

SUBSTITUTIONS NUCLEOPHIQUES D'OLEFINES FLUOREES—I

J. NORMANT* et R. SAUVEIRE

Laboratoire de Chimie des Organo-Éléments, Tour 44, 2e étage, 4 place Jussieu, Paris 5e, France

et

J. VILLIERAS

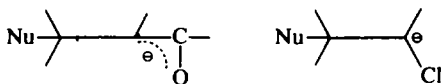
Laboratoire de Synthèse Organique, Tour 44, 3e étage, 4 place Jussieu, Paris 5e, France

(Received in France 12 July 1974; received in the UK for publication 8 November 1974)

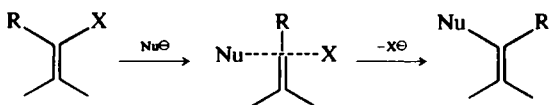
Résumé—La substitution nucléophile d'éthyléniques du type $C_6H_5-CF=CFCl$ procède par un mécanisme d'addition-élimination. L'addition a lieu sur le carbone porteur du chlore. La stéréospécificité est soumise à des critères d'encombrement au niveau de l'état de transition de l'élimination. Le résultat stéréochimique de la réaction est une rétention de structure.

Abstract—The nucleophilic substitution of fluorinated alkenes of type $C_6H_5-CF=CFCl$ proceeds by addition-elimination. The addition occurs on the carbon atom bearing the chlorine atom. The stereospecificity depends on steric hindrance in the transition state of the elimination step. The stereochemical outcome is retention of configuration.

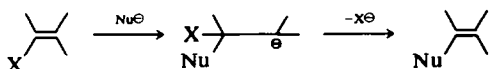
Les substitutions nucléophiles vinyliques sont réputées pour être difficiles à réaliser sur les oléfines classiques. Un grand nombre de réactions de ce type sont cependant possibles dans la mesure où un groupe "activant" situé en position vinylique stabilise l'anion intermédiaire issu d'une addition qui évolue ensuite par élimination. Ceci est possible avec des groupements présentant soit un effet attracteur (carbonyle), soit des orbitales d vides accessibles (chlore).



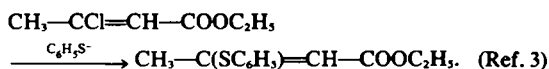
Modena¹ a suggéré que l'attaque du nucléophile dans ces conditions pouvait se faire de deux façons différentes: (a) l'attaque de Nu^- se fait dans le plan de l'oléfine. La formation de la liaison C-Nu et la rupture de la liaison C-X sont simultanées. C'est le processus par substitution directe qui entraîne une inversion de configuration du



point de vue stéréochimique; (b) l'attaque du nucléophile se fait perpendiculairement au plan de l'oléfine. C'est l'approche stérique la plus favorisée qui se traduit par la formation d'un intermédiaire carbanionique.

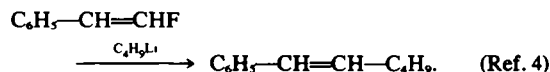


Le mécanisme de ces réactions a été bien étudié (en fonction du groupe activant présent, du groupe partant X, de la géométrie de l'éthylénique (*Z* ou *E*) et du solvant), notamment en ce qui concerne l'attaque du nucléophile sur des éthyléniques rendus électrophiles par un substituant attracteur mésomère.²

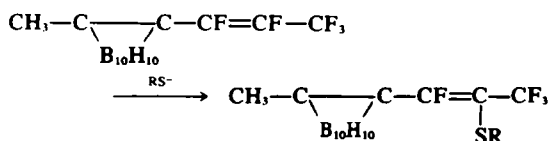


Du point de vue stéréochimique, le résultat global de la réaction est très généralement une rétention de la géométrie. L'inversion est quelquefois observée, parfois les deux phénomènes; dans ce dernier cas, un carbanion intermédiaire de durée de vie non négligeable est postulé.

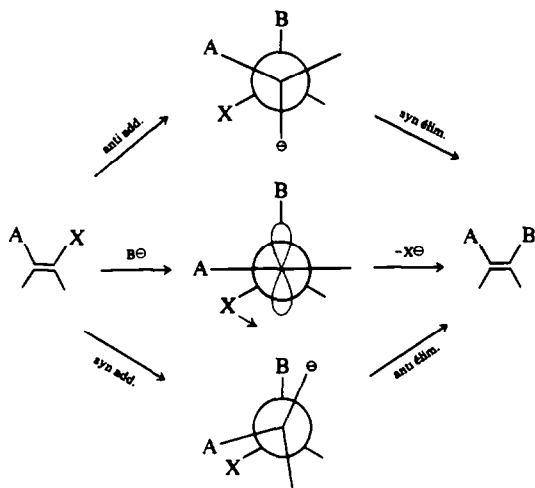
Les études faites concernent également, mais à un degré beaucoup moins important, l'attaque d'un éthylénique rendu électrophile par un substituant attracteur inducteur.^{2,21}



Enfin, en ce qui concerne l'attaque de molécules perfluorées, les exemples sont encore plus rares.⁵⁻⁸ Signalons tout particulièrement les résultats de Zakharkin.⁹

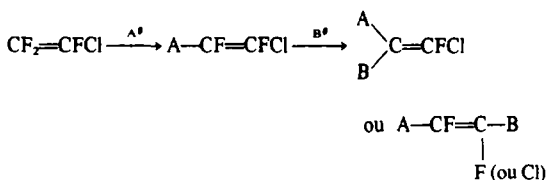


Plusieurs possibilités de mécanismes ont été proposées pour rendre compte de la rétention observée. Le schéma ci-dessous résume ces hypothèses.



Il est admis que l'attaque du nucléophile se fait perpendiculairement au plan de l'oléfine, et que d'autre part, le groupe éliminé X part également perpendiculairement au plan de l'oléfine formée. On assigne au carbanion intermédiaire une structure pyramidale à inversion rapide, et souvent, en l'absence d'une connaissance exacte de sa structure, il est discuté en terme de structure plane.²

Nous avons décrit antérieurement la monosubstitution de fluoroéthylènes $CF_2=CXX'$ (avec X, X' = F, Cl, Br) par des nucléophiles divers.¹⁰⁻¹³ Les composés obtenus peuvent subir à leur tour une deuxième attaque conduisant à des dérivés bisubstitués.

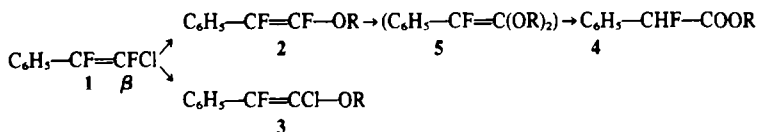


Dans ce mémoire, nous étudions l'action de divers nucléophiles (alcoolate, thiolate, amidure, fluorure, organolithien) sur le chloro-1 difluoro-1,2 phényl-2 éthylène 1.

RESULTATS

Alcoolate de sodium

L'action d'un équivalent d'alcoolate de sodium sur 1 ($Z/E = 72/28$) dans le THF, conduit à la formation de deux couples de deux produits en proportions à peu près égales: 2 ($Z = 15\%$, $E = 35\%$) + 3 ($Z = 35\%$, $E = 15\%$)



On note également à ce stade la présence en faible proportion de l'ester fluoré 4.

L'addition d'un second équivalent d'alcoolate au milieu entraîne l'évolution suivante: (a) le produit de départ est presque entièrement consommé; (b) la concentration en 2 a fortement diminué au profit de l'ester 4; (c) le composé 3 devient plus abondant.

Avec trois équivalents d'alcoolate, seuls sont présents 3 et 4. Si, après avoir fait réagir trois équivalents d'alcoolate, on dilue simplement le milieu réactionnel par l'eau pure (l'hydrolyse acide conduisant à 3+4), un nouveau produit plus lourd 5 apparaît et 4 est absent. Soumis alors à une hydrolyse acide, 5 se transforme en 4. Nous pensons qu'il s'agit là de l'acétal de cétène résultant de la substitution de l'atome de fluor géminé au groupe alkoxy par un deuxième groupe alkoxy.

Nous n'avons malheureusement pu saisir les caractéristiques de ce produit instable à l'état pur.

Par ailleurs, la réaction avec un équivalent d'alcoolate a été reprise avec $C_6H_5-CF=CFCl$ Z pur (celui-ci est obtenu comme nous le verrons plus loin, par action du butyllithium sur 1 (Z + E)). En plus du produit de départ récupéré, il ne se forme ici que: 2 (E) 50% et 3 (Z) 50%. Ces proportions ont été évaluées en RMN du fluor.

Les configurations de 2 et 3 ont été déterminées. Pour 2, par RMN du fluor, la grande constante de couplage $^3J_{FF}$ étant attribuée à l'isomère difluoro trans 2 (E); pour 3, par effet de solvant en RMN du proton sur les déplacements du triplet $-OCH_2-$ pour chaque isomère. Le plus grand déplacement correspond à l'isomère qui présente le groupement alkoxy en cis du cycle aromatique, soit l'isomère 3 (Z). On observe en effet, avec le benzène et le chloro-1 naphthalène, un déplacement des signaux à champ fort $\Delta\delta$ par rapport à leur position mesurée dans CCl_4 . $\Delta\delta$ (C_6D_6/CCl_4): isomère Z: 0.18 ppm, isomère E: 0.10 ppm; $\Delta\delta$ ($C_{10}H_7Cl/CCl_4$): isomère Z: 0.28 ppm, isomère E: 0.16 ppm. Du point de vue stéréochimique, 2 (E) et 3 (Z) représentent respectivement les produits de substitution du chlore et du fluor sur le carbone β de 1 par le groupe alkoxy.

Thiolate de sodium

Les résultats obtenus au cours de la réaction d'un thiolate de sodium sur 1 ($Z/E = 72/28$) sont comparables à ceux observés avec un alcoolate de sodium.

L'action d'un équivalent de thiolate conduit à la formation de 6, $C_6H_5-CF=CF-SR$ ($Z = 60\%$, $E = 5\%$), et 7, $C_6H_5-CF=CCl-SR$ (deux isomère 1:2.5).

L'addition d'un deuxième équivalent de thiolate n'entraîne pas de modifications sensibles du mélange obtenu.

Enfin, la réaction d'un équivalent de thiolate sur 1 Z pur montre qu'on ne forme que 6 (Z) 90% et 7 (un isomère) 10%.

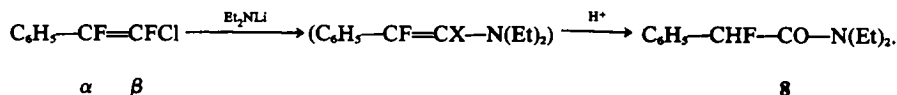
Comparativement à l'exemple précédent, on remarque qu'il ne se forme pas de dérivés trisubstitués ou dérivant d'une trisubstitution comme l'ester 4.

Notons que cette attaque semble plus rapide qu'avec l'alcoolate. Nous n'avons pas pu déterminer les configurations *Z* ou *E* du composé 7. Cependant, et par analogie avec le cas précédent, nous émettrons l'hypothèse que l'isomère issu de 1 par élimination du fluor est l'isomère 7 (*Z*).

Amidure de lithium

L'action d'un équivalent de diéthylamidure de lithium sur 1 (*Z/E* = 72/28) conduit directement, après dilution acide, à l'amide diéthylique de l'acide fluoro-2 phényl-2 acétique 8 avec un rendement de 35%.

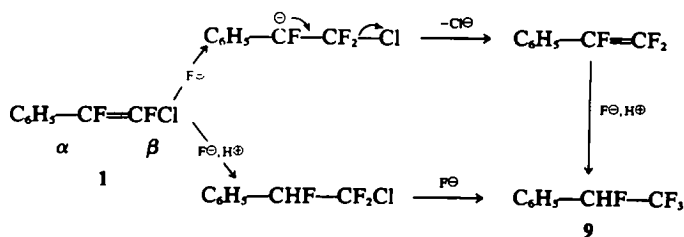
Nous n'avons pu saisir les intermédiaires vinyliques qui sont très sensibles à l'humidité, comme nous l'avons déjà noté au sujet des éneamines fluorées obtenues par action des amidures sur $\text{CF}_2=\text{CFCl}$.¹ Nous supposons donc leur existence, que l'hydrolyse en amide semble confirmer, caractérisant encore l'attaque du nucléophile sur le carbone β .



Fluorure de tétraéthylammonium

Le fluorure de tétraéthylammonium, malgré son instabilité thermique au-dessus de 80°C et son caractère très hygroscopique, présente une solubilité importante dans les solvants aprotiques à température ambiante (contrairement au fluorure de césium par exemple), et a été utilisé comme source d'ions F^- . Ici, son action sur 1 (*Z/E* = 72/28) dans un mélange $\text{CH}_3\text{CN}/\text{THF}$ permet d'atteindre, avec un faible rendement cependant (15%), le tétrafluoro-1,1,1,2 phényl-2 éthane 9.

N'ayant pu isoler aucun intermédiaire, nous ne pouvons trancher entre les deux mécanismes présentés ci-dessous.



Butyl lithium

La réaction d'un équivalent de butyl lithium sur 1 (*Z/E* = 72:28) dans l'éther à basse température permet d'isoler deux produits: 1, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CF}=\text{CFCl}$ (*Z* pur), 50%; et 10, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9$, 35%.

La même réaction conduite avec deux équivalents de lithien permet d'obtenir l'acétylénique 10 avec un rendement de 70%.

Cette réaction est différente des substitutions présentées précédemment, en ce sens qu'elle ne conduit pas à des structures du type décrit $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CF}=\text{CX}-\text{C}_4\text{H}_9$.

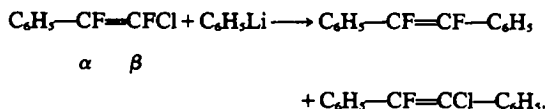
Elle procède par un échange chlore-lithium, suivi d'une élimination du fluor. Le fluoroacétylénique résultant $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{F}$, non isolé, réagit instantanément avec le butyl lithium pour former le phényl-1 hexyne-1. Ce phénomène a déjà été observé par Seyferth¹⁴ lors de la réaction de décomposition du trifluorovinylolithium en présence de phényllithium. Le fort pourcentage d'isomère *Z* récupéré montre que l'isomère *E* a réagi plus vite.

L'effet attracteur inductif du fluor, geminé au cycle aromatique, diminue plus sensiblement la densité de charge de l'atome de chlore situé en trans que la densité de charge de l'atome de chlore situé en cis. Ce facteur semble favoriser l'échange chlore-lithium au niveau de l'isomère *E*. De plus, la disposition trans des deux halogènes qui s'éliminent est un facteur supplémentaire qui favorise encore l'isomère *E*.

Soulignons que cette réaction constitue une méthode de préparation intéressante de l'isomère *Z* considéré.

Notons enfin la différence importante qui existe avec le

phényl-lithium.¹⁵ Celui-ci ne donne pas d'échange chlore-lithium et conduit aux produits de substitution.



La géométrie de ces produits n'est pas connue. On remarquera une nouvelle fois que le nucléophile attaque le carbone β .

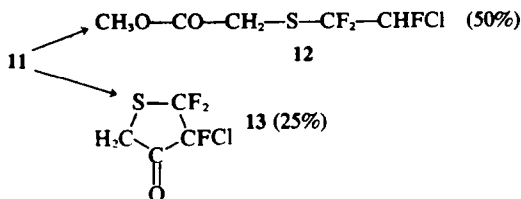
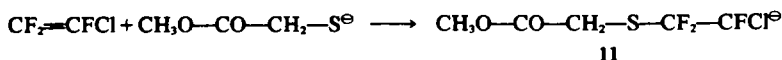
DISCUSSION

Un mécanisme de substitution par addition élimination rend bien compte de la régiosélectivité et de la stéréosélectivité observées: les substitutions du fluor et du chlore de 1 ont lieu sur le carbone β avec rétention totale de configuration quelque soit le nucléophile opposé.

Les résultats exposés ci-dessus faisant intervenir d'une part 1 (*Z* + *E*) et d'autre part 1 *Z* pur, nous autorisent à

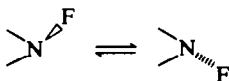
discuter un mécanisme relatif à la substitution de 1 Z comme de 1 E: nous ne décrivons que le premier cas.

En ce qui concerne l'addition, bien que nous n'ayons pas pu caractériser l'anion intermédiaire issu de l'addition du nucléophile sur 1, nous avons réalisé la capture d'un anion très voisin lors de la réaction suivante:



12 provient vraisemblablement de la protonation de 11 par capture d'un hydrogène en α du carbonyle (puis hydrolyse). 13 résulte de l'addition intramoléculaire de l'anion sur le groupe ester.

En ce qui concerne la géométrie de l'anion, il est intéressant de comparer les carbanions fluorés avec des structures isoélectroniques voisines, les fluoroamines.



L'inversion de l'azote dans ce type de molécule a fait l'objet d'études importantes. Il a été montré d'une façon très nette que la barrière d'énergie pour l'inversion de l'azote était considérablement augmentée (5.8 kcal mole⁻¹ pour NH₃, 20.3 kcal mole⁻¹ pour NH₂F).¹⁶ Ainsi, l'azote ne s'inverse pas à 0°C dans la N-fluorodiméthyl-2,6 pipéridine, ni même à température ordinaire dans la N-fluorodiméthyl-2,5 pyrrolidine cis.¹⁷ Globalement la répulsion électrostatique entre la paire d'électrons libres de l'azote et les doublets p du fluor est minimisée dans

l'état fondamental pyramidal, ce qui entraîne une diminution de la fréquence d'inversion de l'azote.

Bien qu'aucune mesure physique comparable n'ait été faite sur les carbanions fluorés, Schlosser⁴ a postulé que l'interaction des orbitales p du fluor et π du carbone sp² voisin est beaucoup plus défavorable que celle qui existe

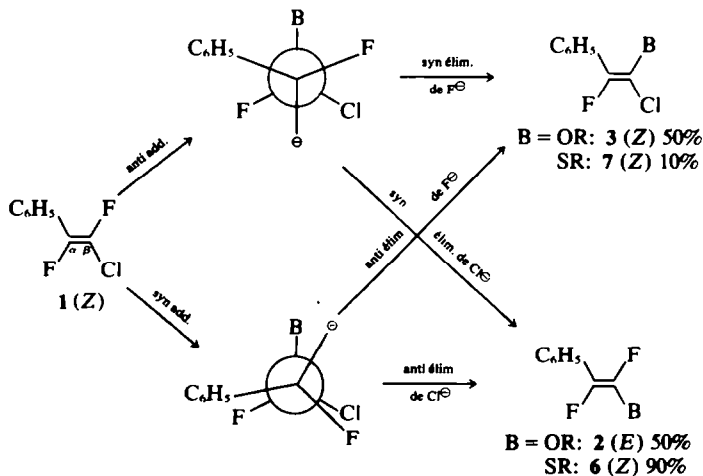
entre les orbitales p du fluor et l'orbitale sp³ occupée d'un carbanion fluoré pyramidal. Ce phénomène serait défavorable à l'inversion de ce carbanion et expliquerait la réactivité des oléfines fluorées. A partir de ces résultats, nous postulons que nous avons affaire dans notre cas à un carbanion fluoré pyramidal qui ne s'inverse pas.

L'hypothèse d'une anti-addition est souvent retenue, toutefois une syn-addition peut également être postulée. Récemment, par exemple, Marchese¹⁸ a montré que l'addition du thiophénol sur Ph-SO₂-CH=CHF procédait par cette voie. Notons que la cinétique de cette réaction suggère l'intervention d'une paire d'ions, et qu'il était plausible d'admettre une attaque simultanée des deux ions du même côté de la double liaison.

Dans notre cas, il est impossible pour l'instant de préciser si le mécanisme d'addition est de type syn ou anti.

Le schéma suivant résume les possibilités de mécanismes que nous proposons pour interpréter ces résultats.

Le schéma énergétique ci-dessous traduit le fait que c'est l'étape concernant la formation de la liaison C-B qui



est déterminante car l'effet du groupe partant sur la vitesse de réaction est assez faible. Si la rupture de la liaison C-X était déterminante, les oléfines fluorées seraient les moins réactives du fait de la stabilité de la liaison C-F, ce qui n'est pas le cas.

La régiosélectivité observée est régie par la nature de l'état de transition de l'addition qui est vraisemblablement proche du carbanion. Dans notre cas, l'addition du nucléophile est orientée par la formation d'un carbanion benzylique plus stable qu'un carbanion α chloré.

En ce qui concerne l'élimination, Schlosser a proposé pour l'étude de la substitution nucléophile du fluor de β fluorostyrènes⁴ un schéma où l'intermédiaire réactionnel subit une élimination ultérieure beaucoup plus rapide qu'une rotation totale autour de la liaison C-C. Cet intermédiaire présente une durée de vie légèrement supérieure à celle d'un état de transition. Lorsqu'il y a deux groupes susceptibles d'être éliminés, en dehors de toute contrainte stérique, c'est en général le moins basique qui l'emporte, $\text{Br} > \text{Cl} > \text{F} > \text{RO}^-$. Dans notre cas, une telle préséance n'existe plus, la nature de l'halogène éliminé n'intervient pas. Nous interprétons ce fait par l'existence de contraintes stériques dans l'état de transition de l'élimination: la gêne stérique entre les groupes alcoxy et phényle ($3Z/2E = 50/50$) est inférieure à celle qui existe entre les groupes alkylthio et phényle ($7Z/6Z = 10/90$).

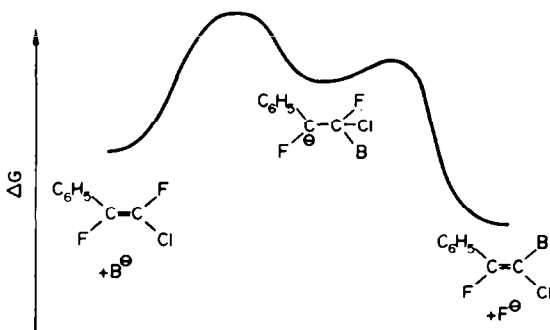


Fig. 1.

En ce qui concerne les réactions de polysubstitution, nous avons observé une réactivité très supérieure de l'éthylénique difluoré 2, comparée à celle de l'éthylénique chlorofluoré 3 vis-à-vis d'un alcoolate. Ces deux oléfines mèneraient à des carbanions de stabilité très voisines (donc à des états de transition d'énergie comparable). Seule la différence de leurs énergies à l'état fondamental rend compte des faits.

Nous développerons dans le mémoire suivant quelques exemples complémentaires de cette substitution nucléophile avec rétention de configuration.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les réactions ont été effectuées dans un tétracol muni d'un agitateur mécanique, d'une ampoule isobare, d'un thermomètre et d'un réfrigérant. L'éther diéthylique est séché et distillé sur sodium. Le tétrahydrofurane est distillé sur naphthalène-sodium

après passage sur potasse. Les chromatographies en phase gazeuse ont été enregistrées sur Girdel (colonne SE 30:15%, 3m), les spectres IR sur spectrophotomètre Perkin 157 G. Les spectres de RMN ont été enregistrés sur JEOL C 60 HL et MH 100; pour le proton: solvant CCl_4 , référence TMS; pour le fluor: référence $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CF}_3$. Les organométalliques sont dosés selon la méthode de Watson et Eastham.¹⁹

Action d'un équivalent de butylate de sodium sur $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CF}=\text{CFCI}$ 1

On ajoute 0.02 mole de 1 ($Z/E = 72:28$) dans 10 cm^3 de THF à 0.02 mole de butylate de sodium dans 50 cm^3 de THF à $+60^\circ$. On maintient le reflux pendant 3 h, puis on dilue par l'acide chlorhydrique 6N à froid. Après extraction à l'éther, la phase organique est lavée au bicarbonate, deux fois à l'eau, puis avec une solution saturée de NaCl, enfin séchée sur MgSO_4 . La RMN du fluor et la CPV du résidu brut recueilli après distillation des solvants montre la présence de deux produits en proportions à peu près égales: 2 ($Z = 15\%$, $E = 35\%$); 3 ($Z = 35\%$, $E = 15\%$). On note également la présence de traces de l'ester 4 identifié plus loin. La distillation à la bande tournante permet d'isoler 2 ($Z + E$) (pureté $\approx 95\%$) de pureté insuffisante pour une microanalyse.

Butoxy-2 difluoro-1,2 phényl-1 éthylène 2 ($Z + E$). E_0 : $75-77^\circ\text{C}$, IR: 1720 cm^{-1} (C=C). RMN du ^{19}F : 2 (E): -59.4 (F, d), -106.9 (F, d), $^3J_{\text{FF}} = 122\text{ Hz}$, 2 (Z): -44.5 (F, d), -103.3 (F, d), $^3J_{\text{FF}} = 13\text{ Hz}$.

Action de trois équivalents de butylate de sodium sur 1

On procède de façon identique. Seul change le temps de réaction (15 h à reflux). Au bout de cette période, la CPV indique la disparition complète de 2 ($Z + E$) et la présence de deux produits 3 ($Z + E$) et 4. Par simple passage sur une colonne de Florisil 60/100 (hauteur: 60 cm, diamètre: 2.5 cm) avec l'éther de pétrole ($40-65^\circ$) comme éluant pour 3, et l'éther diéthylique pour 4, on isole les deux produits (procédé quantitatif et préparatif; pureté de chacun des produits $\approx 99\%$).

Fluoro-1 phényl-1 acétate de butyle 4. E_0 : 80°C , $n_D^{20} = 1.4735$, IR: 1755 cm^{-1} (C=O). RMN du ^1H : 4.05 (2H, t), 5.65 (1H, d), 7.30 (5H, m). RMN du ^{19}F : -113.0 (F, d), $^3J_{\text{HF}} = 48\text{ Hz}$. Calc. $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{FO}_2$: C, 68.57; H, 7.14. Tr.: C, 68.39; H, 7.25%.

Butoxy-2 chloro-2 fluoro-1 phényl-1 éthylène 3 ($Z + E$). E_0 : $80-83^\circ\text{C}$, IR: 1180, 760, 690 cm^{-1} . RMN du ^1H : 3.88 (2H, t), 7.20 (3H, m), 7.60 (2H, m). RMN du ^{19}F : 3 (Z): -76.2 (F, s), 3 (E): -65.9 (F, s). Calc. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ClFO}$: C, 63.02; H, 6.13; Cl, 15.53. Tr.: C, 63.33; H, 6.13; Cl, 15.34%.

Action d'un équivalent de butylthiolate de sodium sur 1

On procède de façon identique. La CPV du résidu brut recueilli après distillation des solvants montre la présence de deux produits: 6 ($Z = 60\%$, $E = 5\%$), 7 (deux isomères, 1:2.5). La distillation à la bande tournante permet d'isoler une fraction de tête contenant 6 ($Z + E$) (pureté $\approx 97\%$) et une fraction de queue où l'on a 7 ($Z + E$) (pureté $\approx 95\%$) de pureté insuffisante pour une microanalyse.

Butylthio-2 difluoro-1,2 phényl-1 éthylène 6 ($Z + E$). E_0 : $94-95^\circ\text{C}$, IR: 1440, 1270, 1120, 1070, 840, 760 cm^{-1} . RMN du ^1H : 2.75 (2H, t), 7.20 (3H, m), 7.52 (2H, m). RMN du ^{19}F : 6 (Z): -64.1 (F, d), -76.1 (F, d), $^3J_{\text{FF}} = 135\text{ Hz}$, 6 (E): -48.0 (F, d), -54.4 (F, d), $^3J_{\text{FF}} = 13\text{ Hz}$.

Butylthio-2 chloro-2 fluoro-1 phényl-1 éthylène 7 ($Z + E$). E_0 : $104-105^\circ\text{C}$, IR: 1065, 920, 760, 685 cm^{-1} . RMN du ^1H : 2.76 (2H, t), 7.12 (3H, m), 7.50 (2H, m). RMN du ^{19}F : -18.4 (F, s) (10%), -27.4 (F, s) (25%).

Action d'un équivalent de diéthylamide de lithium sur 1

0.05 mole de diéthylamide de lithium, préparé par action du butyllithium sur la diéthylamine dans l'éther, est ajoutée à 0.05

mole de 1 dans l'éther à -70°C . La température remonte ensuite doucement à $+25^{\circ}\text{C}$ (4 h). Le milieu est alors hydrolysé par HCl dilué puis extrait à l'éther. La phase organique est lavée au bicarbonate puis deux fois à l'eau, enfin séchée sur MgSO_4 . La distillation, en plus du produit de départ récupéré, fournit 8 (Rdt 35%).

Amide diéthylque de l'acide fluoro-2 phényl-2 acétique 8. $E_{0.5}$: $103-104^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20} = 1.5140$, IR: 1655 cm^{-1} (C=O). RMN du ^1H : 0.86 (3H, t), 1.02 (3H, t), 3.20 (4H, m), 6.04 (1H, d), 7.25 (3H, m), 7.37 (2H, m). RMN du ^{19}F : -114.6 (F, d), $^2J_{\text{HF}} = 50$ Hz. Calc. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{FNO}$: C, 68.90; H, 7.65; N, 6.69. Tr.: C, 68.74; H, 7.42; N, 6.71%.

Action de trois équivalents de fluorure de tétraéthylammonium sur 1

0.05 mole de 1 dilué dans 10 cm^3 de THF est additionnée en 5 min à $+60^{\circ}\text{C}$ à 0.15 mole de fluorure de tétraéthylammonium, préparé par neutralisation d'une solution d'hydroxyde de tétraéthylammonium-commercial par une solution de HF^{20} dans 30 cm^3 de CH_3CN et 15 cm^3 de THF. Le milieu incolore devient jaune d'or. On maintient la température durant 24 h, puis verse le milieu réactionnel sur HCl dilué glacé. On extrait à l'éther, lave les phases organiques au bicarbonate puis à l'eau, sèche enfin sur MgSO_4 . La distillation permet d'isoler 9 (Rdt 15%).

Tétrafluoro-1,1,1,2 phényl-2 éthane 9. E_{15} : 37°C , $n_D^{20} = 1.4258$, IR: 1270, 1210, 1135, 1050, 875, 765 cm^{-1} . RMN du ^1H : 5.5 (1H, d de q), 7.4 (5H, s), RMN du ^{19}F : $^2J_{\text{HF}} = 45$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 6$ Hz, $^3J_{\text{FF}} = 13$ Hz.

Action d'un équivalent de butyllithium sur 1

On ajoute 0.04 mole de butyl lithium, préparé par action du bromure de butyle sur le métal à -10°C dans l'éther, à 0.04 mole de 1 dans 60 cm^3 d'éther vers -60°C , puis laisse revenir à température ambiante en freinant le dégagement de chaleur avec un bain de carboglace. Après dilution acide (HCl) du milieu à froid, extraction à l'éther et lavage au bicarbonate puis à l'eau, on sèche sur MgSO_4 . La distillation fournit deux fractions: chloro-1 difluoro-1,2 phényl-2 éthylène trans pur.¹ E_{15} : 63°C , $n_D^{20} = 1.5270$, IR: 1680 cm^{-1} (C=C), phényl-1 hexyne-1 10 (Rdt 50%). E_{15} : $112-114^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20} = 1.5325$, IR: 2220 cm^{-1} (C=C). RMN du ^1H : 2.30 (2H, t), 7.15 (3H, m), 7.35 (2H, m). Calc. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$: C, 91.14; H, 8.85. Tr.: C, 91.10; H, 8.63%.

Capture de l'anion intermédiaire

0.1 mole de $\text{CH}_3\text{OCOCH}_2\text{SNa}$ préparée par action de 0.1 mole de NaH sur 0.1 mole de $\text{CH}_3\text{OCOCH}_2\text{SH}$ dans le THF, est ajoutée en 10 min vers -30°C à 0.1 mole de $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ dans 60 cm^3 de THF. La température remonte à 0°C en une demi-heure. On hydrolyse par HCl 6N puis extrait à l'éther. La phase organique

est lavée avec une solution de NaHCO_3 , puis avec une solution saturée de NaCl, enfin séchée sur MgSO_4 . Après distillation des solvants sous vide partiel, le brut recueilli est analysé en CPV. On observe la formation de deux produits: chloro-2 trifluoro-1,1,2 éthythioacétate de méthyle (Rdt 50%) 12. E_{12} : 90°C , $n_D^{20} = 1.4358$, IR: 1740 cm^{-1} (C=O). RMN du ^1H : 3.58 (2H, s), 3.66 (3H, s), 6.10 (1H, d de t). RMN du ^{19}F : -24.6 (F, d de d), -25.2 (F, d de d), -85.1 (F, d de t), $^2J_{\text{HF}} = 47$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 6$ Hz, $^3J_{\text{FF}} = 18$ Hz. Calc. $\text{C}_5\text{H}_6\text{ClF}_3\text{O}_2\text{S}$: C, 26.96; H, 2.72; Cl, 15.95. Tr.: C, 26.95; H, 3.10; Cl, 16.05%; et chloro-3 trifluoro-2,2,3 thiacyclopentanone-4 (Rdt 25%) 13. E_{760} : $146-148^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20} = 1.4410$, IR: 1785 cm^{-1} (C=O). RMN du ^1H : 3.82 (système AB), $^2J_{\text{HF}} = 18$ Hz. RMN du ^{19}F : -21.1 (F_B , d de d), -31.7 (F_C , d de d), -78.8 (F_A , d de d), $-\text{CF}_2\text{FC}-\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CO}-$, $^2J_{\text{FFC}} = 208$ Hz, $^3J_{\text{FAFB}} = 15$ Hz, $^3J_{\text{FAFC}} = 12$ Hz. Calc. $\text{C}_6\text{H}_6\text{ClF}_3\text{OS}$: C, 25.19; H, 1.04; Cl, 18.63. Tr.: C, 25.46; H, 1.30; Cl, 18.30%.

REFERENCES

- L. Maioli et G. Modena, *Gazz. Chim. Ital.* **89**, 854 (1959).
- Z. Rappoport, *Advan. Phys. Org. Chem.* **7**, 1 (1969).
- J. S. Pizey et W. E. Truce, *J. Org. Chem.* **30**, 4355 (1965).
- M. Schlosser et M. Zimmerman, *Chem. Ber.* **104**, 2885 (1971).
- J. D. Park, J. R. Lacher et J. R. Dick, *J. Org. Chem.* **31**, 1116 (1966).
- H. F. Koch et A. J. Kielbania, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 729 (1970).
- W. L. Thompson, Ph.D. Thesis, Cornell University (1955).
- L. I. Zakharkin et V. N. Lebedev, *Zh. Obshch. Khim.* **41**, 817 (1971); *C.A.* **75**, 63869j (1971).
- L. I. Zakharkin et V. N. Lebedev, *Zh. Obshch. Khim.* **42**, 556 (1972); *C.A.* **77**, 114468d (1972).
- R. Sauvetre et J. F. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.* 3202 (1972).
- J. F. Normant, R. Sauvetre et J. Villieras, *C.R. Acad. Sci. (C)* **277**, 469 (1973).
- J. F. Normant, R. Sauvetre et J. Villieras, *C.R. Acad. Sci. (C)* **277**, 515 (1973).
- J. F. Normant, O. Reboul, R. Sauvetre et J. Villieras, *C.R. Acad. Sci. (C)* **274**, 1954 (1972).
- D. Seyferth, D. E. Welch et G. Raab, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4266 (1962).
- R. Meier et F. Bohler, *Chem. Ber.* **90**, 2344 (1957).
- J. M. Lehn et B. Munsch, *Chem. Comm.* 1062 (1970).
- J. Cantacuzene et J. Leroy, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 5263 (1971).
- G. Marchese, F. Naso, L. Schenetti et O. Sciacovelli, *Chim. ind. (Milan)* **53**, 843 (1971).
- S. C. Watson et J. F. Eastham, *J. Organometal. Chem.* **9**, 165 (1967).
- W. T. Miller, J. H. Fried et H. Goldwhite, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 3091 (1960).
- D. J. Burton et H. C. Krutzsch, *J. Org. Chem.* **36**, 2351 (1971).