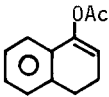
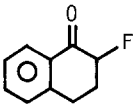
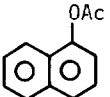


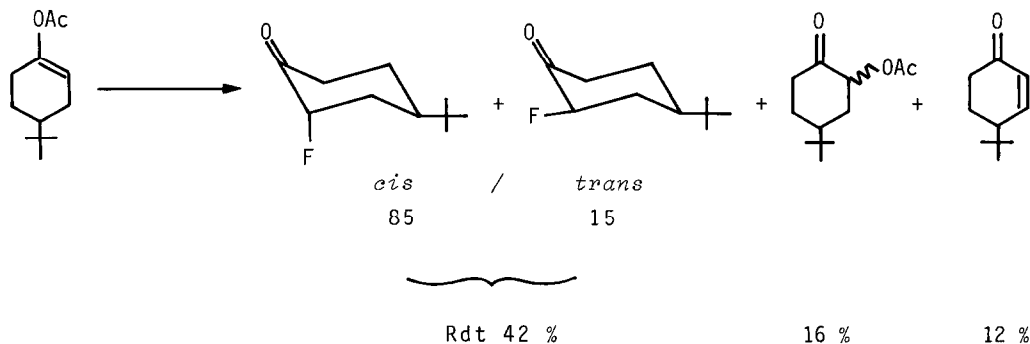
Tableau I

Rendements en produits isolés par oxydation anodique d'acétates d'énol en solution dans l' α -cétonitrile contenant Et_3N , 3HF.

Acétates d'énol $\text{Ph}-\text{C}(\text{OAc})=\text{CR}^1\text{R}^2$	Rendements en produits isolés %	
	α -fluorocétone $\text{Ph}-\text{C}(\text{O})=\text{CFR}^1\text{R}^2$	autres produits
$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$	48	$\text{Ph}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{Ph}$ 3
$\text{R}^1 = \text{H} ; \text{R}^2 = \text{Me}$	63	
$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$	44	$\text{Ph}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 8
$\text{R}^1 = \text{H} ; \text{R}^2 = \text{Ph}$	45	$\text{Ph}-\text{CO}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ 9
	 51	 11

tion de l'ion fluorure sur le radical-cation (schéma II) est régiospécifique et conduit au radical fluoré le plus stable. En effet, avec les α -acétoxystyrènes, la réaction suit la voie a/ ; le radical β -fluoré A étant alors stabilisé par le phényle et le groupement acétoxy. Par contre, avec l'acétoxy-2 phényl-1 propène ($\text{R}^1 = \text{Ph}$), le radical B stabilisé par le phényle est plus stable que le radical A stabilisé par l'acétoxy ; la réaction évolue suivant la voie b/ . L'oxydation de B suivie d'une réaction de participation du groupement acétoxy au niveau de C (schéma II) conduit à l' α -acétoxycétone observée.

Nous avons testé la méthode avec l'acétoxy-1 t-butyl-4 cyclohexène. Dans ce cas, il y a compétition entre les formations de l' α -fluorocétone, de l' α -acétoxycétone et de l' α - β -énone, la formation de l' α -fluorocétone restant néanmoins majoritaire.



En conclusion, la formation de fluorocétone apparaît étroitement liée à la stabilité du radical fluoré résultant de la capture par les ions fluorures du premier radical-cation. Avec les acétates d'énol, seule la voie a/ (schéma II) conduit à la fluorocétone. Nous étudions actuellement d'autres dérivés d'énol susceptibles de donner moins facilement la réaction de participation pour tenter d'obtenir le produit désiré également par la voie b/ (8).

Références et notes

- 1 - S. ROZEN et Y. MENAHEM,
J. Fluorine Chem., 1980, 16, 19.
- 2 - W.J. MIDDLETON et E.M. BINGHAM,
J. Amer. Chem. Soc., 1980, 102, 4845.
- 3 - TADAHIKO TSUSHIMA, KENJI KAWADA et TERUJI TSUJI,
Tetrahedron Letters, 1982, 23, 1165.
- 4 - B. ZAJC et M. ZUPAN,
J. Org. Chem., 1982, 47, 573.
- 5 - Les électrolyses sont réalisées, en onde discontinue, dans une cellule à compartiments non séparés sur électrode de Pt; Et₃N, 3HF (produit FLUKA) est utilisé à la concentration de 1 M, l'acétate d'énol est à la concentration de 0,1 M, les électrolyses sont arrêtées après transfert de 2,5 F/mole.
- 6 - A. BENSADAT, G. BODENNEC, E. LAURENT et R. TARDIVEL,
Nouv. J. Chim., 1981, 5, 127.
- 7 - La distribution des isomères *cis/trans* est celle observée sur le brut de la réaction, car nous avons constaté une isomérisation importante de la cétone *trans* en cétone *cis* par passage sur la colonne de chromatographie.
- 8 - En l'absence de participation d'un groupement voisin, on peut envisager une addition d'ions fluorures sur le cation C et la formation de fluorocétone après hydrolyse.

(Received in France 2 December 1982)