

Préparation et réactivité de $\text{Et}_3\text{SiCF}=\text{CFM}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{ZnBr}$)

Pascal Martinet, Raymond Sauvêtre *, et Jean-François 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 5 décembre 1988)

Abstract

$\text{Et}_3\text{SiCF}=\text{CFM}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{ZnBr}$) has been prepared from $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ via 1,2-difluoro-1-triethylsilylethylene. Its reactions with electrophiles opens a way to *trans*-difluoro alkenes bearing various substituents.

Résumé

$\text{Et}_3\text{SiCF}=\text{CFM}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{ZnBr}$) a été préparé à partir de $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ via le difluoro-1,2 triéthylsilyl-1 éthylène. La réaction de cet organométallique avec des électrophiles permet d'accéder aux difluoro-1,2 alcènes *trans* diversement substitués.

Dans notre étude générale de fluoration sélective des sites insaturés, et en particulier dans le domaine des fluorovinylsilanes [1,2], nous avons abordé le problème de la préparation et de la réactivité du difluoro-1,2 triéthylsilyl-1 éthylène ($\text{CHF}=\text{CFSiEt}_3$, **1a**), monomère qui nous semble particulièrement attractif pour la construction de molécules fluorées plus élaborées. Le but était d'atteindre les

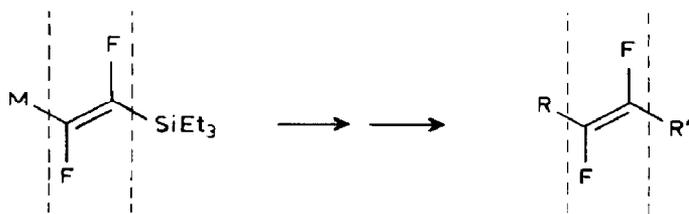


2a-(*Z*): $\text{M} = \text{Li}$,

2b-(*E*): $\text{M} = \text{ZnBr}$)

organométalliques de type **2** et d'étudier leur réactivité en utilisant successivement les deux pôles réactifs de la molécule, à savoir: l'organométallique puis le vinylsilane.

Ceci devait nous permettre d'intégrer le motif difluoro-1,2 alcène *trans* à l'intérieur de diverses structures (où R et R' dans le schéma ci-dessous sont des groupements quelconques).



Une publication récente de Hiyama et al. concernant une préparation de **1a** [3] nous incite à rapporter les résultats que nous avons obtenus en étudiant ce difluorovinylsilane.

Nous avons synthétisé **1** en deux étapes. La première étape permet d'accéder au trifluorovinylsilane [1] à partir du chlorotrifluoroéthylène: le trifluorovinylolithium formé intermédiairement par échange chlore-lithium est piégé par un trialkylchlorosilane [2] (Rdt. 80–85%). La deuxième étape consiste à traiter le trifluorovinylsilane par LiAlH_4 [3]. Cette réaction de substitution d'un atome de fluor par un atome d'hydrogène dans le groupement trifluorovinyle a été étudiée à plusieurs reprises [4].



(**1a**: $\text{R}_3 = \text{Et}_3$, Rdt. 87%, $Z/E = 97/3$;

1b: $\text{R}_3 = \text{Me}_2\text{Ph}$, Rdt. 92%, $Z/E = 93/7$)

Nous avons trouvé pour notre part que la réaction était terminée, à $+20^\circ\text{C}$, respectivement en 4 h et 1 h pour **1a** et **1b** et que l'isomère *Z* était obtenu très nettement majoritaire dans les deux cas.

Réactivité de l'organolithien **2a**

L'organolithien **2a**(*Z*) est obtenu rapidement à basse température (il est instable au-dessus de -80°C) par métallation de **1a** par le *n*-butyllithium dans un mélange

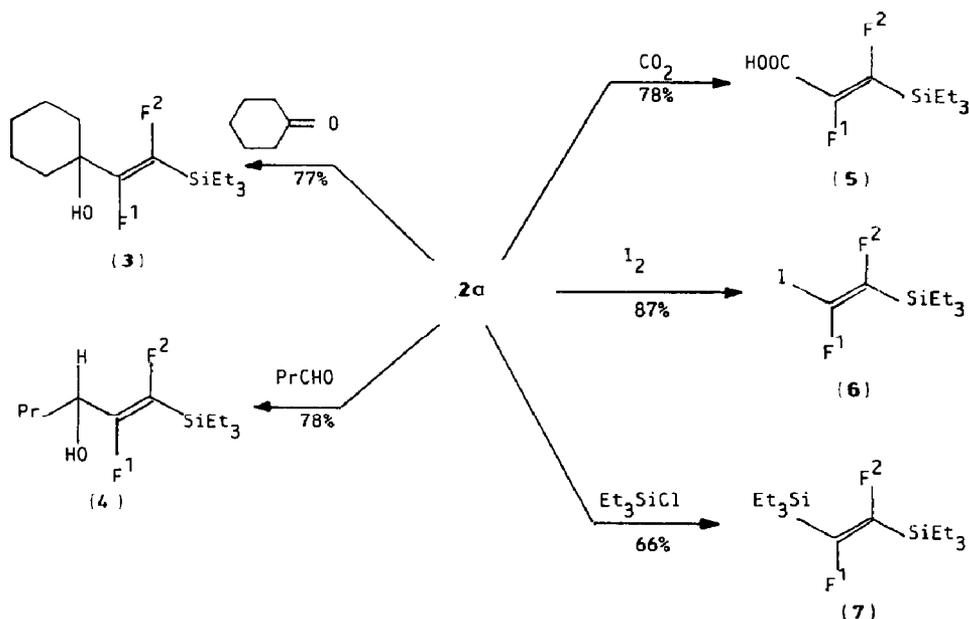


Schéma 1

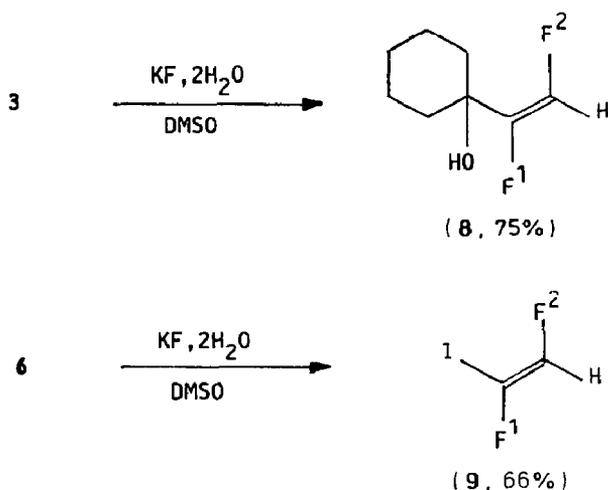


Schéma 2

éther/THF. Il réagit bien à -90°C avec les électrophiles réactifs (Schéma 1). On obtient divers difluoroalcènes silylés fonctionnalisés. Les bons rendements en produits de condensation permettent de dire que la métallation se fait au moins à 90%. De plus 2a donne accès aux structures difluoro-1,2 alcènes *trans* pures à 100% car l'isomère 2a(*E*) est totalement instable quelle que soit la température et ne peut, par conséquent, conduire aux structures *cis* isomères des précédentes.

A partir de ces produits on peut alors:

(a) soit mettre en jeu la fonction "vinylosilane" présente au départ dans 2a. C'est ce que nous avons fait avec la protodésilylation de 3 et 6 (Schéma 2); (b) soit utiliser la nouvelle fonction créée à partir de 2a. Ainsi par exemple, le dérivé iodo-vinyle 6 peut donner des réactions de couplage avec des organozinciques variés (Schéma 3)

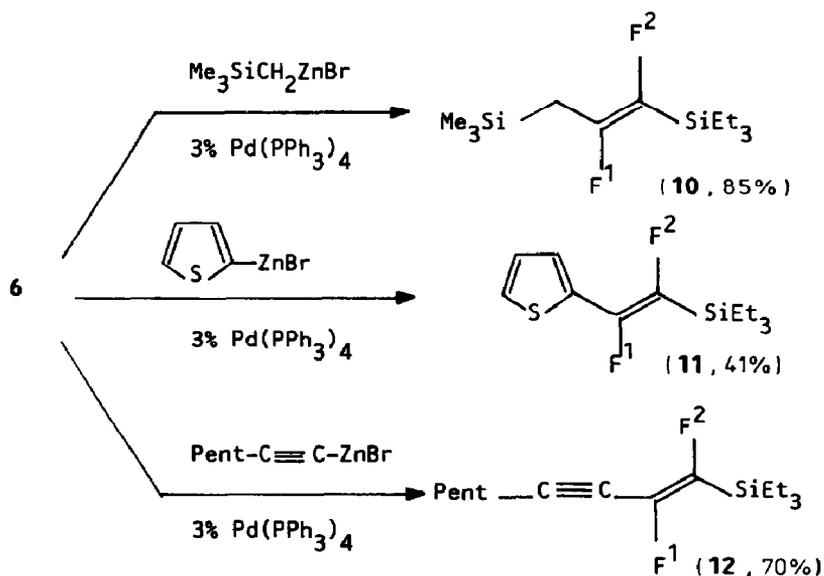


Schéma 3

(la réactivité des vinylsilanes obtenus pouvant encore une fois ici être envisagée ultérieurement).

Réactivité de l'organozincique 2b

L'organozincique **2b**(*E*) est issu de **2a**(*Z*) par transmétallation. Celle-ci est rapide à basse température (-100°C) avec ZnBr_2 . La stabilité de **2b**(*E*) dans son milieu d'origine est remarquable (plusieurs jours à température ambiante).

Nous avons testé **2b**(*E*) dans des réactions de couplage classiques avec des dérivés iodo-vinyls en présence de 3% de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. Avec l'iodo-1 butène (*E*) et le difluoro-1,2 iodo-1 heptène-1 (*Z*) (**18**), on obtient les fluorodiènes silylés **13** et **14** (Schéma 4) dans lesquels la géométrie des doubles liaisons est parfaitement fixée.

Nous avons utilisé le diène **14** en tant qu'intermédiaire dans la synthèse du triène **17** (Schéma 5), homologue fluoré de l'undécatriène $-1,3\text{-}E,5\text{-}E$ [5], ce dernier extrait de l'essence de Galbanum et intéressant pour ses propriétés olfactives. Dans cette synthèse, nous montrons l'exploitation de la fonction "vinylsilane" disponible dans **14** pour la construction de la troisième double liaison.

En conclusion, nous avons montré que l'on pouvait utiliser successivement les deux fonctions disponibles du difluoro-1,2 métal-2 triéthylsilyl-1 éthylène (**2**) afin de construire des molécules fluorées variées avec une très grande pureté.

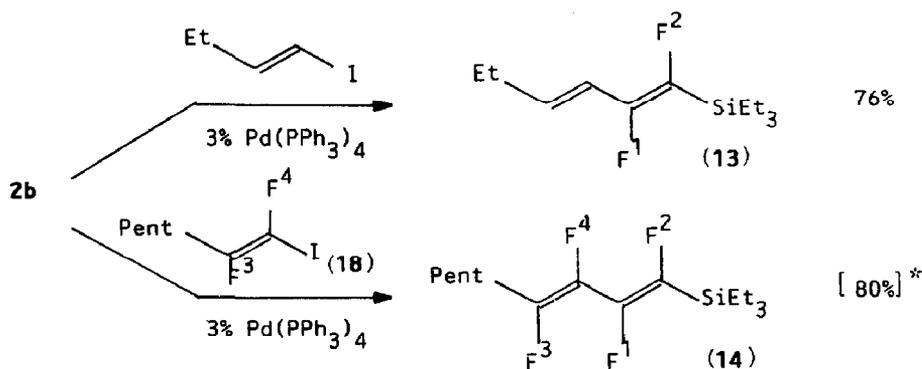


Schéma 4. * Rendement estimé. Ce diène n'a pas été distillé: il a été utilisé brut directement dans la synthèse du triène **17**.

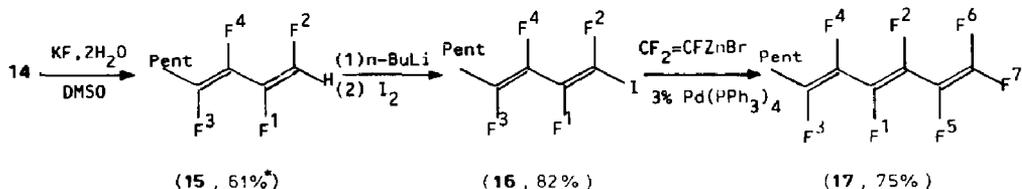


Schéma 5

* Rendement global par rapport à **18**.

Partie expérimentale

Les spectres IR ont été enregistrés sur spectrophotomètre Perkin-Elmer 457 (NaCl), les spectres RMN sur appareil JEOL FX 90 Q et BRUCKER AC 200 (CDCl₃, TMS, δ (ppm), J (Hz) pour ¹H et ¹³C; CDCl₃, C₆H₅CF₃, δ (ppm), J (Hz) pour ¹⁹F). Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées sur un appareil Carlo Erba 4100 avec colonne en verre SE30 10% de deux mètres. Les chromatographies sur colonne et les filtrations sont faites avec du gel de silice 60 Merck. Le chlorotrifluoroéthylène a été fourni par la firme Atochem. Tous les produits isolés ont donné des analyses satisfaisantes.

I. Préparation des difluorovinylsilanes **1a** et **1b**

Notre mode opératoire est proche de celui décrit par Hiyama [3]. On ajoute, à 0°C, 0.025 mole d'une solution de LiAlH₄ dans le THF à 0.020 mole de CF₂=CFSiEt₃ dissoute dans 10 cm³ de THF. La réaction se poursuit à +20°C pendant 1 h (pour **1b**) ou 4 h (pour **1a**). Après l'addition de l'hydrure, un échauffement peut se produire: dans ce cas, refroidir le réacteur de façon à maintenir la température à +20°C. L'hydrolyse est effectuée en deux temps à -20°C: on ajoute d'abord de l'acétate d'éthyle puis H₂SO₄ dilué à 25%. Après extraction à l'éther, neutralisation par une solution saturée de NaHCO₃ et lavage par une solution saturée de NaCl, la phase organique est séchée sur MgSO₄.

Difluoro-1,2 triéthylsilyl-1 éthylène (1a). Rdt. 87% (si les solvants et le produit sont distillés sous pression normale) Eb. 146–148°C/760 mmHg. Rdt. 75% (si les solvants sont éliminés à l'évaporateur rotatif) Eb. 47–48°C/10 mmHg. ($Z/E = 97/3$; rapport déterminé par CPV), Litt. [3]: Eb. 62°C/33 mmHg.

IR: 1645, 1460, 1235, 1090, 1005, 820, 730 cm⁻¹.

RMN ¹H: 0.8 (q, 6H) 1.0 (t, 9H), 7.5 (dd, H) ²J(HF¹) 79, ³J(HF²) 12.

RMN ¹⁹F: isomère *Z* - 110.1 (dd, F¹), ³J(F¹F²) 127.8, ²J(F¹H) 79, -117.5 (dd, F²), ³J(F²F¹) 127.8, ³J(F²H) 12; isomère *E* - 82.4 (dd, F¹), ³J(F¹F²) 19.8, ²J(F¹H) 75.5, -93.7 (dd, F²), ³J(F²F¹) 19.8, ³J(F²H) 22.9.

RMN ¹³C: 2.4, 7.0, 154.5 (dd), ¹J(CF) 238.3, ²J(CF) 53.0, 161.0 (dd), ¹J(CF) 257.2, ²J(CF) 54.4.

Difluoro-1,2 diméthylphényl-1 éthylène (1b). Rdt. 92% Eb. 91–94°C/10 mmHg ($Z/E = 93/7$, déterminé par CPV).

IR: 3060, 1635, 1425, 1250, 1110, 1090, 835, 815, 780 cm⁻¹.

RMN ¹H: 0.5 (s, 6H), 7.2–7.4 (m, 5H), 7.45 (dd, H), ²J(HF¹) 77.8, ³J(HF²) 10.7.

RMN ¹⁹F: isomère *Z* - 107.9 (dd, F¹), ³J(F¹F²) 130.5, ²J(F¹H) 77.8, -116.5 (dd, F²), ³J(F²F¹) 130.5, ³J(F²H) 10.7; isomère *E* - 81.1 (dd, F¹), ³J(F¹F²) 18.8, ²J(F¹H) 77.4, -94.1 (dd, F²), ³J(F²F¹) 18.8, ³J(F²H) 21.5.

RMN ¹³C: -4.0, 128.1, 129.9, 133.9, 134.9, 154.1 (dd), ¹J(CF) 241.4, ²J(CF) 53.4, 160.6 (dd), ¹J(CF) 257.1, ²J(CF) 53.0.

II. Préparation de l'organolithien **2a** et réactivité

On ajoute goutte à goutte à -100°C, 0.022 mole de n-BuLi (1.6 N/hexane) à 0.02 mole de **1a** dissoute dans 30 cm³ de THF + 20 cm³ d'éther. On agite 30 min à -90°C: **2a** est alors disponible.

Note: il est possible d'observer la formation de traces (IR) de BuC≡CSiEt₃ (ce produit se forme par décomposition de **2a**: élimination de LiF puis réattaque du fluoroalcyne par le butyllithium) surtout dans les cas de l'isolement de **6** et **12**.

(*Difluoro-1,2 triéthylsilyl-2 éthylène*)-1 cyclohexanol-1 (Z) (3). A la solution de **2a** préparée ci-dessus, on ajoute à -100°C 0.024 mole de cyclohexanone dissoute dans 10 cm^3 d'éther et laisse agir 30 min à -90°C . On hydrolyse par H_2SO_4 dilué à froid et extrait à l'éther. Après neutralisation par une solution saturée de NaHCO_3 et lavage par l'eau salée, la phase organique est séchée sur MgSO_4 . Les solvants sont évaporés et le brut recueilli distillé sur un peu de NaHCO_3 . Rdt. 77% (Z 100%), Eb. $92^{\circ}\text{C}/0.1\text{ mmHg}$.

IR: 3380, 1650, 1450, 1090, 965, 735 cm^{-1} .

RMN ^1H : 0.75 (q, 6H), 1.0 (t, 9H), 1.3–2.0 (m, 10H), 2.3 (s, OH).

RMN ^{19}F : -92.4 (d, F^1), $^3\text{J}(\text{F}^1\text{F}^2)$ 126.3, -106.9 (d, F^2), $^3\text{J}(\text{F}^2\text{F}^1)$ 126.3.

RMN ^{13}C : 1.1, 5.7, 20.0, 23.8, 33.6, 71.5 (d), $^2\text{J}(\text{CF})$ 25.4, 153.8 (dd), $^1\text{J}(\text{CF})$ 264.3, $^2\text{J}(\text{CF})$ 84.8, 165.2 (dd), $^1\text{J}(\text{CF})$ 239.7, $^2\text{J}(\text{CF})$, 33.2.

Difluoro-1,2 triéthylsilyl-1 hexène-1 ol-3 (Z) (4). A la solution de **2a** préparée ci-dessus, on ajoute à -100°C 0.024 mole de butanal dissoute dans 10 cm^3 d'éther et laisse agir 30 min à -90°C . La suite du mode opératoire est identique au précédent. Rdt. 78% (Z 100%) Eb. $86^{\circ}\text{C}/0.7\text{ mmHg}$.

IR: 3340, 1665, 1460, 1160, 1100, 1005, 735 cm^{-1} .

RMN ^1H : 0.75 (q, 6H), 0.9 (t, 9H), 1.0 (t, 3H), 1.4 (m, 2H), 1.7 (m, 2H), 2.65 (s, OH), 4.75 (m, H).

RMN ^{19}F : -101.3 (dd, F^1), $^3\text{J}(\text{F}^1\text{F}^2)$ 126, $^3\text{J}(\text{F}^1\text{H})$ 26.3, -108.3 (dd, F^2), $^3\text{J}(\text{F}^2\text{F}^1)$ 126, $^4\text{J}(\text{F}^2\text{H})$ 3.8.

RMN ^{13}C : 2.6, 7.1, 13.8, 18.9, 35.7, 65.5 (dd), $^2\text{J}(\text{CF})$ 25.1, $^3\text{J}(\text{CF})$ 3.7, 155.9 (dd), $^1\text{J}(\text{CF})$ 261.1, $^2\text{J}(\text{CF})$ 72.6, 165.5 (dd), $^1\text{J}(\text{CF})$ 241.5, $^2\text{J}(\text{CF})$ 38.6.

Acide difluoro-2,3 triéthylsilyl-3 propène-2 oïque (Z) (5). Dans la solution de **2a** préparée précédemment, on fait barboter un courant de CO_2 gazeux pendant 30 min, la température étant maintenue à -90°C . Après dilution par H_2SO_4 à 25% et extraction à l'éther, **5** est purifié par un traitement acide/base classique. Les solvants sont évaporés et l'acide distillé. Rdt. 78% (Z 100%), Eb. $110^{\circ}\text{C}/1\text{ mmHg}$. IR: 3500–2500, 1710, 1620, 1130, 1005, 870, 740 cm^{-1}

RMN ^1H : 0.85 (q, 6H) 1.05 (t, 9H) 11.7 (s, OH)

RMN ^{19}F : -75.2 (d, F^1), $^3\text{J}(\text{F}^1\text{F}^2)$ 132, -97.3 (d, F^2), $^3\text{J}(\text{F}^2\text{F}^1)$ 132.

RMN ^{13}C : 2.3, 7.0, 150.9 (dd), $^1\text{J}(\text{CF})$ 231.5, $^2\text{J}(\text{CF})$ 30.1, 161.8 (d, $>\text{C}=\text{O}$), $^2\text{J}(\text{CF})$ 29.7, 169.2 (dd), $^1\text{J}(\text{CF})$ 303.4, $^2\text{J}(\text{CF})$ 77.6.

Difluoro-1,2 triéthylsilyl-1 iodo-2 éthylène (E) (6). A la solution de **2a** préparée ci-dessus, on ajoute à -100°C , 0.03 mole d'iode dissoute dans 20 cm^3 de THF. On maintient l'agitation pendant 30 min à -90°C . La suite du mode opératoire est identique à celle de **3** (on fait un lavage supplémentaire avec une solution saturée de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ pour éliminer l'iode résiduel). Le produit est distillé sur un peu de cuivre en poudre. Rdt. 87% (E 100%), Eb. $96^{\circ}\text{C}/15\text{ mmHg}$.

IR: 1610, 1130, 1110, 1000, 905, 730 cm^{-1} .

RMN ^1H : 0.8 (q, 6H), 1.0 (t, 9H).

RMN ^{19}F : -53.7 (d, F^1), $^3\text{J}(\text{F}^1\text{F}^2)$ 145, -76.0 (d, F^2), $^3\text{J}(\text{F}^2\text{F}^1)$ 145.

RMN ^{13}C : 2.5, 6.9, 112.4 (dd), $^1\text{J}(\text{CF})$ 311.5, $^2\text{J}(\text{CF})$ 63.1, 163.1 (dd), $^1\text{J}(\text{CF})$ 274.2, $^2\text{J}(\text{CF})$ 62.7.

Difluoro-1,2 bis-triéthylsilyl-1,2 éthylène (E) (7). A la solution de **2a** préparée précédemment, on ajoute à -100°C , 0.03 mole d' Et_3SiCl . On maintient l'agitation 30 min à -90°C . La suite du mode opératoire est identique à celle de **3**. Rdt. 66% (E 100%), Eb. $87\text{--}88^{\circ}\text{C}/0.9\text{ mmHg}$.

IR: 2880–2960, 1460, 1415, 1380, 1235, 1055, 1005, 970, 770, 730, 680 cm^{-1} .

RMN ^1H : 0.77 (q, 6H), 1.0 (t, 9H).

RMN ^{19}F : –100.96 (s, 2F).

RMN ^{13}C : 3.1, 7.4, 172.1 (dd), $^1\text{J}(\text{CF})$ 300.0, $^2\text{J}(\text{CF})$ 105.2.

III. Réaction de protodésilylation de 3 et 6

Cette réaction est effectuée selon un processus que nous avons décrit [2]. On ajoute rapidement 0.02 mole de 3 (ou 6) à une solution de 0.04 mole de KF et 0.05 mole d'eau dans 30 cm^3 de DMSO. On agite une heure à +50 °C puis le milieu réactionnel est versé sur de l'acide sulfurique à 25% glacé. Après traitements habituels, les solvants sont évaporés et $\text{Et}_3\text{SiOSiEt}_3$ peut être éliminé (dans le cas de la préparation de 8) par filtration du brut sur une petite colonne de gel de silice. L'éther silylé est élué au cyclohexane et 8 à l'éther. 8 peut ensuite être rectifié.

(Difluoro-1,2 éthényl)-1 cyclohexanol-1 (E) (8). Cet alcool est distillé sur un peu de NaHCO_3 en poudre. Rdt. 75% (E 100%), Eb. 74 °C/10 mmHg.

IR: 3300, 1695, 1445, 1130, 1060, 960, 735 cm^{-1} .

RMN ^1H : 1.3–2.0 (m, 10H), 2.7 (s, OH), 7.0 (dd, H), $^2\text{J}(\text{HF}^2)$ 75, $^3\text{J}(\text{HF}^1)$ 7.

RMN ^{19}F : –107.6 (dd, F^1), $^3\text{J}(\text{F}^1\text{F}^2)$ 127.4, $^3\text{J}(\text{F}^1\text{H})$ 7, –113.4 (dd, F^2), $^3\text{J}(\text{F}^2\text{F}^1)$ 127.4, $^2\text{J}(\text{F}^2\text{H})$ 75.

RMN ^{13}C : 22.1, 25.7, 35.0, 72.0 (dd), $^2\text{J}(\text{CF})$ 12.8, $^3\text{J}(\text{CF})$ 3.7, 137.6 (dd), $^1\text{J}(\text{CF})$ 246.2, $^2\text{J}(\text{CF})$ 73.3, 157.2 (dd), $^1\text{J}(\text{CF})$ 239.8, $^2\text{J}(\text{CF})$ 29.7.

Difluoro-1,2 iodo-1 éthylène (Z) (9).

Ici, lorsque la réaction de protodésilylation est terminée, elle n'est pas hydrolysée. Le produit est distillé directement sous le vide de la trompe à eau et recueilli dans un piège (–70 °C). Il est séché (MgSO_4) puis rectifié. Rdt. 66%, (Z 100%) (contient ~ 4% d'hexyne-CPV), Eb. 49–50 °C/760 mmHg.

IR: 3080, 2260, 1270, 1150, 1120, 780 cm^{-1} .

RMN ^1H : 7.45 (dd, H), $^2\text{J}(\text{HF}^2)$ 76.4, $^3\text{J}(\text{HF}^1)$ 0.9.

RMN ^{19}F : –68.9 (d, F^1), $^3\text{J}(\text{F}^1\text{F}^2)$ 145, –95.7 (dd, F^2), $^3\text{J}(\text{F}^2\text{F}^1)$ 145, $^2\text{J}(\text{F}^2\text{H})$ 76.3.

RMN ^{13}C : 104.1 (dd), $^1\text{J}(\text{CF})$ 314.9, $^2\text{J}(\text{CF})$ 56.4, 146.3 (dd), $^1\text{J}(\text{CF})$ 247.7, $^2\text{J}(\text{CF})$ 56.4.

IV. Réactions de couplage avec 6

Difluoro-1,2 triéthylsilyl-1 triméthylsilyl-3 propène-1 (Z) (10). A 0.025 mole de $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{ZnBr}$ (préparé par action d'une solution de 0.027 mole de ZnBr_2/THF sur 0.025 mole de $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}/\text{Et}_2\text{O}$, 20 min à +20 °C), on ajoute à +20 °C, 0.7 g de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (~ 3%) et 0.02 mole de 6 dissous dans 30 cm^3 de THF. On maintient l'agitation pendant 6 h, puis le mélange 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 résiduel pour faire précipiter les sels de palladium. Le mélange est alors filtré sur une petite colonne de gel de silice (solvant: pentane). Le solvant est évaporé sous vide réduit et le produit distillé. Rdt.: 85% (Z 100%), Eb. 60 °C/0.8 mmHg.

IR: 1665, 1460, 1410, 1245, 1160, 1075, 1015, 1005, 940, 845, 735 cm^{-1} .

RMN ^1H : 0.1 (s, 9H), 0.7 (q, 6H), 0.95 (t, 9H), 1.85 (dd, H), $^3\text{J}(\text{HF}^1)$ 27, $^4\text{J}(\text{HF}^2)$ 6.5.

RMN ^{19}F : -71.9 (dt, F^1), $^3J(\text{F}^1\text{F}^2)$ 125, $^3J(\text{F}^1\text{H})$ 27, -112.0 (dt, F^2), $^3J(\text{F}^2\text{F}^1)$ 125, $^4J(\text{F}^2\text{H})$ 6.

RMN ^{13}C : -0.1 , 3.9, 7.3, 18.4 (d), $^2J(\text{CF})$ 28, 152.8 (dd), $^1J(\text{CF})$ 250.7, $^2J(\text{CF})$ 77.0, 166.1 (dd), $^1J(\text{CF})$ 234.2, $^2J(\text{CF})$ 43.5.

Difluoro-1,2 triéthylsilyl-1 thiényl-2 éthylène (Z) (11). A 0.03 mole de thiényl-ZnBr, on ajoute à $+20^\circ\text{C}$, 0.7 g de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ($\sim 3\%$) et 0.02 mole de **6** dissous dans 30 cm^3 de THF. On maintient l'agitation pendant 4 h. La suite du mode opératoire est identique à celle décrite pour la préparation de **10**. Rdt. 41% (Z 100%), Eb. $74\text{--}75^\circ\text{C}/0.1$ mmHg.

IR: 1635, 1085, 1000, 850, 735, 695 cm^{-1} .

RMN ^1H : 0.8 (m, 6H), 1.05 (m, 9H), 7.1 (m, H), 7.35 (m, 2H).

RMN ^{19}F : -85.8 (d, F^1), $^3J(\text{F}^1\text{F}^2)$ 123, -97.3 (d, F^2), $^3J(\text{F}^2\text{F}^1)$ 123.

RMN ^{13}C : 2.8, 7.3, 125.5 (dd), $J(\text{CF})$ 4.2 et 2.5, 127.1, 127.2, 127.4, 156.1 (dd), $^1J(\text{CF})$ 269.8, $^2J(\text{CF})$ 77.1, 158.2 (dd), $^1J(\text{CF})$ 223.6, $^2J(\text{CF})$ 39.4.

Difluoro-1,2 triéthylsilyl-1 nonène-1 yne-3 (Z) (12). A 0.04 mole de $\text{PentC}\equiv\text{CZnBr}$ on ajoute à $+20^\circ\text{C}$, 0.7 g de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ et 0.02 mole de **6** dissous dans 30 cm^3 de THF. On agite pendant 46 h. La suite du mode opératoire est identique à celle décrite pour la préparation de **10**. Rdt. 70% (Z 100%), Eb. $90^\circ\text{C}/0.4$ mmHg.

Note: le produit est accompagné de diyne ($\text{PentC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPent}$) parasite en quantité importante ($\sim 15\%$).

IR: 2210, 1625, 1460, 1250, 1060, 1005, 735, 720 cm^{-1} .

RMN ^1H : 0.75 (q, 6H), 0.95 (t, 9H), 1.0 (t, 3H), 1.3–1.6 (m, 6H), 2.45 (m, 2H).

RMN ^{19}F : -82.1 (dt, F^1), $^3J(\text{F}^1\text{F}^2)$ 141.9, $^5J(\text{F}^1\text{H})$ 4.6, -94.6 (d, F^2), $^3J(\text{F}^2\text{F}^1)$ 141.9.

RMN ^{13}C : 2.6, 7.2, 14.1, 19.9, 22.4, 28.1, 31.3, 68.9 (d), $J(\text{CF})$ 40.1, 104.6 (dd), $J(\text{CF})$ 14.9 et 7.6, 147.5 (dd), $^1J(\text{CF})$ 218.2, $^2J(\text{CF})$ 42.3, 164.4 (dd), $^1J(\text{CF})$ 274.9, $^2J(\text{CF})$ 78.2.

V. Préparation de l'organozincique **2b** et réactivité

A la solution de **2a** préparée précédemment, on ajoute 0.024 mole de ZnBr_2 (préalablement fondu puis mis en solution, sous azote, dans 30 cm^3 de THF) à -100°C et agite 15 min à -90°C . La température du milieu réactionnel est alors portée à 0°C . On ajoute alors: pour la préparation de **13**: 1.0 g de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ et 0.03 mole d'iodo-1-butène (E) dissous dans 50 cm^3 de THF. Temps de réaction: 2 h à $+20^\circ\text{C}$; et pour la préparation de **14**: 0.5 g de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ et 0.014 mole de difluoro-1,2 iodo-1 heptène-1 (Z) (**18**) dissous dans 50 cm^3 de THF. Temps de réaction: 48 h. Dans les deux cas la suite du mode opératoire est semblable à celle décrite pour la préparation de **10**.

Difluoro-1,2 triéthylsilyl-1 hexadiène-1,3 (Z,E) (13). Rdt. 76% (Z, E 100%), Eb. $56^\circ\text{C}/0.2$ mmHg.

IR: 1660, 1615, 1095, 970, 740 cm^{-1} .

RMN ^1H : 0.75 (q, 6H), 1.0 (t, 9H), 1.05 (t, 3H), 2.20 (dqm, 2H), 6.05 (dtm, H), 6.35 (ddm, H).

RMN ^{19}F : -94.3 (dd, F^1), $^3J(\text{F}^1\text{F}^2)$ 119, $^3J(\text{F}^1\text{H})$ 24.4, -106.4 (d, F^2), $^3J(\text{F}^2\text{F}^1)$ 119.

RMN ^{13}C : 2.8, 6.9, 13.2, 26.0, 115.6 (dd), $J(\text{CF})$ 21.2 et 2.7, 133.8 (dd), $J(\text{CF})$ 7.2 et 3.4, 155.3 (dd), $^1J(\text{CF})$ 266.5, $^2J(\text{CF})$ 74.8, 162.0 (dd), $^1J(\text{CF})$ 230.0, $^2J(\text{CF})$ 36.5.

Tétrafluoro-1,2,3,4 triéthylsilyl-1 nonadiène-1,3 (Z,E) (14). Rdt. estimé ~ 80% (Z, E 100%). Produit non distillé, utilisé directement pour la synthèse du triène 17. IR: 1715, 1645, 1460, 1225, 1145, 1110, 1095, 1015, 1005, 735 cm^{-1} .

RMN ^1H : 0.8 (q, 6H), 1.0 (t, 3H), 1.05 (t, 9H), 1.3 (m, 4H), 1.5 (m, 2H), 2.45 (dq, 2H), $^3J(\text{F}^3\text{H})$ 23, $^4J(\text{F}^4\text{H})$ 5.

RMN ^{19}F : -72.3 (dddt, F^3), $^3J(\text{F}^3\text{F}^4)$ 130, $^5J(\text{F}^3\text{F}^2)$ 26, $^3J(\text{F}^3\text{H})$ 23, $^4J(\text{F}^3\text{F}^1)$ 11.5; -90.1 (dddt, F^2), $^3J(\text{F}^2\text{F}^1)$ 136, $^5J(\text{F}^2\text{F}^3)$ 26, $^4J(\text{F}^2\text{F}^4)$ 10; -94.8 (dddt, F^1), $^3J(\text{F}^1\text{F}^2)$ 136, $^3J(\text{F}^1\text{F}^4)$ 33.5, $^4J(\text{F}^1\text{F}^3)$ 11.5; -102.9 (dddt, F^4), $^3J(\text{F}^4\text{F}^3)$ 130, $^3J(\text{F}^4\text{F}^1)$ 33.5, $^4J(\text{F}^4\text{F}^2)$ 10, $^4J(\text{F}^4\text{H})$ 5.

VI. Préparation du triène 17

Tétrafluoro-1,2,3,4 nonadiène-1,3 (E,E) (15). Ce diène est préparé par protodésilylation de 14 selon le processus décrit pour 3 et 6. Rdt. 61% (par rapport à 18) (E, E 100%), Eb. 49–50 °C/10 mmHg.

IR: 3110, 1720, 1690, 1660, 1220, 1150, 815 cm^{-1} .

RMN ^1H : 0.95 (t, 3H), 1.3 (m, 4H), 1.6 (m, 2H), 2.45 (dq, 2H), $^3J(\text{F}^3\text{H})$ 23, $^4J(\text{F}^4\text{H})$ 5, 7.15 (dddt, H), $^2J(\text{HF}^2)$ 74, $^3J(\text{HF}^1)$ 2.5, $^4J(\text{HF}^4)$ 1.

RMN ^{19}F : -72.7 (dddt, F^3), $^3J(\text{F}^3\text{F}^4)$ 131, $^3J(\text{F}^3\text{H})$ 23, $^5J(\text{F}^3\text{F}^2)$ 23, $^4J(\text{F}^3\text{F}^1)$ 11; -101.4 (ddddd, F^2), $^3J(\text{F}^2\text{F}^1)$ 134, $^2J(\text{F}^2\text{H})$ 74, $^5J(\text{F}^2\text{F}^3)$ 23, $^4J(\text{F}^2\text{F}^4)$ 10; -104.8 (dddt, F^4), $^3J(\text{F}^4\text{F}^3)$ 131, $^3J(\text{F}^4\text{F}^1)$ 31, $^4J(\text{F}^4\text{F}^2)$ 10, $^4J(\text{F}^4\text{H})$ 5; -107.6 (ddddd, F^1) $^3J(\text{F}^1\text{F}^2)$ 134, $^3J(\text{F}^1\text{F}^4)$ 31, $^4J(\text{F}^1\text{F}^3)$ 11, $^3J(\text{F}^1\text{H})$ 2.5.

Tétrafluoro-1,2,3,4 iodo-1 nonadiène-1,3 (Z,E) (16). A une solution de 0.05 mole de 15 dans 50 cm^3 de THF refroidie à -40 °C, on ajoute 0.055 mole de n-BuLi et agite 30 min à -35 °C. On introduit alors à -60 °C (10 min) 0.075 mole d'iode dans le THF. La température remonte doucement à 0 °C (20 min), puis le milieu est hydrolysé (H_2SO_4 dilué), extrait à l'éther, lavé successivement par des solutions saturées de NaHCO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ et NaCl, puis séchée sur MgSO_4 . Les solvants sont évaporés et le produit distillé sur cuivre en poudre. Rdt. 82% (Z, E 100%), Eb. 46–47 °C/1 mmHg.

IR: 1715, 1665, 1230, 1155, 950 cm^{-1} .

RMN ^1H : 0.9 (t, 3H), 1.4 (m, 4H), 1.6 (m, 2H), 2.45 (dq, 2H), $^3J(\text{HF}^3)$ 23, $^4J(\text{HF}^4)$ 5.

RMN ^{19}F : -45.0 (dddt, F^2), $^3J(\text{F}^2\text{F}^1)$ 147, $^5J(\text{F}^2\text{F}^3)$ 24, $^4J(\text{F}^2\text{F}^4)$ 14.5; -70.6 (dddt, F^3), $^3J(\text{F}^3\text{F}^4)$ 131, $^5J(\text{F}^3\text{F}^2)$ 24, $^3J(\text{F}^3\text{H})$ 23, $^4J(\text{F}^3\text{F}^1)$ 11.5; -76.8 (dddt, F^1), $^3J(\text{F}^1\text{F}^2)$ 147, $^3J(\text{F}^1\text{F}^4)$ 35, $^4J(\text{F}^1\text{F}^3)$ 11.5, $^5J(\text{F}^1\text{H})$ 2.3; -102.5 (dddt, F^4), $^3J(\text{F}^4\text{F}^3)$ 131, $^3J(\text{F}^4\text{F}^1)$ 35, $^4J(\text{F}^4\text{F}^2)$ 14.5, $^4J(\text{F}^4\text{H})$ 5.

Heptafluoro-1,1,2,3,4,5,6 undécatriène-1,3,5 (E,E) (17). A une solution de 0.04 mole de $\text{CF}_2=\text{CFZnBr}$ [6] on ajoute à +20 °C, 0.7 g de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ et 0.02 mole de 16 dissous dans 30 cm^3 de THF. On maintient l'agitation pendant 20 h, puis le milieu est hydrolysé par H_2SO_4 25% et extrait à l'éther. La suite du mode opératoire est identique à celle décrite pour la préparation de 10. Rdt. 75% (E, E 100%), Eb. 74 °C/9 mmHg.

IR: 1770, 1750, 1715, 1310, 1235, 1175, 1150, 1110, 1080, 945, 815 cm^{-1} .

RMN ^1H : 0.95 (t, 3H), 1.4 (m, 4H), 1.6 (m, 2H), 2.5 (dq, 2H), $^3J(\text{HF}^3)$ 22.5, $^4J(\text{HF}^4)$ 5.5.

RMN ^{19}F : -29.8 (ddt, F^7), $^2J(\text{F}^7\text{F}^6)$ 46.5, $^3J(\text{F}^7\text{F}^5)$ 30.5, $^4J(\text{F}^7\text{F}^2)$ 5; -42.3 (ddddd, F^6), $^2J(\text{F}^6\text{F}^7)$ 46.5, $^3J(\text{F}^6\text{F}^5)$ 116, $^4J(\text{F}^6\text{F}^2)$ 15.3, $^5J(\text{F}^6\text{F}^1)$ 22; -68.8 (ddtd, F^3), $^3J(\text{F}^3\text{H})$ 22.5, $^4J(\text{F}^3\text{F}^1)$ 17, $^3J(\text{F}^3\text{F}^4)$ 130.5, $^5J(\text{F}^3\text{F}^2)$ 26; -86 (m, F^1), -88 (m,

F²) (système AB); -105.7 (ddtm, F⁴), ⁴J(F⁴H) 5.5, ³J(F⁴F³) 130.5, ³J(F⁴F¹) 32, -121.0 (dddd, F⁵), ³J(F⁵F⁶) 116, ³J(F⁵F⁷) 30.5, ³J(F⁵F²) 31, ⁴J(F⁵F¹) 12.

Masse ($M = 276$): 1 pic à $m/e = 276$ (8%). Autres pics: 213, 205, 187, 168, 56, 40, 28, 27 (100%).

Difluoro-1,2 iodo-1 heptène-1 (Z) (18). Ce produit est préparé selon la méthode décrite [2]. Rdt.: 77% (Z 100%), Eb. 67–68° C/10 mmHg.

Remerciements

Nous remercions le CNRS pour son aide financière et la Société ATOCHEM pour la fourniture du chlorotrifluoroéthylène.

Bibliographie

- 1 D. Seyferth, T. Wada, *Inorg. Chem.*, (1962) 78.
- 2 S. Martin, R. Sauvetre, J.F. Normant, *Tetrahedron Lett.*, 24 (1983) 5615.
- 3 M. Fujita, M. Obayashi, T. Hiyama, *Tetrahedron*, 44 (1988) 4135.
- 4 L.I. Zakharkin, V.N. Lebedev, *J. Fluorine Chem.*, 3 (1973–74) 237; R. Sauvetre, D. Masure, C. Chuit, J.F. Normant, *Synthesis*, (1978) 128; F. Tellier, R. Sauvetre, J.F. Normant, *Tetrahedron Lett.*, 28 (1987) 3335.
- 5 V. Ratovelomanana, G. Linstrumelle, *Bull. Soc. Chim. France*, (1987) 175.
- 6 J.P. Gillet, R. Sauvetre, J.F. Normant, *Tetrahedron Lett.*, 26 (1985) 3999; F. Tellier, R. Sauvetre, J.F. Normant, *J. Organomet. Chem.*, 292 (1985) 19.