCM préparative (cyclohexane/acétate d'éthyle 98/2). IR: 3400 cm^{-1} . RMN ^1H : 0.95 (d,3H), 1.1 (t,3H), 1.35 (m,2H), 1.4 (s,H), 2.7 (m,2H), 3.9 (m,2H), 7.2 (m,5H). RMN ^{19}F : -103.2 (ddd, F^2) et -103.4 (ddd, $\text{F}^{2'}$) 2 diastéréoisomères dans le rapport 1/1; -101.4 (ddd, F^3). $^3\text{J}(\text{F}^2\text{F}^3)$ 124, $^3\text{J}(\text{F}^3\text{H})$ 25; $^4\text{J}(\text{F}^3\text{H})$ 4; $^3\text{J}(\text{F}^2\text{H})$ 33; $^4\text{J}(\text{F}^2\text{H})$ 5.

Difluoro-6,7 tétraméthyl-2,2,4,8 décène-6 ol-4 (**11**). IR: 3480 cm^{-1} . RMN ^1H : 0.95 (t,3H), 1.05 (s,9h), 1.1 (d,3H), 1.35 (s,3H), 1.4–1.55 (m,2H), 1.45 (s,H), 1.55 (s,2H), 2.4–2.9 (m,3H). RMN ^{19}F : -102.1 (ddt, F^2) et -102.3 (ddt, $\text{F}^{2'}$) 2 diastéréoisomères dans le rapport 1/1; -87.1 (ddt, F^3). $^3\text{J}(\text{F}^3\text{F}^2)$ 124, $^3\text{J}(\text{F}^3\text{H})$ 25, $^4\text{J}(\text{F}^3\text{H})$ 4, $^3\text{J}(\text{F}^2\text{H})$ 22, $^4\text{J}(\text{F}^2\text{H})$ 5.

(Difluoro-2,2 vinyl)-2 cyclohexanol-1 (**12**). Purification par chromatographie-éclair (cyclohexane/acétate d'éthyle 60/40). IR: 3360, 1740 cm^{-1} . RMN ^1H : 1–2.2 (m,9H), 2.25 (s,H), 3.2 (m,H), 4.1 (ddd,H, $^3\text{J}(\text{HH})$ 10). RMN ^{19}F : -24.7 (d, F^1) $^2\text{J}(\text{F}^1\text{F}^2)$ 47, $^3\text{J}(\text{F}^1\text{H})$ 25.5; -27.3 (dd, F^2) $^3\text{J}(\text{F}^2\text{H})$ 3.

Ouverture des oxétannes

Les modes opératoires sont identiques aux précédents sauf les temps de réaction: 15 min à -100°C (essais 13 et 16 avec, dans le cas de l'essai 16, ajout de 20 cm^3 d' Et_2O à -80°C au lithien $s\text{-BuCF}=\text{CFLi}$ -(*E*) déjà formé, avant d'ajouter BF_3 et l'oxétanne); 40 min à -100°C et 10 min à -85°C (essai 14); 5 h à -85°C (essai 15); 8 h à -85°C (essai 17).

Trifluoro-1,1,2 pentène-1 ol-5 (**13**). Eb $48^\circ\text{C}/10\text{ mmHg}$. IR: 3340, 1790 cm^{-1} . RMN ^1H : 1.8 (m,2H), 2.35 (dm,2H), 3.6 (t,2H), 3.8 (s,H). RMN ^{19}F : -43.1 (ddt, F^1) $^3\text{J}(\text{F}^1\text{F}^3)$ 32, $^2\text{J}(\text{F}^1\text{F}^2)$ 88, $^4\text{J}(\text{F}^1\text{H})$ 3; -62.1 (ddt, F^2) $^3\text{J}(\text{F}^2\text{F}^3)$ 114, $^4\text{J}(\text{F}^2\text{H})$ 4; -111.7 (ddt, F^3) $^3\text{J}(\text{F}^3\text{H})$ 22.

Trifluoro-1,1,2 phényl-5 pentène-1 ol-5 (**14**). Purification par chromatographie (cyclohexane/acétate d'éthyle 90/10). Eb. 64 °C/0.1 mmHg, $n_D^{20} = 1.4770$. IR: 3360, 1790 cm^{-1} . RMN ^1H : 1.95 (m,2H), 2.3 (s,H), 2.2-2.5 (dm,2H), 4.65 (t,H), 7.3 (m,5H). RMN ^{19}F : -43.0 (ddt, F^1) $^3\text{J}(\text{F}^1\text{F}^3)$ 32, $^3\text{J}(\text{F}^1\text{F}^2)$ 89, $^4\text{J}(\text{F}^1\text{H})$ 3; -61.8 (ddt, F^2) $^3\text{J}(\text{F}^2\text{F}^3)$ 114.5, $^4\text{J}(\text{F}^2\text{H})$ 4; -111.4 (ddt, F^3) $^3\text{J}(\text{F}^3\text{H})$ 21.

Ethyl-4 trifluoro-1,1,2 octène-1 ol-5 (**15**). Eb. 91 °C/12 mmHg. IR: 3380, 1790 cm^{-1} . RMN ^1H : 0.9 (t,6H), 1.2-1.7 (m,7H), 2.3 (dm,2H), 2.4 (m,H), 3.65 (m,H). RMN ^{19}F : -42.5 (dd, F^1) $^3\text{J}(\text{F}^1\text{F}^3)$ 31.5, $^2\text{J}(\text{F}^1\text{F}^2)$ 89.5; -65.0 (ddt, F^2) $^3\text{J}(\text{F}^2\text{F}^3)$ 113, $^4\text{J}(\text{F}^2\text{H})$ 4; -109.3 (ddt, F^3) $^3\text{J}(\text{F}^3\text{H})$ 20.5.

Difluoro-4,5 méthyl-6 octène-4 ol-1(E) (**16**). Purification par chromatographie (cyclohexane/acétate d'éthyle 90/10). IR: 3370 cm^{-1} . RMN ^1H : 0.95 (t,3H), 1.0 (d,3H), 1.45 (m,4H), 2.2-2.8 (m,3H), 2.7 (s,H), 3.65 (t,2H). RMN ^{19}F : -93.5 (dt, F^3) $^3\text{J}(\text{F}^3\text{F}^2)$ 123.5, $^3\text{J}(\text{F}^3\text{H})$ 23; -105.1 (dd, F^2) $^3\text{J}(\text{F}^2\text{H})$ 32.

Ethyl-4 difluoro-1,1 octène-1 ol-5 (**17**). Purification par chromatographie (cyclohexane/éther 75/25). IR: 3380, 1740 cm^{-1} . RMN ^1H : 0.9 (t,6H), 1.1-1.5 (m,7H), 1.65 (s,H), 2.05 (m,2H), 3.6 (m,H), 4.2(dtd,H). RMN ^{19}F : -25.8(d, F^1) -29.05(dd, F^2) et -26.2(d, $\text{F}^{1'}$) -29.45(dd, $\text{F}^{2'}$). 2 diastéréoisomères dans le rapport 3/1: $^2\text{J}(\text{F}^1\text{F}^2)$ 48, $^3\text{J}(\text{F}^2\text{H})$ 25, $^3\text{J}(\text{HF}^1)$ 4.

Remerciements

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

Bibliographie

- 1 M.J. Eis, J.E. Wrobel, B. Ganem, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 3693.
- 2 M. Yamaguchi, I. Hirao, Tetrahedron Lett., 24 (1983) 391; M. Yamaguchi, Y. Nobayashi, I. Hirao, ibid., 24 (1983) 5121.
- 3 J.P. Gillet, R. Sauvêtre, J.F. Normant, Synthesis, 5 (1986) 355.
- 4 T. Corona, P. Crotti, M. Ferretti, F. Macchia, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 8 (1985) 1607.
- 5 M. Yamaguchi, Y. Nobayashi, I. Hirao, Tetrahedron, 40 (1984) 4261.
- 6 S. Searles, M. Tamres, J. Am. Chem. Soc., 73 (1951) 3704.
- 7 S. Martin, R. Sauvêtre, J.F. Normant, J. Organomet. Chem., 264 (1984) 155.
- 8 R. Sauvêtre, J.F. Normant, Tetrahedron Lett., 22 (1981) 957.
- 9 L.A. Paquette, J.H. Barrett, Org. Synt., Vol. 5, 1973, p. 467, Wiley, New York.
- 10 K. Okuma, Y. Tanaka, S. Kaji, H. Ohta, J. Org. Chem., 48 (1983) 5133.
- 11 P. Picard, D. Leclercq, J.P. Bats, J. Moulines, Synthesis, 7 (1981) 550.