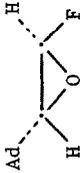
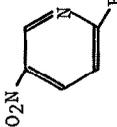




- Comme KF-éther-couronne(2), la peut jouer le rôle de base. La réaction d'élimination conduisant à l'oléfine, est prépondérante avec les halogénures secondaires, mais elle peut être limitée par l'utilisation de tosylates.

- Cependant, les conditions d'emploi de la sont considérablement plus douces que celles de KF-éther-couronne. En effet, le mode opératoire typique consiste à mélanger la et l'halogénure à  $-70^{\circ}\text{C}$  dans le THF (solution homogène) et à laisser revenir le milieu en 1 heure à la température ordinaire. Dans la plupart des cas, la réaction est alors achevée ; on note d'ailleurs quelquefois un vif échauffement si on mélange l'halogénure avec la à température ambiante ( $\text{PhCH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{BrCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ ). Ces conditions sont à comparer à celles utilisées par Liotta(2) : avec un rapport KF/halogénure d'alkyle = 2/1 (solution hétérogène), la demi-conversion nécessite un chauffage à  $80-90^{\circ}\text{C}$  pendant plusieurs jours. Il n'est donc pas étonnant que le système KF-éther couronne ne permette pas de respecter certaines fonctions fragiles qui ne sont pas détruites par la. La conversion quantitative d'un bromoépoxyde en fluoroépoxyde par la est de ce point de vue exemplaire puisque KF-éther-couronne est inerte vis à vis de ce bromoépoxyde à température ambiante et qu'à chaud, ce dernier est peu stable. De la même façon, l'emploi des fluorures de tétraalkylammonium(6) nécessite chauffage et solvant polaire (acétonitrile ou HMPT) ce qui est superflu avec la. Le potentiel synthétique du méthyltributylfluorophosphorane apparaît donc important.

TABLEAU I Fluoration d'halogénures organiques par le méthyltributylfluorophosphorane

Produit initial	taux de transformation (a) %	Produit fluoré	%	% isolé (b)	Produits secondaires	%
Ph CH <sub>2</sub> Cl	80	Ph CH <sub>2</sub> F	80			
n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> Br	66	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> F	33	25	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	33
n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> OTs	-	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> F		50		
Ph CH Br CH <sub>3</sub>	100	-			Ph CH = CH <sub>2</sub>	100
n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -CH-CH <sub>3</sub>   OTs	86 (c)	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -CHF-CH <sub>3</sub>	30 (d)	15 (d)	octènes	37 (d)
Ph CH=CH - CH <sub>2</sub> Cl	50	PhCH=CH-CH <sub>2</sub> F	50			
Br CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	53	FCH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	53	30		
n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> OCH <sub>2</sub> Cl	80	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> OCH <sub>2</sub> F	80	20 (instable)		
	100		100	46		
	-			40		

(a) Taux déterminés par RMN de <sup>1</sup>H. (b) Pertes importantes dues à l'échelle des expériences : maximum 0,03 mole

(c) solvant : pentane (d) Pourcentages déterminés après bromation des octènes (e) Ad = Adamantyle ; pour la préparation voir (7).

REFERENCES

- (1) M. HUDLICKY "Chemistry of Organic Fluorine Compounds" 2<sup>nd</sup> Ed. pp 91-136 Ellis Horwood, Chichester (1976)
- (2) C.P. LIOTTA et H.P. HARRIS, J. Amer. Chem. Soc., 96, 2250 (1974)
- (3) D.U. ROBERT, G.N. FLATAU, A. CAMBON et J.G. RIESS, Tetrahedron, 29, 1877 (1973)
- (4) H. SCHMIDBAUR, K.H. MITSCHKE, W. BUCHNER, H. STÜHLER et J. WEINDLEIN, Chem. Ber., 106, 1226 (1973)
- (5) O. GASSER et H. SCHMIDBAUR, J. Amer. Chem. Soc., 97, 6281 (1975)
- (6) a) A.B. FOSTER, R. HEMS et J.M. WEBBER, Carbohyd. Res., 5, 292 (1967)  
b) J.F. NORMANT et J. BERNARDIN, C.R. Acad. Sc., 268c, 2352 (1969)
- (7) Composé préparé à partir de la cétone dibromée correspondante.  
P. DUHAMEL, L. DUHAMEL et J. GRALAK, Bull. Soc. Chim. Fr., 1970, 3641.

(Received in France 16 November 1978)