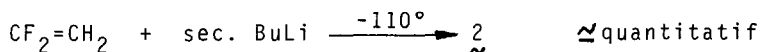


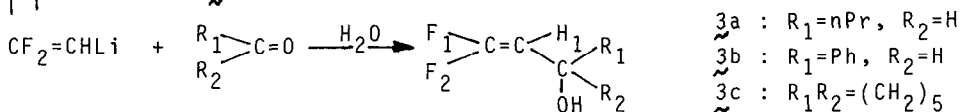


présence d'un excès de RLi, on constate que 1 n'est pas attaqué à +20°C. Tout l'alcyne provient donc de 2 formé par échange.

Nous proposons des conditions opératoires simples (2) pour la préparation de 2 : emploi simultané du THF et d'une base forte :



2 n'est stable qu'en-dessous de -80°. Il peut cependant être condensé avec les aldéhydes et les cétones (4). On obtient facilement les alcools allyliques  $\beta,\beta$ -difluorés 3 qui sont ici décrits pour la première fois.



3a Rdt : 60%. Eb : 45-46°/11. IR : 1745cm<sup>-1</sup>.

RMN<sup>1</sup>H (CCl<sub>4</sub>/TMS) : 4,15(ddd, H<sub>1</sub>), 4,30(dt, H). <sup>3</sup>J<sub>H<sub>1</sub>F<sub>1</sub> = 3,5, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>1</sub>F<sub>2</sub> = 24, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>1</sub>H = 9.</sub></sub></sub>

RMN<sup>19</sup>F (CCl<sub>4</sub>/Ph-CF<sub>3</sub>) : -24,0(m, 2F). <sup>2</sup>J<sub>F<sub>1</sub>F<sub>2</sub> = 40.</sub>

3b Rdt brut : 90% (instable). IR : 1740cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H : 4,40(ddd, H<sub>1</sub>), 5,25(d, H). <sup>3</sup>J<sub>H<sub>1</sub>F<sub>1</sub> = 3, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>1</sub>F<sub>2</sub> = 23, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>1</sub>H = 9.</sub></sub></sub>

<sup>19</sup>F : -24,7(dd, F<sub>1</sub>), -25,8(dd, F<sub>2</sub>). <sup>2</sup>J<sub>F<sub>1</sub>F<sub>2</sub> = 41.</sub>

3c Rdt brut : 85% (instable). IR : 1740cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H : 4,15(dd, H<sub>1</sub>). <sup>3</sup>J<sub>H<sub>1</sub>F<sub>1</sub> = 5, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>1</sub>F<sub>2</sub> = 27.</sub></sub>

<sup>19</sup>F : -22,7(dd, F<sub>1</sub>), -20,4(dd, F<sub>2</sub>). <sup>2</sup>J<sub>F<sub>1</sub>F<sub>2</sub> = 45.</sub>

Nous poursuivons activement l'étude de cet organolithien.

Nous remercions le C.N.R.S. (ERA 825) pour son aide financière.

#### Références et Notes

1/ S. DIXON, J. Org. Chem. 21, 400 (1956).

2/ F.G. DRAKESMITH, R.D. RICHARDSON, O.J. STEWART, P. TARRANT, J. Org. Chem. 33, 286 (1968).

3/ n-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{H}_1 \\ \text{H}_2 \end{array}$  Eb : 46-48°/13. IR : 1670cm<sup>-1</sup>.  
<sup>19</sup>F  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{H}_1 \\ \text{H}_2 \end{array}$  RMN<sup>19</sup>F : -29,7(ddd, F). <sup>3</sup>J<sub>F-CH<sub>2</sub> = 16.  
 RMN<sup>1</sup>H : 4,15(dd, H<sub>1</sub>), 4,45(dd, H<sub>2</sub>). <sup>2</sup>J<sub>H<sub>1</sub>H<sub>2</sub> = 2, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>1</sub>F = 49, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>2</sub>F = 16.</sub></sub></sub></sub>

4/ A une solution de 0,050mole de CF<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> dans 80cm<sup>3</sup> de THF + 20cm<sup>3</sup> Et<sub>2</sub>O refroidie à -115°, on ajoute en 5mn 0,048mole de sec.BuLi. Après 10mn à -100°, on introduit 0,048mole du composé carbonylé désiré; agitation 15 à 60mn à -100° ; hydrolyse à -60° (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10%).