

SYNTHÈSE ET REACTIVITÉ D'ÉNYNES FLUORÉS *

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 Cedex 05 (France)*

(Reçu le 1er décembre 1986)

Summary

Several fluoroenynes have been prepared by palladium-catalyzed cross-coupling reactions. Cycloaddition reactions of these enynes give substituted cyclobutanes, whereas treatment with sulfuric acid leads to α -fluoro- α -allenic acid fluorides, lactones, α -fluoro- β -diketones or cyclic α -fluoroenones, according to the nature of the starting enyne. The cyclisation process is discussed.

Résumé

Nous décrivons la préparation d'énynes fluorés par réaction de couplage en présence de palladium. La réaction de cycloaddition de ces énynes conduit à des cyclobutanes substitués, tandis qu'en milieu acide concentré on obtient des fluorures d'acides alléniques α -fluorés, des lactones, des dicétones-1,3 α -fluorées ou des énonnes cycliques α -fluorées suivant la nature de l'ényne. Le mécanisme de la cyclisation est discuté.

Introduction

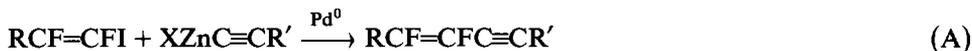
Nous avons décrit récemment [1,2] la préparation de diènes conjugués sélectivement fluorés, par réaction de couplage, avec catalyse au palladium [3], entre deux entités vinyliques ayant des géométries bien déterminées. Nous rapportons ici la réaction de couplage entre deux restes dont l'un est fluorovinyle et l'autre acétylénique. On obtient ainsi des énynes conjugués, la double liaison portant un, deux ou trois atomes de fluor dont les positions respectives sont parfaitement définies.

* En hommage à Monsieur le Professeur J. Tirouflet qui a su, dans le Pays de V. Grignard, convertir de nombreux chimistes organiciens et inorganiciens, à la Chimie Organométallique des métaux de transition.

Préparation des énynes fluorés

La réaction que nous avons étudiée peut s'envisager de deux façons:

(1) On peut procéder au couplage d'un dérivé iodo-vinyle fluoré avec un alcynylzinc (méthode A):



(2) On peut aussi coupler un fluorovinylzinc avec un halogénoalcyne (méthode B):



Les deux méthodes ont été testées et donnent des résultats comparables en ce qui concerne la vitesse de réaction. Par contre, la méthode B se caractérise par la formation du diyne $\text{R}'\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CR}'$ en quantité importante (20 à 30%), ce qui a pour effet de diminuer fortement le rendement en ényne désiré. Un abaissement de la température du milieu réactionnel (0°C) ou le remplacement de l'iodo-alcyne par un bromoalcyne (dans ce cas, il n'y a pas formation du diyne parasite mais la réaction est très ralentie) ne permet pas de contourner la difficulté.

Nous avons donc réalisé la synthèse des énynes fluorés en utilisant la méthode A. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1. Comme d'habitude avec cette réaction de couplage, la géométrie de l'alcène initial est respectée et se retrouve dans l'ényne; les rendements indiqués sont des rendements en produits distillés.

Pour ce qui est des dérivés iodovinyles fluorés utilisés, l'iodotrifluoroéthylène et le difluoro-1,1 iodo-2 éthylène (essais 1 et 2) ont été préparés et utilisés *in situ* à partir de $\text{CF}_2=\text{CFLi}$ [4] et de $\text{CF}_2=\text{CHLi}$ [5]. Les autres dérivés iodés sont préparés comme indiqué dans le Tableau 1.

Les temps de réaction sont de l'ordre d'une heure à $+20^\circ\text{C}$, sauf pour les essais 1 et 2 (24 h à $+20^\circ\text{C}$). Pour ceux-ci, les temps de réaction plus longs peuvent s'expliquer par la plus grande dilution du milieu réactionnel exigée par les différentes manipulations. Et les rendements plus faibles sont dus au fait que la manipulation dans ces deux cas exige deux étapes supplémentaires: (a) la métalla-

TABLEAU 1

RI + R'ZnCl $\xrightarrow{\text{Pd}^0}$ RR' + ZnClI					
No.	R	R'	RR' ^c		Rdt. (%)
1	$\text{CF}_2=\text{CF}$	$\text{HexC}\equiv\text{C}$	$\text{CF}^1\text{F}^2=\text{CF}^3\text{C}\equiv\text{CHex}$	1 ^a	62
2	$\text{CF}_2=\text{CH}$	$\text{HexC}\equiv\text{C}$	$\text{CF}^1\text{F}^2=\text{CHC}\equiv\text{CHex}$	2 ^a	66
3	$\text{BuCF}=\text{CF}-(\text{Z})$	$\text{HexC}\equiv\text{C}$	$\text{BuCF}^2=\text{CF}^1\text{C}\equiv\text{CHex}-(\text{E})$	3	88
4	$\text{HeptCF}=\text{CF}-(\text{E})$ [1]	$\text{BuC}\equiv\text{C}$	$\text{HeptCF}^2=\text{CF}^1\text{C}\equiv\text{CBu}-(\text{Z})$	4	90
5	$\text{PhCF}=\text{CCl}-(\text{Z})$ [6]	$\text{BuC}\equiv\text{C}$	$\text{PhCF}=\text{CClC}\equiv\text{CBu}-(\text{E})$	5	91
6	$s\text{-BuCF}=\text{CF}-(\text{Z})$ [4]	$\text{PrC}\equiv\text{C}$	$s\text{-BuCF}^2=\text{CF}^1\text{C}\equiv\text{CPr}-(\text{E})$	6 ^b	90
7	$s\text{-BuCF}=\text{CF}-(\text{Z})$ [4]	$\text{BuC}\equiv\text{C}$	$s\text{-BuCF}^2=\text{CF}^1\text{C}\equiv\text{CBu}-(\text{E})$	7 ^b	82
8	$s\text{-BuCF}=\text{CF}-(\text{Z})$ [4]	$\text{HexC}\equiv\text{C}$	$s\text{-BuCF}^2=\text{CF}^1\text{C}\equiv\text{CHex}-(\text{E})$	8 ^b	88

^a F¹ et F³ (pour 1) et F¹ et H (pour 2) en position *trans* l'un de l'autre. ^b Ces énynes ont été préparés pour étudier leur réaction d'hydratation. ^c Les énynes de type $\text{RCF}=\text{CFC}\equiv\text{CR}$ avec R = n-Bu ou s-Bu ont été préparés selon la réf. 4.

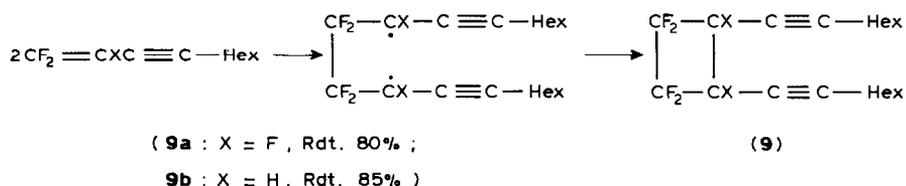
tion du chlorotrifluoroéthylène (essai 1) et du difluoro-1,1 éthylène (essai 2); (b) l'iodolyse de l'organolithien formé.

On notera, en comparant ces résultats avec ceux de la référence 1, que les alcynylzinc sont plus réactifs que les vinylzinc vis-à-vis des dérivés iodovinyls fluorés.

Réaction de cycloaddition [2 + 2] des énynes fluorés

Une première mise au point de Sharkey [7] parue en 1968 décrit la réaction de cycloaddition [2 + 2] des oléfines fluorées. Plus récemment [8], plusieurs auteurs ont étendu cette étude, notamment aux fluorooléfines conjuguées. Il est en général admis que la réaction procède par un mécanisme radicalaire en deux étapes, le diradical intermédiaire le plus stable étant le précurseur du produit final.

Nous avons étudié deux cas de cyclisation d'énynes fluorés: on obtient les perfluorocyclobutanes **9** avec de très bons rendements.



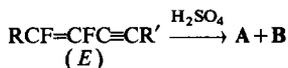
La présence d'un groupement CF₂ terminal étant pratiquement une exigence structurale pour que la réaction ait lieu, nous n'avons pas étudié le cas des énynes bisubstitués-1,4.

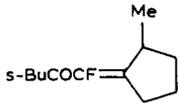
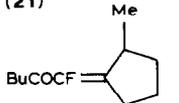
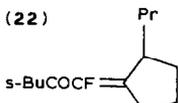
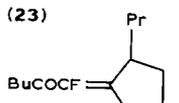
Ces cyclobutanes sont assez difficiles à obtenir. Il est nécessaire de chauffer l'ényne pur en tube scellé 8 h à +120°C dans le cas du motif trifluorovinyle. Le remplacement d'un atome de fluor par un atome d'hydrogène diminue encore la réactivité (40 h à +180°C pour la formation de **9b**). **9a** est en fait un couple d'isomères tel que *trans*/*cis* 60/40. Les deux isomères ont été séparés sur plaque préparative. Les arguments que nous avons retenus pour l'attribution de la configuration *trans* à l'isomère majoritaire sont:

- (1) Les deux atomes de fluor géminés de l'isomère *trans* sont dans un environnement plus analogue que ne le sont les deux mêmes atomes de l'isomère *cis*. Cela se traduit sur les spectres RMN ¹⁹F par un écart entre les déplacements chimiques de ces deux fluor, beaucoup plus faible pour l'isomère *trans*.
- (2) C'est l'isomère *trans* qui migre le plus vite. La plus grande asymétrie du groupement CF₂ de l'isomère *cis* entraîne une plus grande polarité de la molécule, donc une plus faible mobilité sur gel de silice.
- (3) L'atome de fluor isolé a un signal en RMN ¹⁹F qui sort toujours à champ plus faible pour l'isomère *trans*. Nous retiendrons ce résultat par analogie avec ce que nous avons démontré pour la réaction de cycloaddition des fluorodiènes [9].

Le produit **9b** n'est constitué, par contre, que d'un seul isomère. Nous lui avons attribué la configuration *trans* par analogie avec les résultats obtenus au cours de la réaction de cycloaddition des diènes [9]. Ici, des deux atomes de fluor géminés, c'est celui qui se trouve en *cis* de l'atome d'hydrogène qui est le plus déblindé. Ceci est également vérifié quand un atome de fluor remplace l'atome d'hydrogène [9].

TABLEAU 2



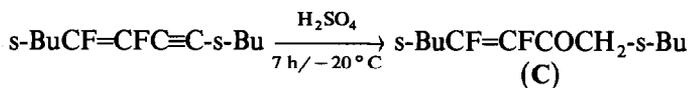
No.	R	R'	A	Rdt. B (%) ^a en A	Rdt. E/Z (%) ^a en B	Conditions opératoires (h/°C)
1	s-Bu	Pr	s-BuCOCHF ₂ COBu	(13) 83	-	6/20
2	s-Bu	s-Bu	s-BuCOCHF ₂ COCH ₂ -s-Bu	(14) 82	-	7/20
3	s-Bu	Bu	s-BuCOCHF ₂ COPent	(15) 10	 73	79/21 4/20
4	Bu	Bu	BuCOCHF ₂ COPent	(16) 12	 70	71/29 1/20
5	s-Bu	Hex	s-BuCOCHF ₂ COHept	(17) 16	 64	87/13 6/20
6	Bu	Hex	BuCOCHF ₂ COHept	(18) 16	 75	70/30 2/20

^a Dans les deux premiers exemples, les rendements sont des rendements en produits distillés; dans les suivants, des rendements CPV (étalon: bromo-1 tridécano).

Hydratation des énynes difluorés-1,2

Contrairement au cas précédent, on n'observe pas la formation d'intermédiaire allénique. On obtient deux types de produits **A** et **B** (Tableau 2).

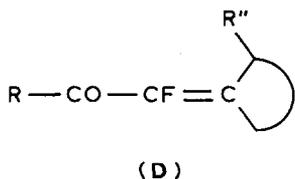
(1) *Les produits A.* L'analyse de l'ensemble des propriétés spectrales a montré que les produits **A** étaient des dicétones-1,3 α -fluorées. Nous avons étudié la réaction de formation de **A** dans l'acide sulfurique concentré (94%) à -20°C sur un exemple où **A** était le seul produit formé (essai 2). Au bout de 7 h, l'ényne est totalement transformé en un produit **C** identifié comme étant une cétone α -éthylénique difluorée-1,2 (*Z/E* 60/40). Quatre heures supplémentaires dans l'acide à $+20^\circ\text{C}$ sont nécessaires pour que la réaction soit totale (obtention de **14**).



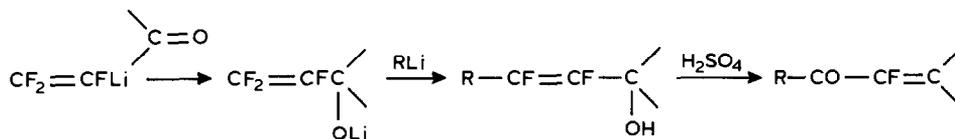
Nous avons vérifié sur deux autres exemples que l'hydratation par l'acide sulfurique concentré de cétones de type **C**, préparées selon des méthodes mises au point au

Il est possible de séparer parfaitement ces produits sur plaque préparative: nous l'avons fait pour $R = R' = n\text{-Bu}$ (essai 4).

L'étude détaillée de toutes les analyses faites concernant ces produits, et notamment les spectres de RMN ^{19}F , nous a progressivement amené à penser que **B** devait avoir une structure d' α -fluoroénone β, β' -disubstituée du type **D**.



Des dérivés analogues ont déjà été préparés au laboratoire [12] rapidement et avec un rendement global de l'ordre de 50% selon le schéma réactionnel suivant:

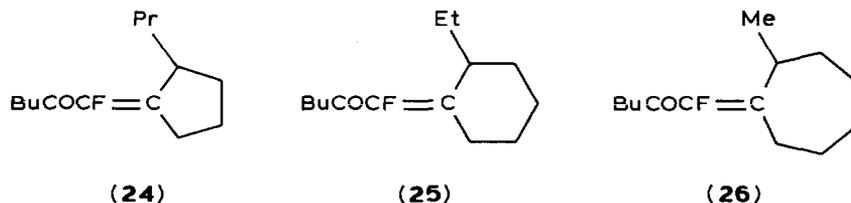


Par cette voie, nous avons ainsi préparé $\text{BuCOCF}=\text{C}(\text{Me})\text{Cyclopentane}$ **E**-(*Z* + *E*) et vérifié que toutes ses caractéristiques coïncidaient avec toutes celles du produit **22** (essai 4), En particulier: CPV: deux pics (correspondant aux isomères *Z* et *E*) ayant des temps de rétention identiques pour les deux produits. IR: superposition en fréquence et en intensité de deux vibrations très intenses à 1695 et 1640 cm^{-1} . RMN ^1H : doublet à 1.10 ppm pour le groupement méthyle porté par le carbone en *cis* du fluor (isomère *Z*); doublet à 1.15 ppm pour le groupement méthyle porté par le carbone en *trans* du fluor (isomère *E*). RMN ^{19}F : deux signaux à -61.3 et -65.0 ppm, superposables deux à deux.

Le produit **B** résulte donc d'une cyclisation préférentielle à 5 chaînons. Notons que cette cyclisation ne se fait pas sur un atome de carbone primaire (pas de produit **B** quand $R' = n\text{-Pr}$ ou $s\text{-Bu}$). Ainsi, **B** n'est pas cyclo- $\text{C}_6\text{H}_{10}=\text{FCCOBu}$ (IR: 1625 cm^{-1} ; RMN ^{19}F : -63.5 ppm), résultat d'une fermeture à six chaînons.

Nous avons démontré de façon identique que la structure du produit **21** (essai 3) était bien celle indiquée dans le Tableau 2.

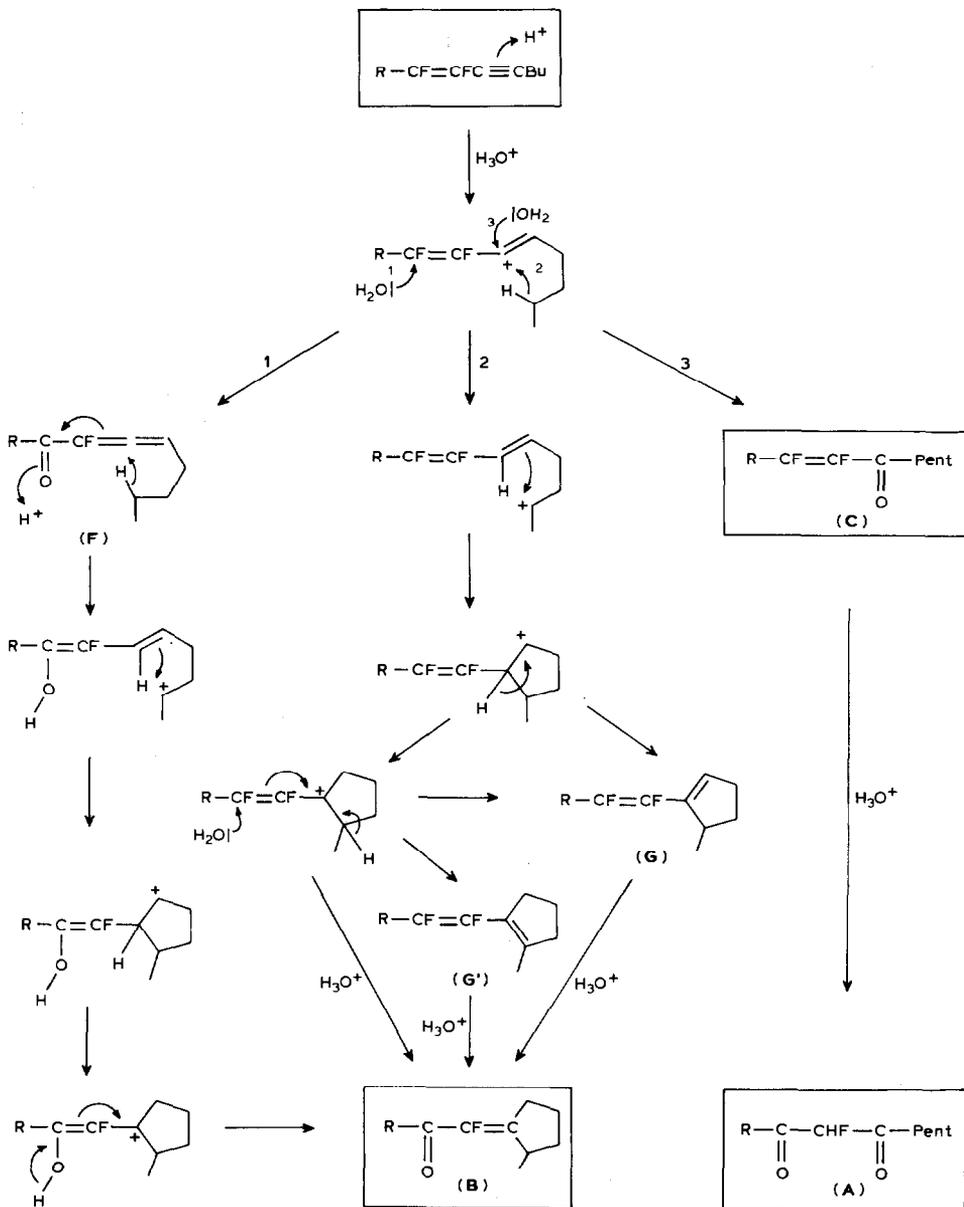
Pour démontrer la structure du produit **24** (essai 6, Tableau 2), nous avons préparé selon la réf. 12 les trois cétones **24**, **25** et **26**.



Seul le produit **24** ainsi préparé a des caractéristiques coïncidant exactement avec celles du produit **B** obtenu par hydratation. Des écarts importants entre les spectres

de **B** et de **25** et **26** permettent d'écarter ces deux dernières structures (fermeture à six et sept chaînons). En particulier: CPV: écarts dans les temps de rétention. IR: 1635 cm^{-1} pour **B**, 1625 cm^{-1} pour **25**, 1620 cm^{-1} pour **26**. RMN ^{19}F : -61.1 et -64.0 ppm pour **B** (*Z* et *E*), -64.9 et -65.1 ppm pour **25** (*Z* et *E*), -64.3 et -66.7 ppm pour **26** (*Z* et *E*).

La démonstration est identique pour la structure de **23** (essai 5) qui est celle indiquée dans le Tableau 2. L'ensemble des impuretés fluorées qui sont détectées dans cette réaction d'hydratation ne dépasse pas un à deux pour cent.



SCHEMA 1

Nous avons émis deux hypothèses concernant le mécanisme de la réaction de formation de **B** (voir Schéma 1).

Voie 1 (passage par une cétone fluoroallénique **F**). Cette voie peut être écartée car, par exemple, dans le cas où $R' = s\text{-Bu}$ (essai 2, pas de produit **B**), **F** devrait être retrouvée telle quelle ou sous forme de son produit d'hydratation de type **A**. Ce qui n'est pas le cas lorsque la réaction est effectuée à -15°C . D'autre part, les cétones alléniques ne donnent pas les produits de cyclisation [13]. Nous l'avons vérifié dans le cas de $\text{MeCOCH}=\text{C}=\text{CHBu}$.

Enfin si l'attaque de l'eau se faisait sur le carbocation fluoré formé au cours de la première étape, on devrait observer un ralentissement de la réaction dans le cas où le radical **R** gêne l'approche du nucléophile (essais 2, 3, 5) (comme on l'observe pour la transformation $\text{C} \rightarrow \text{A}$), ce qui n'est pas le cas.

Voie 2. Cette voie d'accès nous semble pouvoir être retenue, bien que des intermédiaires possibles, comme les fluorodiènes **G** et **G'**, n'aient pu être isolés (la vitesse de la réaction $\text{G} \rightarrow \text{B}$ étant bien supérieure à celle de la formation de **G**) [9].

Il y aurait d'abord, au niveau du carbocation issu de l'addition d'un proton sur l'ényne, une compétition entre l'attaque nucléophile de l'eau (conduisant à **C**, voie 3) et une migration d'hydrure (1,5) [14] se faisant par l'intermédiaire d'un état de transition à 6 chaînons (voie 2). (Les deux réactions se font au niveau du carbone central du cation diénique). Cette possibilité d'activation sélective d'un carbone saturé de chaîne alkyle, phénomène rare, serait dû au gain d'énergie résultant de la formation d'un système diénique conjugué.

Dans le cas où $R = \text{Pr}$ ou $s\text{-Bu}$, la migration d'hydrure entraîne la formation d'un carbocation primaire beaucoup moins stable, d'où le fait qu'alors seuls sont obtenus les produits résultant de l'attaque de l'eau. Dans les autres cas, il y aurait ensuite une cyclisation. Ce type de fermeture à 5 chaînons, beaucoup plus connu pour la formation des cycles à 6 chaînons, a cependant déjà été rapporté [15]. Le nouveau carbocation secondaire obtenu peut à son tour évoluer de deux façons: (1) départ d'un proton avec formation du fluorodiène **G**, l'hydrolyse ultérieure de celui-ci conduisant à **B**; (2) transfert sigmatropique (1,2) avec formation d'un nouveau carbocation tertiaire plus stable. L'hydrolyse ultérieure peut conduire à **B**, mais le départ d'un proton est également possible ici. On obtient **G** ou **G'** hydrolysables en **B**.

Conclusion

La réaction de couplage, en présence de palladium comme catalyseur, entre les alcynylzincs et les dérivés iodovinylés fluorés, permet d'accéder aux fluoroénynes avec de très bons rendements. Ces composés donnent des perfluorocyclobutanes substitués (par réaction de cycloaddition [2 + 2]), ainsi que diverses cétones α -éthyléniques α -fluorées et dicétones-1,3 α -fluorées. Une hypothèse de mécanisme de la réaction de cyclisation à 5 chaînons mise en évidence a été proposée.

Partie expérimentale

Les spectres de RMN ont été enregistrés 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 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 [16]. Pour la préparation du catalyseur $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, voir réf. 1. Toutes les réactions sont faites sous atmosphère d'azote, sauf les réactions d'hydratation où une atmosphère inerte est superflue: dans ce cas, il est conseillé d'opérer sous une hotte bien ventilée. Le chlorotrifluoroéthylène et le difluoro-1,1 éthylène ont été fournis par la firme ATOCHEM.

Préparation du difluoro-1,2 iodo-1 hexène-1 (Z) (selon [4]).

Eb. 51–52°C/13 mmHg, n_D^{20} 1.4625. IR: 1690 cm^{-1} . RMN ^1H : 0.95 (t, 3H); 1.5 (m, 4H); 2.65 (dq, 2H); $^3\text{J}(\text{HF}(1))$ 20, $^4\text{J}(\text{HF}(2))$ 7.5. RMN ^{19}F : -67.0 (dt, F(1)); -64.6 (dt, F(2)), $^3\text{J}(\text{F}(1)\text{F}(2))$ 141, (F(2) est l'atome de fluor géminé à l'iode).

Préparation du difluoro-4,5 diméthyl-3,8 décène-4 yne-6-(E) (selon [4])

Eb. 88–89°C/11 mmHg. n_D^{20} = 1.4427. IR: 2220, 1680 cm^{-1} . RMN ^1H : 0.9 (t, 6H); 1.14 (d, 3H); 1.16 (d, 3H); 1.5 (m, 4H); 2.6 (m, 1H); 2.75 (dm, 1H). RMN ^{19}F : -92.0 (ddd, F(1)); -90.0 (ddd, F(2)), $^3\text{J}(\text{F}(1)\text{F}(2))$ 134, $^3\text{J}(\text{F}(2)\text{H})$ 27, $^4\text{J}(\text{F}(1)\text{H})$ 9, $^5\text{J}(\text{F}(1)\text{H})$ 4, $^6\text{J}(\text{F}(2)\text{H})$ 3. (F(1) est l'atome de fluor situé en α de la triple liaison).

Préparation du difluoro-5,6 dodécène-5 yne-7-(E) (déjà décrit [4])

I. Préparation des fluoroéynes 1 et 2. A une solution de 0.052 mole d'octyne diluée dans un mélange de 25 cm^3 de THF + 25 cm^3 Et_2O refroidie à 0°C, on ajoute un équivalent de n-BuLi. Après 30 min d'agitation à +20°C, on introduit successivement:

- (1) à 0°C, 1.05 équivalent de ZnCl_2 (préalablement fondu et broyé sous azote) dissous dans 20 cm^3 de THF (agite 30 min à +20°C);
- (2) à +20°C, 6×10^{-4} mole de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ($\approx 3\%$) dissous dans 25 cm^3 de THF;
- (3) à 0°C, 0.050 mole d'une solution de $\text{CF}_2=\text{CFI}$ ou de $\text{CF}_2=\text{CHI}$ préparés comme suit: $\text{CF}_2=\text{CFI}$: préparé à partir d'une solution de 0.050 mole de $\text{CF}_2=\text{CFLi}$ à laquelle on ajoute 0.052 mole d'iode dissous dans 25 cm^3 de THF (agite 15 min à -100°C). Le milieu réactionnel est ensuite porté à 0°C et ajouté au zincique. $\text{CF}_2=\text{CHI}$: préparé à partir d'une solution de 0.050 mole de $\text{CF}_2=\text{CHLi}$ (suite du mode opératoire identique à ci-dessus).

Après l'addition de l'iodovinyle au zincique, on maintient l'agitation 24 h à +20°C. Puis le milieu 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 recueilli pour faire précipiter les sels de palladium. Le mélange est alors filtré sur une courte colonne de gel de silice (solvant: pentane), le solvant évaporé et le produit distillé.

Trifluoro-1,1,2 décène-1 yne-3 (1). Eb. 62–63°C/12 mmHg, n_D^{20} = 1.4140. IR: 2230, 1755 cm^{-1} . RMN ^1H : 0.95 (t, 3H); 1.4 (m, 8H); 2.4 (m, 2H). RMN ^{19}F : -50.8 (ddt, F(1)); -29.9 (ddt, F(2)); -107.8 (ddt, F(3)), $^3\text{J}(\text{F}(1)\text{F}(3))$ 115, $^2\text{J}(\text{F}(1)\text{F}(2))$ 53, $^6\text{J}(\text{F}(1)\text{H})$ 2, $^3\text{J}(\text{F}(2)\text{F}(3))$ 28, $^6\text{J}(\text{F}(2)\text{H})$ 2, $^5\text{J}(\text{F}(3)\text{H})$ 5.

Difluoro-1,1 décène-1 yne-3 (2). Eb. 65–66°C/12 mmHg, n_D^{20} = 1.4270. IR: 2235, 1720 cm^{-1} . RMN ^1H : 0.9 (t, 3H); 1.4 (m, 8H); 2.3 (m, 2H); 4.55 (dt, 1H), $^3\text{J}(\text{H}(\text{F}(1)))$ 23, $^5\text{J}(\text{HH})$ 2. RMN ^{19}F : -14.8 (dd, F(1)); -20.2 (d, F(2)), $^2\text{J}(\text{F}(1)\text{F}(2))$ 12, $^3\text{J}(\text{F}(2)\text{H})$ = 0.

II. Préparation des fluoroéynes 3 à 8. A une solution de 0.020 mole d'alcyne-zinc dans 25 cm^3 de THF + 25 cm^3 Et_2O , on ajoute 6×10^{-4} mole de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$,

comme ci-dessus, puis 0.018 mole de l'iodovinyle désiré. On maintient l'agitation pendant une heure. La suite du mode opératoire est identique à la précédente.

Difluoro-5,6 tétradécène-5 yne-7-(E) (3). Eb. 68–69 °C/0.2 mmHg, $n_D^{20} = 1.4508$. IR: 2230 cm^{-1} . RMN ^1H : 0.9 (t, 6H); 1.4 (m, 12H); 2.4 (m, 4H). RMN ^{19}F : -91.4 (dt, F(1)); -78.2 (dt, F(2)), $^3J(\text{F}(1)\text{F}(2))$ 134, $^4J(\text{F}(1)\text{H})$ 5, $^3J(\text{F}(2)\text{H})$ 22.

Difluoro-7,8 pentadécène-7 yne-5-(Z) (4). Eb. 88 °C/0.2 mmHg, $n_D^{20} = 1.4471$. IR: 2220, 1690 cm^{-1} . RMN ^1H : 0.9 (t, 6H); 1.4 (m, 14H); 2.1–2.6 (m, 4H), RMN ^{19}F : -76.9 (dtt, F₁); -62.5 (td, F₂), $^3J(\text{F}(1)\text{F}(2))$ 17, $^5J(\text{F}(1)\text{H})$ 5, $^4J(\text{F}(1)\text{H})$ 2, $^3J(\text{F}(2)\text{H})$ 22

Chloro-2 fluoro-1 phényl-1 octène-1 yne-3-(E) 5. Eb. 117 °C/0.2 mmHg, $n_D^{20} = 1.5665$. IR: 2215 cm^{-1} . RMN ^1H : 0.95 (t, 3H); 1.4 (m, 4H); 2.4 (m, 2H); 7.4–7.8 (m, 5H). RMN ^{19}F : -34.4 (s).

Difluoro-4,5 méthyl-3 décène-4 yne-6-(E) (6). Eb. 82 °C/10 mmHg, $n_D^{20} = 1.4425$. IR: 2230 cm^{-1} . RMN ^1H : 0.95 (t, 6H); 1.15 (d, 3H); 1.5 (m, 4H); 2.4 (m, 2H); 2.8 (dhept, 1H), $^3J(\text{HF}(2))$ 27.5, $^4J(\text{HF}(1))$ 7. RMN ^{19}F : -92.4 (ddt, F(1)); -90.2 (dd, F(2)) $^3J(\text{F}(1)\text{F}(2))$ 134, $^5J(\text{F}(1)\text{H})$ 5.

Difluoro-4,5 méthyl-3 undécène-4 yne-6-(E) (7). Eb. 39–40 °C/0.2 mmHg. $n_D^{20} = 1.4431$. IR: 2230 cm^{-1} . RMN ^1H : 0.95 (t, 6H); 1.15 (d, 3H); 1.5 (m, 6H); 2.4 (m, 2H); 2.85 (dhept, 1H), $^3J(\text{HF}(2))$ 27.5, $^4J(\text{HF}(1))$ 7. RMN ^{19}F : -92.4 (ddt, F(1)); -90.2 (dd, F(2)), $^3J(\text{F}(1)\text{F}(2))$ 134, $^5J(\text{F}(1)\text{H})$ 4 (couplage avec le CH₂ propargylique).

Difluoro-4,5 méthyl-3 tridécène-4 yne-6-(E) (8). Eb. 64 °C/0.2 mmHg, $n_D^{20} = 1.4499$. IR: 2230 cm^{-1} . RMN ^1H : 0.95 (t, 6H); 1.15 (d, 3H); 1.4 (m, 10H); 2.4 (m, 2H); 2.85 (dhept, 1H). $^3J(\text{HF}(2))$ 27.5, $^4J(\text{HF}(1))$ 7. RMN ^{19}F : -92.3 (ddt, F(1)); -90.2 (dd, F(2)), $^3J(\text{F}(1)\text{F}(2))$ 134, $^5J(\text{F}(1)\text{H})$ 5 (couplage avec le CH₂ propargylique).

III. Réaction de cycloaddition. L'ényne pur est chauffé en tube scellé 8 h à 120 °C (pour l'obtention de 9a) ou 40 h à 180 °C (pour l'obtention de 9b). Le brut réactionnel est filtré sur une courte colonne de gel de silice (solvant: pentane). Les deux isomères de 9a sont séparés sur plaque préparative fluorescente Merck (3 migrations, solvant: pentane).

Di(octynyl-1)-1,2 hexafluoro-1,2,3,3,4,4 cyclobutane (9a). IR: 2250 cm^{-1} , $n_D^{20} = 1.4276$. RMN ^1H (*cis* + *trans*): 0.9 (t, 6H); 1.4 (m, 16H); 2.35 (m, 4H). RMN ^{19}F : 9a *trans*: -64.5 (dm, F(1)); -59.7 (dm, F(2)); -95.3 (s, F(3)), $^2J(\text{F}(1)\text{F}(2))$ 217. 9a *cis*: -67.4 (dm, F(1)); -55.7 (dm, F(2)); -105.6 (s, F(3)), $^2J(\text{F}(1)\text{F}(2))$ 208. (F(1) et F(2) sont géminés, F(1) en position *cis* de la triple liaison).

Di(octynyl-1)-1,2 tétrafluoro-3,3,4,4 cyclobutane (9b). IR: 2250 cm^{-1} , $n_D^{20} = 1.4382$. RMN ^1H : 0.9 (t, 6H); 1.4 (m, 16H); 2.2 (m, 4H); 3.3 (m, 2H). RMN ^{19}F : -64.2 (dm, F(1)); -47.0 (dm, F(2)) $^2J(\text{F}(1)\text{F}(2))$ 203 (F(2) en position *cis* de l'atome d'hydrogène).

IV. Réaction d'hydratation. Dans un tricol de 100 cm^3 contenant 30 ml d'acide sulfurique concentré (94%), on introduit 0.020 mole du fluoroényne désiré. La température et le temps de réaction sont indiqués dans le texte et le Tableau 2. 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, séchée sur MgSO₄. Après évaporation des solvants, les dicétones 13, 14, 19 et 20 sont distillées. Les lactones 11 et 12 et les autres cétones sont séparées sur plaque préparative fluorescente Merck (10 migrations; pentane/éther 99/1). Les cétones

s-BuCF=CFCOCH₃-(*E*) et BuCF=CFCOBu-(*Z* + *E*) sont préparées respectivement selon les références 10 et 11.

Fluorure de fluoro-2 décadiène-2,3 oyle (**10**). IR: 1960, 1830 cm⁻¹. RMN ¹H: 0.95 (t, 3H); 1.4 (m, 8H); 2.4 (m, 2H); 6.6 (td, 1H), ⁴J(HF(2)) 2. RMN ¹⁹F: +81.0 (d, F(1)); -87.6 (dd, F(2)), ³J(F(1)F(2)) 30.5.

Fluoro-2 décène-2 olide-1,4 (**11**). IR: 1780, 1680 cm⁻¹. RMN ¹H: 0.9 (t, 3H); 1.4 (m, 8H); 1.8 (m, 2H); 5.05 (dq, H_b), ³J(H_bH) 6, ³J(H_bH_a) 2, ⁴J(H_bF) 6, 6.85 (t, H_a), ³J(H_aF) 2, ³J(H_aH_b) 2, RMN ¹⁹F: -79.1 (dd, F), ³J(FH_a) 2, ⁴J(FH_b) 6.

Fluoro-4 pentyl-1 pentène-3 olide-1,5 (**12**). IR: 1740, 1675 cm⁻¹. RMN ¹H: 0.9 (t, 3H); 1.4 (m, 6H); 1.75 (m, 2H), 2.55 (q, 2H_b), ³J(H_bH_a) 5, ³J(H_bH_c) 5, ⁴J(H_bF) 5, 4.55 (m, H_c), 6.35 (dt, H_a), ³J(H_aF) 10, ³J(H_aH_b) 5. RMN ¹⁹F: -65.2 (dt, F), ³J(FH_a) 10, ⁴J(FH_b) 5.

Fluoro-5 méthyl-3 décanedione-4,6 (**13**). Eb. 45°C/0.05 mmHg, *n*_D²⁰ = 1.4415. IR: 1740, 1715 cm⁻¹. RMN ¹H: 0.95 (2t, 6H); 1.05 (d, 3H, dicétone); 1.13 (d, 3H, éno); 1.5 (m, 6H); 2.5 (td, 2H); 2.8 (m, 1H); 5.3 (dd, 1H); 13.1 (s, 1H) (éno). RMN ¹⁹F: -132.3 (dd, F(1)) (dicétone); -114.0 (s, F(2)) (éno), ²J(F(1)H) 50, ⁴J(F(1)H) 11 et 4.

Fluoro-5 diméthyl-3,8 décanedione-4,6 (**14**). Eb. 52°C/0.02 mmHg, *n*_D²⁰ = 1.4420. IR: 1740, 1715 cm⁻¹. RMN ¹H: 0.9 (2t, 6H); 1.10 (d, 3H); 1.20 (d, 3H); 1.2-2.1 (m, 5H); 2.5 (m, 2H); 2.9 (m, 1H); 5.35 (d, 1H); 13.3 (s, 1H). RMN ¹⁹F: -131.8 (dt, F(1)) (dicétone); -113.2 (s, F(2)) (éno), ²J(F(1)H) 51, ⁴J(F(1)H) 10.

Fluoro-5 méthyl-3 undécanedione-4,6 (**15**). IR: 1715 cm⁻¹. RMN ¹H: 5.35 (d, 1H). RMN ¹⁹F: -132.3 (dd, F(1)) (dicétone); -114.0 (s, F(2)) (éno). ²J(F(1)H) 50, ⁴J(F(1)H) 11.

Fluoro-6 dodécanedione-5,7 (**16**). IR: 1740, 1715 cm⁻¹, *n*_D²⁰ = 1.4450. RMN ¹H: 5.3 (d, 1H). RMN ¹⁹F: -131.6 (d, F(1)) (dicétone); -113.1 (s, F(2)) (éno). ²J(F(1)H) 49.

Fluoro-5 méthyl-3 tridécanedione-4,6 (**17**). IR: 1740, 1715 cm⁻¹. RMN ¹H: 5.35 (d, 1H). RMN ¹⁹F: -132.3 (dd, F(1)) (dicétone); -114.0 (s, F(2)) (éno). ²J(F(1)H) 50, ⁴J(F(1)H) 10.

Fluoro-6 tétradécanedione-5,7 (**18**). IR: 1715 cm⁻¹. RMN ¹H: 5.3 (d, 1H). RMN ¹⁹F: -131.8 (d, F(1)) (dicétone); -113.2 (s, F(2)) (éno). ²J(F(1)H) 51.

Fluoro-3 méthyl-5 heptanedione-2,4 (**19**). Eb. 64°C/11 mmHg, *n*_D²⁰ = 1.4300. IR: 1735, 1715 cm⁻¹. RMN ¹H: 0.95 (2t, 3H); 1.05 (d, 3H); 1.15 (d, 3H); 2.15 (d, 3H, éno); 2.3 (d, 3H, dicétone); 2.9 (m, 1H); 5.35 (dd, 1H); 13.1 (s, 1H) (éno). RMN ¹⁹F: -130.8 (dq, F(1)) (dicétone); -112.7 (s, F(2)) (éno), ²J(F(1)H) 50, ⁴J(F(1)H) 5 et 4.

Fluoro-6 undécanedione-5,7 (**20**). Eb. 55°C/0.05 mmHg, *n*_D²⁰ = 1.4360. IR: 1740, 1720 cm⁻¹. RMN ¹H: 0.95 (t, 6H); 1.4 (m, 8H); 2.6 (m, 4H); 5.35 (d, 1H). RMN ¹⁹F: -131.8 (dt, F(1)) (dicétone); -113.2 (t, F(2)) (éno), ²J(F(1)H) 51, ⁴J(F(1)H) 3, ⁴J(F(2)H) 3.

Les points d'ébullition mentionnés ci-après pour les produits **21** à **26** sont ceux obtenus par la préparation de ceux-ci selon la référence 12 (les produits **21** à **24** obtenus par la réaction d'hydratation n'étant pas distillés).

(Méthyl-1 cyclopentylidène)-1 fluoro-1 méthyl-3 oxo-2 pentane (**21**). Eb. 72-73°C/0.4 mmHg. IR: 1695, 1640 cm⁻¹. RMN ¹H: 0.9 (t, 3H); 1.10 (d, 3H); 1.15 (d, 3H); 1.2-2.0 (m, 6H); 2.5-3.4 (m, 4H). RMN ¹⁹F: -62.1 (m, *Z*); -65.9 (m, *E*).

(Méthyl-1 cyclopentylidène)-1 fluoro-1 oxo-2 hexane (**22E**). IR: 1695, 1640 cm^{-1} . RMN ^1H : 0.9 (t, 3H); 1.15 (d, 3H); 1.2–1.9 (m, 8H); 2.6 (td, 2H); 2.7 (m, 2H); 3.0 (m, 1H), $^4J(\text{HF})$ 4. RMN ^{19}F : –65.0 (m).

(Méthyl-1 cyclopentylidène)-1 fluoro-1 oxo-2 hexane (**22Z**). IR: 1695, 1635 cm^{-1} . RMN ^1H : 0.95 (t, 3H); 1.10 (d, 3H); 1.2–1.9 (m, 8H); 2.6 (m, 4H); 3.4 (m, 1H). RMN ^{19}F : –61.3 (m).

(Propyl-1 cyclopentylidène)-1 fluoro-1 méthyl-3 oxo-2 pentane (**23**). Eb. 99–101°C/0.6 mmHg. IR: 1695, 1630 cm^{-1} . RMN ^1H : 0.9 (2t, 6H); 1.1 (d, 3H); 1.2–1.9 (m, 10H); 2.4–3.4 (m, 4H). RMN ^{19}F : –61.9 (m, Z); –64.8 (m, E)

(Propyl-1 cyclopentylidène)-1 fluoro-1 oxo-2 hexane (**24**). Eb. 99–103°C/0.2 mmHg. IR: 1695, 1632 cm^{-1} . RMN ^1H : 0.95 (t, 6H); 1.2–1.9 (m, 12H); 2.4–3.7 (m, 5H). RMN ^{19}F : –61.1 (m, Z); –64.0 (m, E).

(Ethyl-1 cyclohexylidène)-1 fluoro-1 oxo-2 hexane (**25**). Eb. 100–103°C/0.3 mmHg. IR: 1695, 1627 cm^{-1} . RMN ^1H : 0.85 et 0.95 (2t, 6H); 1.2–2.0 (m, 12H); 2.65 (dt, 2H); 2.8–3.7 (m, 3H), $^4J(\text{HF})$ 4. RMN ^{19}F : –64.9 (m, Z); –65.1 (m, E).

(Méthyl-1 cycloheptylidène)-1 fluoro-1 oxo-2 hexane (**26**). Eb. 91–94°C/0.1 mmHg. IR: 1695, 1620 cm^{-1} . RMN ^1H : 0.95 (t, 3H); 1.05 (d, 3H); 1.2–2.2 (m, 12H); 2.65 (td, 2H); 3.0–3.6 (m, 3H), $^4J(\text{HF})$ 4. RMN ^{19}F : –64.3 (m, Z); –66.7 (m, E).

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 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 Voir par exemple: E.I. Negishi, *Current trends in Organic Synthesis*, H. Nozaki, Pergamon Press, 1983, p. 269.
- 4 S. Martin, R. Sauvêtre et J.F. Normant, *J. Organomet. Chem.*, 264 (1984) 155.
- 5 R. Sauvêtre et J.F. Normant, *Tetrahedron Lett.*, 22 (1981) 957.
- 6 S. Martin, R. Sauvêtre et J.F. Normant, *J. Organomet. Chem.*, 303 (1986) 317.
- 7 W.H. Sharkey, in P. Tarrant (Ed.), *Fluorine Chemistry Reviews*, vol. 2, Marcel Dekker, New York, 1968.
- 8 P.D. Bartlett et G.M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 7923; D.J. Burton, Y. Inouye et J.A. Headley, *ibid.*, 102 (1980) 3980; W.R. Dolbier et C.R. Burkholder, *J. Org. Chem.*, 49 (1984) 2381; D.C. England, F.J. Weigert et J.C. Calabrese, *ibid.*, 49 (1984) 4816; W.R. Dolbier, C.R. Burkholder, G.E. Wicks, G.J. Palenik et M. Gawron, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 7183; W.R. Dolbier, M. Seabury, D. Daly et B.E. Smart, *J. Org. Chem.*, 51 (1986) 974.
- 9 F. Tellier, R. Sauvêtre et J.F. Normant, en cours de publication.
- 10 J.P. Gillet, R. Sauvêtre et J.F. Normant, *Synthesis*, (1986) 538.
- 11 R. Sauvêtre, D. Masure, C. Chuit et J.F. Normant, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 288 (1979) 335.
- 12 C. Chuit, R. Sauvêtre, D. Masure, M. Baudry, J.F. Normant et J. Villieras, *J. Chem. Res.*, (S), (1977) 104.
- 13 M. Bertrand et C. Rouvier, *Bull. Soc. Chim. France*, (1968) 2533.
- 14 P. Ahlberg, *Advances in Physical organic chemistry*, Vol. 19, 1983, Academic Press, London; M. Saunders et J.J. Stofko, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 252.
- 15 A.C. Cope et P.E. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 1643.
- 16 S.C. Watson et J.F. Eastham, *J. Organomet. Chem.*, 9 (1967) 165.