

SUBSTITUTIONS NUCLEOPHILES D'OLEFINES FLUOREES—II

R. SAUVETRE et J. NORMANT*

Laboratoire de Chimie des Organoéléments, Université Paris VI, Tour 44, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

et

J. VILLIERAS

Laboratoire de Synthèse Organique, Université Paris VI, Tour 44, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

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

Résumé—La substitution nucléophile d'éthyléniques du type $A-CF=CFCI$ ($A=RO, RS$) procède par un mécanisme d'addition élimination. La régiosélectivité est fonction de A , la stéréospécificité étant soumise à des critères d'encombrement au niveau de l'état de transition de l'élimination. Le butyllithium provoque de plus une réaction d'échange chlore-lithium.

Abstract—The nucleophilic substitution of compounds $A-CF=CFCI$ ($A=RO, RS$) proceeds by addition-elimination. The observed regioselectivity depends upon the nature of A . The stereospecificity is explained by steric hindrance in the transition state of the elimination step. Butyllithium also promotes a lithium-chlorine exchange.

Nous avons décrit dans l'article précédent¹ la substitution par divers nucléophiles de substrats $A-CF=CFCI$ ($A=F$ ou C_6H_5).

Nous avons vu que la régiosélectivité dépendait de la stabilisation du carbanion intermédiaire résultant de l'addition du nucléophile et que la nature de l'halogène substitué dépendait de la contrainte stérique au niveau de l'état de transition de l'élimination. Ce mémoire concerne le même type de réaction, dans le cas où $A=OR$ ou SR . On doit donc prévoir par analogie que l'atome de soufre ou d'oxygène induise une régiosélectivité inverse. Pour $A=SR$, l'addition du nucléophile sur le carbone en β de A sera suivie d'une élimination compétitive de F^- ou de Cl^- que nous précisons.

RESULTATS

Réactions de divers nucléophiles sur le chloro-1 difluoro-1,2 butylthio-2 éthylène 1

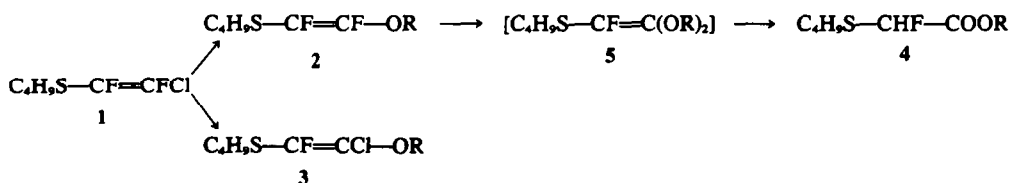
Alcoolate de sodium. L'action d'un équivalent d'alcoolate de sodium sur 1 ($Z/E = 1:1$) dans de THF conduit à la formation de 2 couples de 2 produits en proportions à peu près égales: 2 ($Z = 43\%$, $E = 7\%$) + 3 ($3a = 42\%$, $3b = 8\%$).

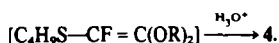
L'addition d'un second équivalent d'alcoolate au milieu modifie ainsi les proportions: (1) le produit de départ disparaît complètement, et (2) l'ester $RS-CHF-COOR$ 4 apparaît aux dépens de 2. Les proportions sont alors les suivantes: 2 ($Z + E$): 7%, 3 ($Z + E$): 40%, 4: 32%.

Avec 3 trois équivalents d'alcoolate, seuls sont présents 3 (40%) et 4 (30%). La même réaction d'un équivalent d'alcoolate, avec 1 E pur (cet isomère est isolé après réaction d'un équivalent de thiolate sur 1 ($Z + E$)), montre qu'on ne forme que 2 (Z): 85%, et 3b: 15%.

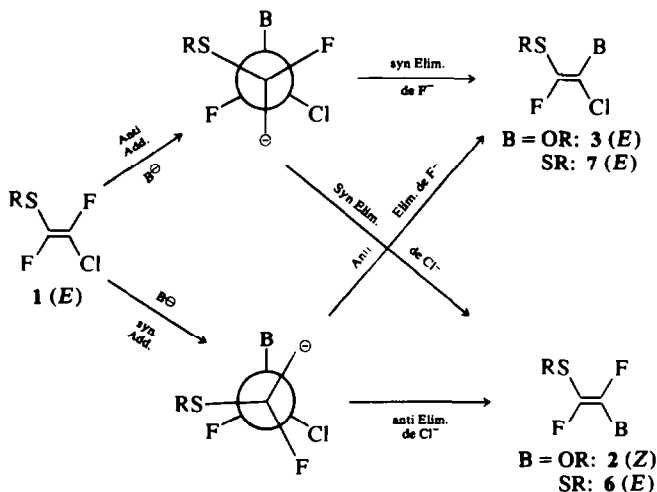
Les résultats obtenus ici sont comparables à ceux de l'action d'un alcoolate sur $C_6H_5-CF=CFCI$.

On peut faire les remarques suivantes: (a) Alors que la monosubstitution de $CF_2=CFCI$ par RO^- ou RS^- était réalisée rapidement en dessous de 0° ,² la formation de 2, 3 ou 4 n'a lieu qu'au reflux du THF. L'inertie relative de 3 par rapport à 2 au cours de la conversion en ester 4 s'explique également comme pour $C_6H_5-CF=CX-OR$ ($X = F, Cl$).¹ (b) La transformation de 2 en 4 se fait certainement par un intermédiaire 5 qu'une simple dilution du mélange réactionnel par l'eau pure fait apparaître, mais que son instabilité ne permet pas de saisir à l'état pur.



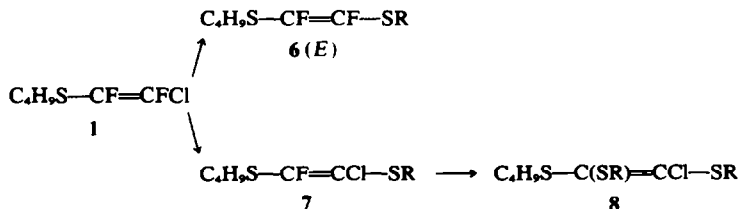


La géométrie de **2** (*Z*) a été déterminée par RMN du ^{19}F (grande constante de couplage caractérisant une structure difluoro *trans*). Par contre, il ne nous a pas été possible d'attribuer les configurations *Z* et *E* de **3** à partir des signaux observés en RMN. Cependant, comme nous l'avons fait pour $\text{Ph}-\text{CF}=\text{CCl}-\text{SR}$,¹ nous ferons l'hypothèse que l'isomère issu de **1** (*E*) par élimination du fluor est l'isomère **3b** (*E*) (soufre et oxygène en *cis* l'un de l'autre). Le schéma suivant traduit ces observations.



On remarquera une nouvelle fois le rôle de la taille de l'atome de soufre dans l'état de transition de l'élimination qui favorise nettement la formation d'un isomère, **2** (*Z*), par rapport à l'autre. Les interactions oxygène-soufre qui ont lieu sont assez comparables du point de vue des résultats avec les interactions soufre-cycle aromatique.¹ Dans les deux cas, la répartition des isomères obtenus dans un rapport voisin de 85/15 est intermédiaire entre la répartition 50/50 obtenue par réaction d'un alcoolate sur $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CF}=\text{CFCl}$ ¹ où une interaction oxygène-cycle aromatique semble peu influencer le cours de l'élimination, et la répartition totalement en faveur d'un isomère, exemple que nous allons voir lors de l'interaction de deux atomes de soufre.

Thiolate de sodium. L'action d'un équivalent de thiolate de sodium sur **1** (*Z/E* = 1 : 1) dans le THF conduit à la formation de 3 produits: **6** (*E*) (15%), **7** (30%) et **8** (20%). Le produit de départ récupéré en tête de distillation



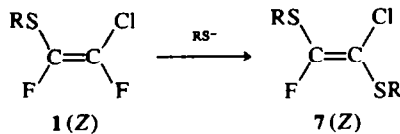
s'avère être l'isomère **1** (*E*) pur. L'addition d'un second équivalent de thiolate au milieu permet de recueillir uniquement **6** et **8**. La même réaction conduite avec un équivalent de thiolate sur **1** (*E*) pur permet d'isoler l'isomère **6** (*E*) seul.

Deux différences essentielles apparaissent ici par rapport aux exemples précédents: (a) l'intermédiaire **8**, analogue des acétals postulés dans les autres cas peut être isolé. Il est chloré et non fluoré. Son hydrolyse en milieu acide fort n'a cependant pas permis d'atteindre le thio-ester correspondant; (b) **8** provient uniquement de **7** et cette fois, c'est le composé difluoré **6** qui reste inerte.

La RMN du ^{19}F a démontré la structure *E* de **6** ($\text{R}=\text{CH}_3$; voir partie expérimentale).

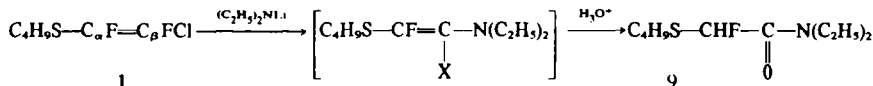
Par contre, la structure de **7**, qui est certainement un isomère pur, n'a pu être déterminée et pose le problème général de l'établissement des structures éthyléniques tétrasubstituées par des hétéroatomes, alors que l'on ne dispose que d'un seul isomère. Comme dans les autres cas, nous ferons l'hypothèse que l'isomère issu de **1** (*Z*) par élimination du fluor est l'isomère **7** (*Z*). (soufre et chlore en *cis* l'un de l'autre).

Bien que n'ayant pas traité le dérivé **1** (*Z*) pur, les résultats obtenus sur le mélange *Z* + *E* nous permettent de proposer un mécanisme avec rétention analogue:



Amidure de lithium. L'action d'un équivalent de diéthylamidure de lithium sur **1** conduit directement, après dilution acide, à l'amide diéthylique de l'acide fluoro-2 butylthio-2 acétique **9** (Rdt: 35%).

Les intermédiaires vinyliques hypothétiques, sensibles à l'humidité, n'ont pas pu être isolés mais l'hydrolyse en amide correspondant confirme que l'attaque normale du nucléophile sur le C_β est encore seule observée.



Fluorure de tétraéthylammonium. L'action du fluorure de tétraéthylammonium sur **1** au reflux d'un mélange CH_3CN/THF , permet d'atteindre le tétrafluoro-1,1,1,2 butylthio-2 éthane **10**, $C_4H_9S-CHF-CF_3$ (30%).

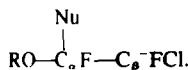
N'ayant pu isoler aucun intermédiaire, nous ne pouvons ici non plus trancher entre les deux mécanismes présentés dans le mémoire précédent¹ pour un cas analogue.

Réactions des nucléophiles sur $RO-CF=CFCI$

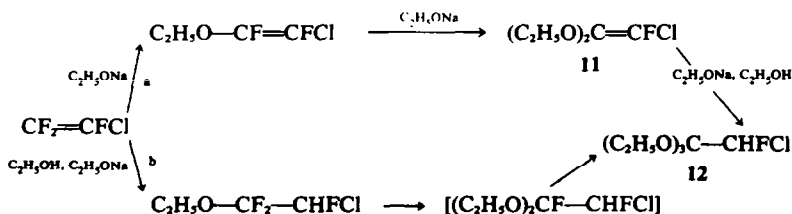
Alcoolate de sodium. L'action de 2 équivalents d'éthylate de sodium sur $C_2H_5O-CF=CFCI$ ($E/Z = 60:40$) conduit à la formation de deux produits principaux: **11**, $(C_2H_5O)_2C=CFCI$ (30%), **12**, $(C_2H_5O)_2C-CHFCI$ (20%).

Il est possible de faire agir directement trois équivalents d'alcoolate sur le chlorotrifluoroéthylène. Les proportions des produits formés sont alors variables. On a pu obtenir au cours d'un essai jusqu'à 60% d'acétal de cétène **11** et très peu d'ortho ester **12** ($\approx 5\%$).

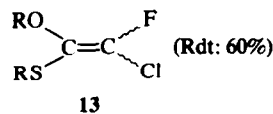
Nous abordons ici l'exemple de éthers d'énol polyhalogènes subissant l'attaque des nucléophiles sur le carbone α . En effet, la stabilisation de la charge négative de l'intermédiaire sur C_β est favorisée par les orbitales d du chlore.



La réactivité de ces éthers d'énols vis à vis des nucléophiles est bien moindre que celle du chlorotrifluoroéthylène. Il est nécessaire d'opérer 24 hr à reflux du THF pour obtenir les composés désirés. Selon la voie a, on accède ainsi à l'acétal de cétène chloro-fluoré **11**. Celui-ci peut subir à son tour une attaque de l'éthylate de sodium présent, suivie d'une protonation au détriment probable du solvant, phénomène déjà observé^{2,3} et conduire à l'orthoester **12**. Ce dernier a été isolé par Tarrant⁴ en milieu protique (voie b). D'autre part, nous avons montré que pour passer de **11** à **12**, quantitativement, il était nécessaire d'opérer en milieu protique.



Thiolate de sodium. L'action d'un équivalent de thiolate de sodium sur $RO-CF=CFCI$ ($E/Z = 60:40$) permet d'isoler un couple d'isomères

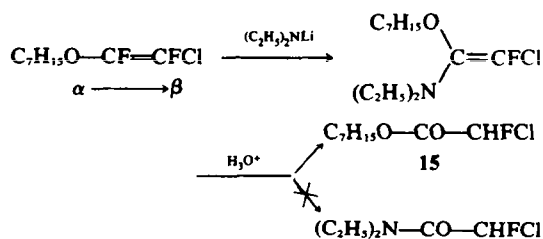


Le produit de départ récupéré ne montre pas de variation sensible du rapport E/Z de ses isomères.

L'hydrolyse acide de **13** permet d'obtenir l'ester et le thioester correspondants qui proviennent que le nucléophile a normalement attaqué le carbone α . Par contre, nous n'avons pu déterminer la structure des isomères de **13**, obtenus dans le rapport 60:40, égal à celui des isomères de départ. Comme nous n'avons pu d'autre part isoler l'un des isomères de l'éther d'énol initial, il ne nous a pas été possible de relier la stéréochimie des réactifs et des produits. Nous pensons néanmoins que le mécanisme par addition-élimination avec rétention de configuration doit s'appliquer comme dans les autres cas.

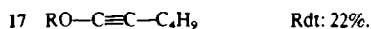
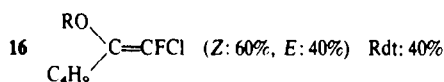
Fluorure de tétraéthylammonium. L'action du fluorure de tétraéthylammonium sur $C_7H_{15}O-CF=CFCI$ permet d'isoler le composé d'addition de HF sur l'éther d'énol initial avec un rendement de 55%. $C_7H_{15}O-CF_2-CHFCI$, **14**.

Amidure de lithium. L'action du diéthylamidure de lithium sur $C_7H_{15}O-CF=CFCI$ mène à la formation de l'ester $C_7H_{15}O-CO-CHFCI$ **15**. Comme nous avons déjà observé que les composés $RO-CF=CFCI$ sont résistants à l'hydrolyse, contrairement aux composés $R_2N-CF=CFCI$, on peut admettre que la substitution a eu lieu, et que l'hydrolyse de la liaison $C-N$ de l'alkoxy-1 diéthylamino-1 fluorochloroéthylène intermédiaire s'effectue uniquement.



Butyllithium. L'action d'un équivalent de butyllithium sur $RO-CF=CFCI$ ($E/Z = 60:40$) conduit à la formation

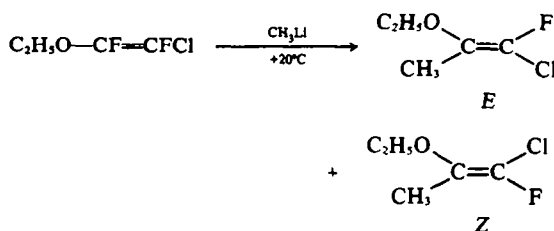
de deux produits:



L'éther d'énol récupéré ne présente pas de variation sensible de la proportion relative de ses isomères.

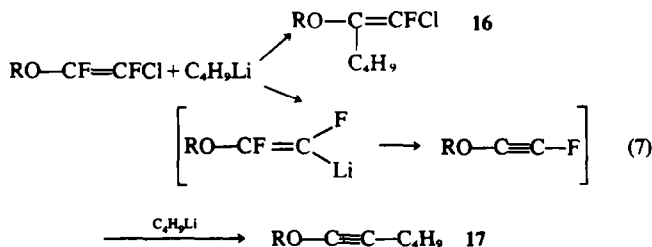
L'hydrolyse de **16** en fluoro-1 chloro-1 hexanone-2 confirme la régiosélectivité de la réaction. L'action du phényl-lithium sur un alkoxy-1 chloro-2 difluoroéthylène fournit le même type d'éther d'énol hydrolysable en α fluoro α chloro acétophénone, contrairement à ce qui a été proposé antérieurement.⁵

L'attribution des configurations *Z* et *E* de **16** est faite de la façon suivante. Nous avons examiné d'une part le spectre RMN du ¹⁹F d'un produit qui présente des motifs géométriques analogues $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CF}=\text{CFCl}$ (*Z* + *E*). De ce spectre, nous avons tiré $^4J_{\text{HF}}(\text{trans}) = 3.5$ Hz, et $^4J_{\text{HF}}(\text{cis}) = 5.5$ Hz. D'autre part, dans le but de faciliter la lecture des constantes de couplage en RMN du proton, nous avons réalisé l'essai suivant:



Les deux éthyléniques obtenus présentent des constantes $^4J_{\text{HF}}$ de 3.5 et 5.5 Hz. Nous en déduisons ainsi le rapport: *Z/E* = 60:40. Malheureusement, n'ayant pu isoler un isomère pur de l'éther d'énol initial, il ne nous a pas été possible de montrer qu'il donnait un seul isomère de l'éther d'énol **16**. Cependant, les proportions relatives des produits formés nous permettent de l'envisager.

D'autre part, nous avons vérifié que **16** opposé au butyllithium ne fournit pas **17** dans les conditions de la réaction. Nous proposons alors le mécanisme suivant:



L'échange chlore-lithium engendre du chlorure de butyle (isolé), l'intermédiaire alcoxyfluoroacétylène (provenant de la β élimination) est alkylé très rapidement dans le milieu.

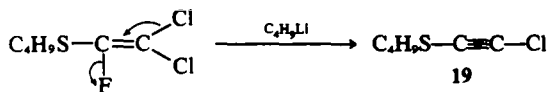
Nous ne pouvons préciser si **17** provient d'un seul ou des deux isomères *Z* et *E* de l'éther d'énol initial.

Réactions des nucléophiles sur le dichloro-1,1 fluoro-2 butylthioéthylène

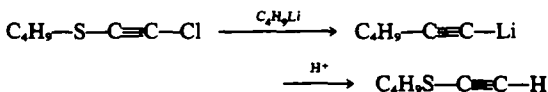
Thiolate de sodium. Le dichloro-1,1 fluoro-2 butylthio-2 éthylène traité par un équivalent de butylthiolate de sodium conduit très rapidement à température ambiante en milieu THF, au dichloro-1,1 dibutylthio-2,2 éthylène **18** avec un rendement de 70%. $(\text{C}_4\text{H}_9\text{S})_2\text{C}=\text{CCl}_2$, **18**.

Nous avons ici un exemple où la stabilisation du carbanion intermédiaire due aux deux atomes de chlore est supérieure à la stabilisation induite par le soufre seul. L'attaque du thiolate se fait alors sur le carbone α . $\text{C}_4\text{H}_9\text{S}-\text{C}_\alpha\text{F}_2-\text{C}_\beta-\text{Cl}_2$.

Butyllithium. Cette réaction est différente de la précédente. Alors que nous avons observé une substitution par addition-élimination avec le thiolate de sodium, le butyllithium procède uniquement par échange halogène-métal; on n'observe pas de produits substitués. Avec un équivalent de butyllithium, et dès -90°C , on récupère un mélange de deux produits, avec des rendements faibles dans le THF: **19**, $\text{C}_4\text{H}_9\text{S}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cl}$, 15%; **20**, $\text{C}_4\text{H}_9\text{S}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$, 25%. Si on opère avec un excès de butyllithium (deux équivalents dans l'éther) il est possible de préparer **20** avec un rendement satisfaisant (70%). Du point de vue mécanistique, l'arrachement du chlore postif est suivi d'une élimination rapide du fluor, et conduit à **19**.



Dans un deuxième temps, le chloro acétylénique réagit avec le butyllithium de nouveau par échange halogène-métal, et conduit à l'organométallique

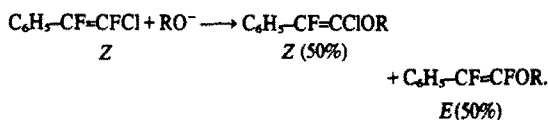


CONCLUSION

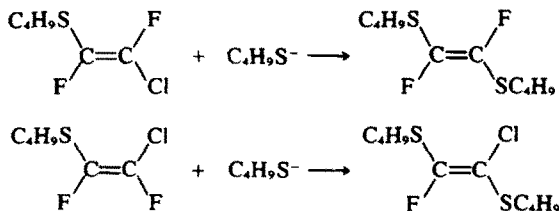
La substitution nucléophile d'halogénoéthylènes du type: (a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}=\text{CFCl}$, $\text{RS}-\text{CF}=\text{CFCl}$; (b) $\text{CF}_2=\text{CFCl}$,

$\text{ROCF}=\text{CFCl}$, $\text{RSCF}=\text{CCl}_2$; procède par un mécanisme d'addition-élimination (respectivement syn-anti ou anti-syn). La régiosélectivité de cette substitution est totale et dépend de la stabilisation du carbanion formé lors de

l'étape d'addition. Dans les trois derniers exemples, c'est le carbone porteur de chlore qui devient carbanionique, dans les deux premiers exemples, c'est l'autre atome de carbone (stabilisation d'un carbanion benzylique ou porteur d'un atome de soufre). On constate, d'autre part, que la substitution a lieu avec rétention de configuration, la nature de l'halogène substitué dépend de l'encombrement stérique au niveau de l'état de transition de l'élimination; ainsi pour des substituants peu encombrants (C_6H_5 , RO), l'expulsion d'anions chlorure ou fluorure a lieu avec la même vitesse:



Par contre, dans un cas extrême de deux substituants encombrants (alkylthio) un seul halogène est substitué indépendamment de sa nature:



Enfin, lorsque le nucléophile est le butyllithium, une métallation compétitive (échange Cl-Li) est observée.

A partir d'un alkylthio-1, fluoro-1 dichloréthylène, elle permet d'accéder aisément aux alkylthioalcynes.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les conditions générales sont décrites dans le mémoire précédent.¹ Les microanalyses des produits trop instables n'ont pu être réalisées: dans ces cas, seule la spectrographie de masse est indiquée (appareil Varian MAT CH7).

Action des nucléophiles sur le chloro-1 difluoro-1,2 butylthio-2 éthylène 1

Action d'un équivalent de butylate de sodium. On ajoute 0.05 mole de $C_6H_5S-CF=CFCl$ dans 10 ml de THF à 0.05 mole de C_6H_5ONa dans 50 ml de THF vers 60°C. Le reflux est maintenu pendant 1 hr. Après refroidissement, le milieu est hydrolysé par HCl dilué et extrait à l'éther. la phase organique est lavée au bicarbonate puis à l'eau saturée de NaCl et séchée sur $MgSO_4$. La CPV du résidu brut après distillation des solvants, montre la présence de 2 produits en proportions à peu près équivalentes et dosés en RMN du ^{19}F . 2, $C_6H_5S-CF=CF-OC_6H_5$, ($Z = 87\%$, $E = 13\%$); 3, $C_6H_5S-CF=CF-OC_6H_5$, ($3a/3b = 85:15$). La distillation à la bande tournante permet d'isoler dans la fraction de tête le couple $Z + E$ difluoré (pureté $\geq 98\%$).

Butoxy-1 butylthio-2 difluoro-1,2 éthylène (Z + E) 2. $E_1 = 70-72^\circ C$, IR: $\nu_{C=C} = 1710 \text{ cm}^{-1}$, RMN du ^{19}F isomère Z: -45.2 (F, d), -83.9 (F, d), $^3J_{FF} = 128 \text{ Hz}$; isomère E: -27.3 (F, d), -77.7 (F, d), $^3J_{FF} = 16 \text{ Hz}$; Calc. $C_{10}H_{12}F_2OS$: C, 53.57; H, 8.03; S, 14.29; Tr. C, 53.48; H, 8.25; S, 14.00%.

Action de trois équivalents d'éthylate de sodium

On opère comme ci-dessus mais durant 15 hr à reflux.

Seuls deux produits apparaissent dans les proportions $C_6H_5S-CF=CF-OC_6H_5$ (Z + E), 40%; $C_6H_5S-CHF-COOC_2H_5$, 30%.

On sépare les produits par simple passage sur une colonne de Florisil 60/100 (hauteur: 60 cm, diamètre: 2.5 cm) avec l'éther de pétrole (40-65°) comme éluant pour l'éthylénique et l'éther diéthylique pour l'ester (procédé préparatif: pureté des produits $\geq 99\%$).

Butylthio-1 fluoro-1 acétate d'éthyle. $E_{0.5} = 61-62^\circ C$, $n_D^{20} = 1.4510$, IR: $\nu_{C=O} = 1755 \text{ cm}^{-1}$; RMN du 1H : 0.94 (3H, t), 1.32 (3H, t), 2.7 (2H, t), 4.2 (2H, q), 5.8 (1H, d), $^2J_{HF} = 52 \text{ Hz}$. Calc. $C_8H_{13}FO_2S$: C, 49.43; H, 7.73; S, 16.43; Tr. C, 49.64; H, 7.90; S, 16.72%.

Ethoxy-2 chloro-2 butylthio-1 fluoro-1 éthylène (Z + E). $E_{0.5} = 62-63^\circ C$, IR: $\nu_{C=C} = 1635 \text{ cm}^{-1}$, RMN du 1H : 0.90 (3H, t), 1.25 (3H, t), 2.70 (2H, t), 4.0 (2H, q); RMN du ^{19}F : -48.3 (F, s), -52.2 (F, s); Masse ($M = 212.5$) 2 pics dans le rapport 3:1 à $m/e -212$ et 214 (1 atome de chlore), m/e 212 (M^+ , 6%), 76 (100%); Calc. $C_8H_{14}ClFOS$: C, 45.18; H, 6.58; S, 15.05; Cl, 16.70; Tr. C, 45.14; H, 7.80; S, 14.10; Cl, 16.85%.

Action d'un équivalent de butylthiolate de sodium

0.05 mole de C_6H_5SNa est ajoutée vers 0°C en un quart d'heure à 0.06 mole de $C_6H_5S-CF=CFCl$ dans 70 ml de THF. L'addition terminée, on maintient la température $T^\circ \leq 25^\circ C$ pendant 4 hr puis agit encore 12 hr. Hydrolyse par HCl dilué, lave au bicarbonate puis à l'eau saturée de NaCl. La distillation fournit trois produits. Le rendement des deux plus légers est calculé par RMN du ^{19}F car leur séparation est très difficile et n'a pu être réalisée qu'en chromatographie gazeuse préparative.

Dibutylthio-1,2 difluoro-1,2 éthylène 6. $E_{0.5} = 90^\circ C$, $n_D^{20} = 1.4915$, IR: $\nu_{C=C} = 1620 \text{ cm}^{-1}$, RMN du 1H : 2.75 (4H, t), RMN du ^{19}F : -54.5 (s). Masse ($M = 240$), $m/e = 240$ (M^+ , 55%), 128 (100%). Calc. $C_{10}H_{18}F_2S_2$: C, 50.00; H, 7.50; S, 26.66; Tr. C, 51.55; H, 7.80; S, 25.25%.

Dibutylthio-1,2 chloro-2 fluoro-1 éthylène 7. $E_{0.5} = 99-100^\circ C$, $n_D^{20} = 1.5185$, IR: 1270, 1225, 1095, 925, 810 cm^{-1} , RMN du 1H : 2.8 (4H, t), RMN du ^{19}F : -19.6 (s), Masse ($M = 256.5$) 2 pics dans le rapport 3:1 à $m/e = 256$ et 258 (1 atome de chlore) $m/e = 256$ (M^+ , 37%), 57 (100%), Calc. $C_{10}H_{18}ClF_2S_2$: C, 46.78; H, 7.01; Cl, 13.83; S, 24.95; Tr. C, 47.50; H, 7.20; Cl, 13.90; S, 24.60%.

Tributylthio-1,2 chloro-2 éthylène 8. $E_{0.5} = 150^\circ C$, $n_D^{20} = 1.5480$, IR: 1460, 845 cm^{-1} , RMN du 1H : 2.8-2.9 (6H, m), Masse ($M = 326.5$) 2 pics dans le rapport 3:1 à $m/e = 326$ et 328 (1 atome de chlore), $m/e = 326$ (M^+ , 65%), 57 (100%). Calc. $C_{14}H_{22}ClS_3$: C, 51.45; H, 8.27; Cl, 10.87; S, 29.40; Tr. C, 51.15; H, 8.60; Cl, 10.60; S, 28.00%.

Action de trois équivalents de fluorure de tétraéthylammonium

0.05 mole de $C_6H_5S-CF=CFCl$ dans 10 ml de THF est ajoutée à +60° en 5 min à 0.15 mole de fluorure de tétraéthylammonium dans 30 ml d'acétonitrile + 15 ml de THF. Le milieu devient progressivement rouge sombre. La température et l'agitation sont maintenues 24 hr, puis on dilue par 50 ml d'HCl 6N à froid. Extraction par l'éther, lavage au bicarbonate puis à l'eau, séchage sur $MgSO_4$ et distillation.

Tétrafluoro-1,1,1,2 butylthio-2 éthane 10. $E_{15} = 34-35^\circ C$, $n_D^{20} = 1.3830$, IR: 1275, 1190, 1130, 1010, 875, 695 cm^{-1} , RMN du 1H : 2.85 (2H, t), 5.8 (1H, d de q); RMN du ^{19}F : $^2J_{HF} = 51 \text{ Hz}$, $^3J_{HF} = 6.5 \text{ Hz}$, $^3J_{FF} = 13 \text{ Hz}$. Calc. $C_8H_{10}F_4S$: C, 37.89; H, 5.26; S, 16.84; Tr. C, 38.08; H, 5.47; S, 16.72%.

Action d'un équivalent de diéthylamide de lithium

0.05 mole de diéthylamide de lithium, préparée par action du butyllithium sur l'amine dans l'éther à +5°C, est ajoutée sous argon à 0.05 mole de $C_6H_5S-CF=CFCl$ dans 50 ml de THF vers -70°C. Le milieu devient rouge foncé. La température est mainte-

nue constante 2 hr, puis on hydrolyse par 50 ml d'HCl 6N. Les produits organiques sont extraits à l'éther; la phase étherée, lavée au bicarbonate puis à l'eau salée, est séchée sur MgSO₄.

Amide diéthylique de l'acide butyrylo-1 fluoro-1 acétique 9. E₀: 94-96°C, n_D²⁰ = 1.4810, IR: ν_{C=O} = 1650 cm⁻¹, RMN du ¹H: 2.75 (2H, m) 3.35 (4H, m), 6.0 (1H, d), ²J_{HF} = 50 Hz, Calc.

C₁₀H₂₀FNOS, C, 54.30; H, 9.09; N, 6.33; S, 14.48; Tr. C, 54.28; H, 9.10; N, 6.20; S, 14.31%.

Réactions des nucléophiles sur RO-CF=CFCI

Action de trois équivalents d'éthylate de sodium. 0.15 mole d'éthylate de sodium est ajoutée en un quart d'heure à -20°C à 0.05 mole de CF₂ = CFCI dans 70 ml de THF. L'addition terminée, on porte à reflux durant 24 hr puis laisse décanter une nuit. On procède ensuite à une filtration sur papier sous courant d'argon. Le filtrat est d'abord distillé sous pression normale, puis sous vide réduit. On sépare ainsi deux fractions: (EtO)₂C=CFCI, 11 (Rdt: 30%); E₁₂ = 45°C, IR: ν_{C=C} = 1710 cm⁻¹, RMN du ¹H: 3.85 (2H, q), 3.90 (2H, q). Cet acétal de cétène étant très fragile, il est souillé d'un peu de son produit d'hydrolyse, le chloro fluoro acétate d'éthyle.

(EtO)₂C-CHFCl, 12 (Rdt: 20%); E₁₂: 70°C, IR: 1220, 1060 cm⁻¹, RMN du ¹H: 3.7 (6H, t), 5.9 (1H, d), ²J_{HF} = 50 Hz. L'hydrolyse acide de l'acétal de cétène (ou de l'ortho-ester) ne fournit qu'un seul produit identifié au chlorofluoroacétate d'éthyle. E₇₆₀: 128°C, n_D²⁰ = 1.3965, IR: ν_{C=O} = 1760 cm⁻¹. RMN du ¹H: 1.35 (3H, t), 4.3 (2H, q), 6.35 (1H, d), ²J_{HF} = 50 Hz. Calc. C₈H₁₆ClFO, C, 44.75; H, 7.45; Cl, 16.54; Tr. C, 43.23; H, 7.22; Cl, 16.98%.

Si on traite l'acétal de cétène par une solution d'un équivalent d'éthylate de sodium dans l'alcool une heure à reflux de THF, l'analyse par CPV du brut résultant montre la formation d'orthoester (ca. 30%).

Action d'un équivalent de butyllithiate de sodium. 0.05 mole de C₄H₉SNa est ajoutée en un quart d'heure vers 0°C à 0.05 mole de n-C₇H₁₅O-CF=CFCI dans 70 ml de THF. On laisse ensuite la température remonter doucement à l'ambiante et maintient l'agitation une nuit. Le mélange réactionnel est hydrolysé par 50 ml d'HCl 6N et extrait à l'éther. Après neutralisation, lavage à l'eau et séchage sur MgSO₄, on distille sous vide réduit.

Chloro-1 fluoro-1 butylthio-2 heptyloxy-2 éthylène (Rdt: 60%) 13. E₀: 96-98°C, IR: 1630, 1465, 1115, 825 cm⁻¹, RMN du ¹H: 2.6 (2H, t), 3.8 (2H, t), Masse (M = 282.5) 2 pics dans le rapport 3:1 à m/e = 282 et 284 (1 atome de chlore). m/e = 282 (M⁺, 6%), 57 (100%), Calc. C₁₃H₂₄ClFOS: C, 55.22; H, 8.49; Cl, 12.56; S, 11.32; Tr. C, 54.76; H, 8.60; Cl, 12.86; S, 11.46%. RMN du ¹⁹F: celle-ci a été réalisée sur le chloro-1 fluoro-butylthio-2 éthoxy-2 éthylène, (E₁₅: 89-90°C), -26.5 (s, 40%), -38.5 (s, 60%); Calc. C₈H₁₄ClFOS, C, 40.33; H, 7.84; Cl, 19.88; S, 17.92; Tr. C, 40.81; H, 7.02; Cl, 19.63; S, 17.05%.

L'hydrolyse par H₂SO₄ concentré à froid conduit au chlorofluoroacétate d'heptyle 15. E₀: 60-63°C, IR: ν_{C=O} = 1765 cm⁻¹; RMN du ¹H: 4.32 (2H, t), 6.4 (1H, d), ²J_{HF} = 50 Hz; Calc. C₉H₁₆ClFO₂, C, 51.30; H, 7.60; Cl, 16.86; Tr. C, 51.65; H, 7.49; Cl, 16.75%. A chaud, on observe la formation d'un deuxième produit; les caractéristiques ci-après nous laissent supposer qu'il s'agit du chlorofluoroacétate de butyle. E₀: 38-40°C, IR: ν_{C=O} = 1685 cm⁻¹, RMN du ¹H: 3.04 (2H, t), 6.45 (1H, d), ²J_{HF} = 50 Hz.

Action d'un équivalent de diéthylamide de lithium

0.06 mole de diéthylamide de lithium est additionnée vers -60°C à 0.05 mole de n-C₇H₁₅O-CF=CFCI dans l'éther. Le milieu devient brun clair. La température remonte et on observe un échauffement important vers +20°C/+30°C. L'hydrolyse par 50 ml d'HCl 6N du milieu conduit au chlorofluoroacétate d'heptyle 15 (Rdt: 60%). Une partie du produit de départ non réagi est récupéré en tête de distillation.

Action de trois équivalents de fluorure de tétraéthylammonium

0.05 mole de n-C₇H₁₅-CF=CFCI dans 50 ml de THF est ajoutée en 5 min à +60°C, à 0.15 mole mole de fluorure de tétraéthylammonium dans 30 ml d'acétonitrile +15 ml de THF. Le milieu incolore devient rouge sombre. L'agitation et la température sont maintenues durant 24 hr, puis le milieu réactionnel est hydrolysé par l'acide chlorhydrique dilué à froid. On extrait à l'éther, lave au bicarbonate puis à l'eau saturée de NaCl et sèche sur MgSO₄.

Chloro-1 heptyloxy-2 trifluoro-1,2,2 éthane (Rdt: 55%) 14. E₁₅: 82-83°C, n_D²⁰ = 1.3930, IR: 1365, 1180, 1085, 805, 735 cm⁻¹, RMN du ¹H: 4.0 (2H, t), 6.1 (1H, d de t), RMN du ¹⁹F: -29.6 (2F, d de m), -87.7 (1F, d de t), ²J_{HF} = 50 Hz, ³J_{HF} = 4 Hz, ³J_{FF} = 12 Hz. Calc. C₈H₁₈ClF₃O, C, 46.46; H, 6.88; Cl, 15.26; Tr. C, 46.87; H, 7.03; Cl, 15.56%.

Action d'un équivalent de butyl-lithium

0.1 mole de butyllithium dans l'éther est additionnée vers -45°C à 0.1 mole de C₇H₁₅O-CF=CFCI dans 50 ml d'éther. On laisse ensuite remonter la température à 0°C en 3 hr puis maintient l'agitation encore 12 hr à l'ambiante. On dilue par l'eau pure et extrait à l'éther. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation des solvants, la distillation du résidu permet d'isoler une fraction que la CPV permet de déterminer comme étant un mélange de deux produits: **Butyl-1 chloro-2 éthoxy-1 fluoro-2 éthylène** (Z + E) (Rdt: 40%) 16, E₁₅: 56-57°C, IR: ν_{C=C} = 1685 cm⁻¹; RMN du ¹⁹F: isomère Z (60%): -52.6 (t), ²J_{HF} = 5.5 Hz, E (40%): -42.2 (t), ²J_{HF} = 3.5 Hz. La masse et la microanalyse ont été réalisées sur le butyl-1 chloro-2 fluoro-2 heptyloxy-1 éthylène. Masse (M = 250) deux pics dans le rapport 3:1 à m/e = 250 et 252 (1 atome de chlore) m/e = 250 (M⁺, 6%), 57 (100%), Calc. C₁₃H₂₄ClFO, C, 62.27; H, 9.58; Cl, 14.17; Tr. C, 62.37; H, 9.78; Cl, 13.23%. L'hydrolyse acide conduit à la chloro-1 fluoro-1 hexanone-2, E₁₅: 46-47°C, IR: ν_{C=O} = 1745 cm⁻¹, RMN du ¹H: 2.65 (2H, t), 6.10 (1H, d), ²J_{HF} = 51 Hz, Calc. C₈H₁₆ClFO, C, 47.21; H, 6.55; Cl, 23.27; Tr. C, 47.25; H, 7.06; Cl, 22.80%.

Butyl-1 éthoxy-2 acétylène (Rdt: 22%) 17, (cet éther d'ynol n'a pu être séparé du précédent), IR: ν_{C=C} = 2270 cm⁻¹ (intense). L'hydrolyse acide conduit à l'ester correspondant, ν_{C=O} = 1735 cm⁻¹ (intense).

Réaction de C₆H₅Li sur C₇H₁₅O-CF=CFCI selon Meier⁵

Addition de 0.1 mole de phényllithium 1N à 0.1 mole de C₇H₁₅O-CF=CFCI à -20°C dans l'éther. On laisse revenir doucement et agit 12 hr à l'ambiante. Hydrolyse et extraction par l'éther. La distillation fournit le chloro-1 éthoxy-2 fluoro-1 phényl-1 éthylène (Z + E), E₁₅: 99-100°C, IR: ν_{C=C} = 1655 cm⁻¹, RMN du ¹H: 1.2 (3H, t), 3.65 (2H, q), 7.2-7.4 (5H, m). L'hydrolyse acide conduit à la chlorofluoroacétophénone, E₁₅: 98-100°C, F: 35-37°C, IR: ν_{C=O} = 1710 cm⁻¹, RMN du ¹H: 6.75 (1H, d), 7.5 (3H, m), 8.02 (2H, d), ²J_{HF} = 50 Hz; Calc. C₈H₈ClFO, C, 55.65; H, 3.47; Cl, 20.56; Tr. C, 55.60; H, 3.30; Cl, 20.42%.

Réaction des nucléophiles sur le butylthio-1 dichloro-2,2 fluoro-1 éthylène

Action d'un équivalent de butyllithiate de sodium. 0.05 mole de C₄H₉SNa est ajoutée vers +20°C à 0.05 mole de C₄H₉S-CF=CCl₂ dans 70 ml de THF. Après 3 hr d'agitation à cette température, le mélange réactionnel est versé sur HCl 6N. Après traitements comme ci-dessus, on distille un produit identifié au dichloro-1,1 dibutylthio-2,2 éthylène (Rdt: 70%) 18, E₀: 95-97°C, n_D²⁰ = 1.5315, IR: 1510, 1465, 965, 860, 740 cm⁻¹; RMN du ¹H: 2.8 (4H, m), Masse (M = 273) deux pics dans le rapport 6:1 à m/e = 272 et 276 (deux atomes de chlore) Calc. C₁₀H₁₈Cl₂S₂: C, 43.95; H, 6.59; S, 23.44; Cl, 26.00; Tr. C, 44.28; H, 7.20; S, 23.61; Cl, 25.70%.

Action d'un équivalent de butyllithium

0.042 mole de butyllithium est ajoutée à -90°C à 0.04 mole de

$C_4H_9S-CF=CCl_2$ dilué dans 60 cm^3 de THF. La réaction est exothermique et le milieu se colore en brun. Après hydrolyse par 50 ml d' H_2SO_4 2N et extraction à l'éther, on lave la phase organique par une solution saturée de $NaHCO_3$, puis sèche sur $MgSO_4$. La distillation sous vide réduit fournit deux fractions: (a) Butylthioacétylène (Rdt: 25%) **20**, E_{35} : $59^\circ C$, IR: $\nu_{C=C-H} = 3285\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C=C} = 2035\text{ cm}^{-1}$, RMN du 1H : 2.34 (1H, s), 2.78 (2H, t); Calc. $C_6H_{10}S$ C, 63.16; H, 8.77; S, 28.07; Tr. C, 63.01; H, 8.63; S, 28.22%. (b) chloro-1 butylthio-2 acétylène (Rdt: 15%) **19**, E_{15} : $70-72^\circ C$, IR: $\nu_{C=C} = 2160\text{ cm}^{-1}$, RMN du 1H : 2.64 (2H, t), 0.05 Mole de $C_4H_9S-CF=CCl_2$ est ajoutée vers $-30^\circ C$ à 0.11 mole de butyllithium dans l'éther. La réaction semble terminée à la fin de l'addition. On hydrolyse par 50 ml de H_2SO_4 2N puis extrait à l'éther, lave la phase organique par une solution saturée de $NaHCO_3$, et sèche sur $MgSO_4$. La distillation fournit le butylthioacétylène avec 70% de rendement.

Remerciements—Nous remercions le Centre National de la Recherche Scientifique pour son aide financière.

REFERENCES

- ¹J. F. Normant, R. Sauvetre et J. Villieras, *Tetrahedron* **31**, 891 (1975).
- ²R. Sauvetre et J. F. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3202 (1972).
- ³P. Tarrant et H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 1781 (1951).
- ⁴A. Ya. Yakubovich, I. N. Belyaeva, P. O. Gitel, V. V. Smolyanitskaya et L. V. Sankina, *Zh. obshch. Khim.* **37** (4), 847 (1967), *C.A.* **67**, 63660u (1967).
- ⁵R. Meier, F. Böhrer, *Chem. Ber.* **90**, 2350 (1957).
- ⁶S. C. Watson et J. F. Eastham, *J. Organometal. Chem.* **9**, 165 (1967).
- ⁷D. Seyferth, D. E. Welch et G. Raab, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4266 (1962).