

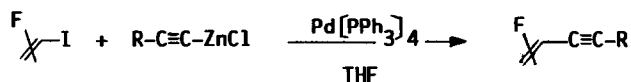
PREPARATION ET REACTIVITE DE QUELQUES ENYNES FLUORES

Frédérique TELLIER, Raymond SAUVÊTRE*, Jean-F. NORMANT

Laboratoire de Chimie des Organo-éléments, tour 44
 Université P. et M. Curie, 4 place Jussieu F-75252 PARIS Cédex 05

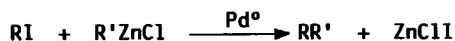
Abstract - Several fluoroenynes have been prepared by palladium-catalysed cross coupling reactions.

La mise au point des synthèses de dérivés fluoroiodés vinyliques¹⁻⁴ possédant une géométrie parfaitement déterminée a permis d'envisager la réaction de couplage de ces entités avec les alcynylzincs par catalyse au palladium.



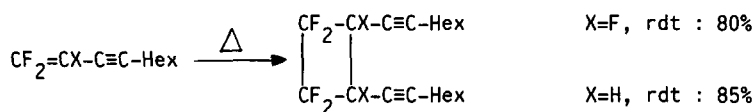
Nous rapportons dans cette note la préparation et quelques propriétés d'énynes fluorés non décrits.

L'iodotrifluoroéthylène et le difluoro-2,2 iodo-1 éthylène sont préparés et utilisés in situ à partir de $\text{CF}_2=\text{CFLi}$ ¹ et de $\text{CF}_2=\text{CHLi}$ ⁵. Les trois autres dérivés sont préparés comme indiqué dans le tableau des résultats⁶.



Essai	RI	R'	RR'	Rdt %	Eb. °C/mmHg	Conditions opératoires
1	$\text{CF}_2=\text{CFI}$	Hex-C≡C-	$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Hex}$	62	62-63/12	24h/+20°C
2	$\text{CF}_2=\text{CHI}$	Hex-C≡C-	$\text{CF}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Hex}$	66	65-66/12	24h/+20°C
3	sBu-CF=CFI(Z) ¹	Hex-C≡C-	sBu-CF=CF-C≡C-Hex(E)	88	64/0,2	1h/+20°C
4	Hept-CF=CFI(E) ²	Bu-C≡C-	Hept-CF=CF-C≡C-Bu(Z)	90	88/0,2	1h/+20°C
5	Ph-CF=CClI(Z) ⁴	Bu-C≡C-	Ph-CF=CCl-C≡C-Bu(E)	91	117/0,2	1h/+20°C

Ces énynes fluorés présentent la réaction typique de cyclisation [2+2] en perfluorocyclobutanes.

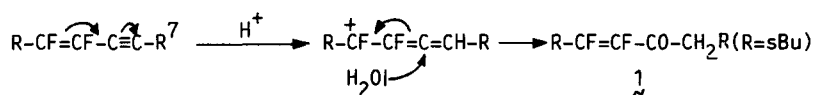


Il est nécessaire de chauffer l'ényne pur en tube scellé 8h à 120°C (pour X=F) et 40h à 180°C (pour X=H). Les produits obtenus sont purifiés par flash chromatographie (gel de silice 60 Merck ; solvant : pentane).

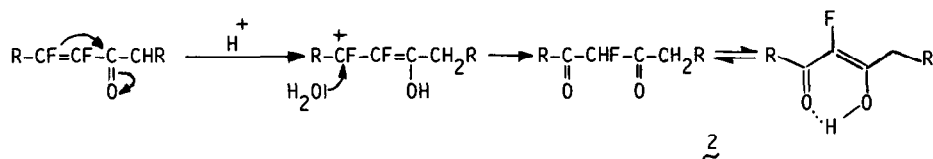
Ces énynes peuvent également être hydrolysés par l'acide sulfurique concentré.

La réaction s'effectue en deux étapes :

1/ après 3h à -20°C, on observe la formation de 69% de cétone 1 (Z/E=60/40) et il reste 31% d'ényne.



2/ après 4h supplémentaires à +20°C, 1 est totalement transformé en 2⁸ avec un rendement global de 82% à partir de l'ényne. 2 existe sous forme céto-énolique.



Nous remercions le C.N.R.S. pour son aide financière (UA 473) et la Société ATOCHEM pour la fourniture gracieuse de $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ et $\text{CF}_2=\text{CH}_2$.

Références -

1. S. Martin, R. Sauvêtre, J.F. Normant, J. Organomet. Chem., (1984), 264, 155
2. F. Tellier, R. Sauvêtre, J.F. Normant, J. Organomet. Chem., (1985), 292, 19
3. F. Tellier, R. Sauvêtre, J.F. Normant, J. Organomet. Chem., (1986), 303, 309
4. S. Martin, R. Sauvêtre, J.F. Normant, J. Organomet. Chem., (1986), 303, 317
5. R. Sauvêtre, J.F. Normant, Tet. Letters, (1981), 22, 957
6. La réaction de couplage inverse, $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{ZnCl} + \text{X}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}' \longrightarrow \text{CF}_2=\text{CF}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$ (avec X=I,Br) conduit également aux énynes fluorés, mais avec des rendements inférieurs (formation importante de diynes)
7. Cet ényne est préparé par décomposition de $\text{R}-\text{CF}=\text{CFLi}$ (voir réf. 1)
8. Eb. 52°C/0,02mmHg, pour R=sBu.

(Received in France 26 April 1986)