

DEFLUORATION PHOTOREDUCTIVE D'ESTERS D'ACIDES PERFLUORES : SYNTHESE D'HYDRO-2 PERFLUOROALCANOATES D'ALKYLE¹

C. Portella*, M. Iznaden

Université de Reims Champagne-Ardenne, Faculté des Sciences,
U.R.A. CNRS n° 459 - B.P. 347, 51062 Reims Cédex

(Received in Belgium 5 July 1989)

Abstract: Photoreduction in hexamethylphosphortriamide was found to be an efficient method to selectively reduce C-F bonds α to the carboxyl group of alkyl perfluoroesters. The reaction proceeds by photoinduced electronic transfer from the excited phosphoramidate. Conditions were found to remove selectively one fluorine and the reaction was applied to the synthesis of alkyl 2-hydro perfluoroesters.

Résumé : La photoréduction des perfluoroesters d'alkyle dans l'hexaméthylphosphortriamide (HMPT) constitue une méthode efficace de réduction des liaisons C-F en α du groupe carboxyle. La réaction résulte d'un transfert monoélectronique du HMPT excité à l'ester. Certaines conditions permettent de réduire sélectivement une seule liaison C-F, et la réaction a été appliquée à la synthèse d'hydro-2 perfluoroesters d'alkyle.

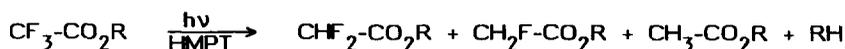
Les acides carboxyliques perfluorés, fabriqués industriellement par électrolyse des acides correspondants dans l'acide fluorhydrique², constituent des substrats de départ intéressants pour accéder à des molécules polyfluorées plus élaborées, à condition de pouvoir "fonctionnaliser" la chaîne perfluoroalkyle. Les systèmes perfluorés sont effectivement réputés d'une grande stabilité et la synthèse de composés organofluorés fait le plus souvent intervenir des réactifs fluorés et des substrats non fluorés. Nous présentons dans ce mémoire une méthode générale de défluoration sélective en α du carboxyle d'esters d'acides perfluorés, basée sur une réduction monoélectronique photoinduite. Au delà d'une étude de réactivité, nous rendrons compte de l'application de cette méthodologie à la synthèse d'hydro-2 perfluoroesters, composés à fort potentiel synthétique.

RESULTATS ET DISCUSSION

1. Etude générale. Photoréduction comparée des acétates et trifluoroacétates

Lorsqu'on utilise les propriétés photoréductrices du HMPT (solutions dans HMPT irradiées à 254 nm), mise en évidence avec des esters aliphatiques notamment³, pour transformer des perfluoroalcanoates d'alkyle, on observe une réaction tout à fait différente. Etudiée initialement avec le trifluoroacétate de cholestanyle, elle présente les caractéristiques suivantes :

– pour une durée d'irradiation comparable à celle permettant la conversion totale de l'acétate d'alkyle en alcane correspondant, le trifluoroacétate est transformé essentiellement en acétate de cholestanyle (60%), le cholestane constituant un produit minoritaire. Une conversion partielle permet d'isoler les produits de réduction intermédiaire (vide infra) : difluoro et monofluoroacétate.



— alors que les esters aliphatiques n'étaient réduits qu'en présence d'eau (5%) ou d'un agent protique, aucun additif n'est nécessaire dans le cas des trifluoroacétates ou perfluoroalcanoates en général.

— les rendements quantiques des réductions successives des liaisons C-F ont été estimés par irradiation des trifluoro, difluoro et monofluoroacétate d'éthyle et analyse respectivement des difluoro, monofluoroacétate et acétate correspondants, relativement à un actinomètre ($\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$). Les rendements quantiques de formation des trois composés sont du même ordre: $\phi = 0,45 \pm 0,05$.

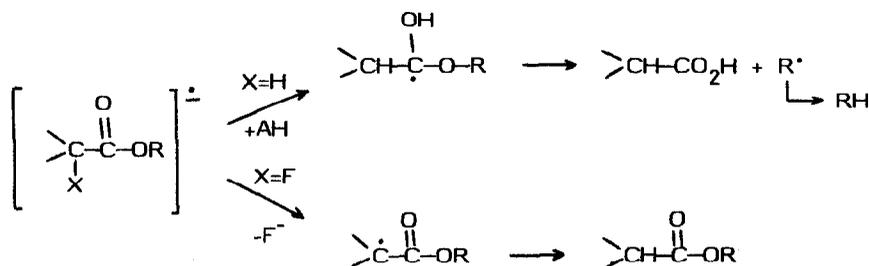
— l'extension de cette réaction au pentafluoropropanoate de cholestanyle conduit exclusivement aux composés résultant de la réduction en α et à une faible quantité de cholestane (vide infra). Après extraction, le dosage de la phase aqueuse au moyen d'une électrode spécifique indique une quantité d'ions fluorures correspondant exactement aux rendements en produits de réduction.



— la réaction devient très lente lorsque la concentration en ester perfluoré dépasse $2,5 \cdot 10^{-2} \text{M}$. A la concentration $2 \cdot 10^{-2} \text{M}$ généralement utilisée, le HMPT absorbe environ quatre fois plus de lumière que l'ester (les coefficients d'extinction molaire ϵ sont respectivement, à 254 nm, de 0,34 et 25).

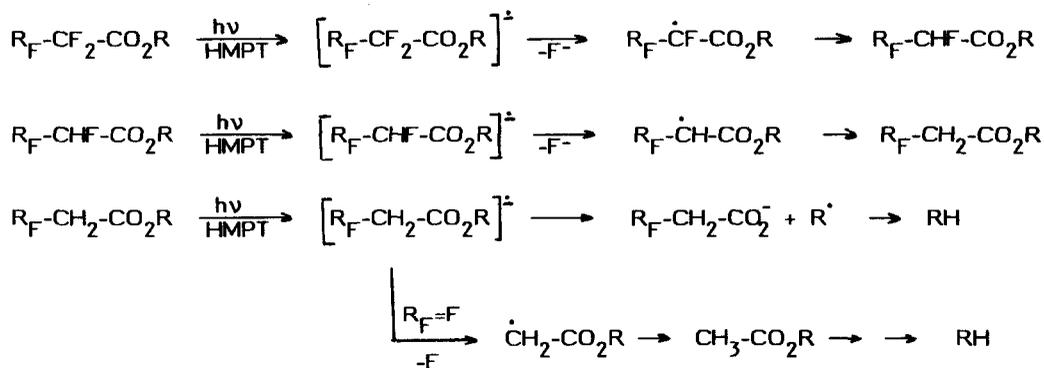
Il ressort de ces observations expérimentales que l'espèce réductrice, dans le cas des perfluoroesters comme dans celui des esters aliphatiques, est le HMPT dans son état excité. Comme prévu pour une réaction de type redox, la substitution de l'ester, l'oxydant, par des éléments fortement électroattracteurs, facilite considérablement le transfert photoinduit d'un électron, aussi bien du point de vue cinétique que thermodynamique. La photoréduction de l'acétate de nonyle conduisait au nonane avec un rendement quantique de $0,032^3$, alors que des valeurs environ 15 fois supérieures sont obtenues pour les produits de réduction du trifluoroacétate. Par ailleurs, le potentiel de réduction d'un trifluoroacétate d'alkyle ($-2,36$ volts/ECS pour $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Et}^4$) est évidemment supérieur à celui d'un acétate (< -3 volts/ECS), trop négatif pour pouvoir être mesuré. Toutes conditions égales par ailleurs, on peut ainsi estimer l'enthalpie libre de transfert monoélectronique à -113 KJ/mol, au lieu de -50 KJ/mol dans le cas des acétates³.

Si l'on admet que le site accepteur d'électron est le groupe carbonyle dans le cas des esters α -fluorés (cf. réduction électrochimique⁴), comme dans celui des esters aliphatiques, le radical anion intermédiaire évolue par contre de deux manières complètement différentes selon qu'il est substitué ou non en α par un atome de fluor.



Un système hydrogéné ne donne pas de réaction apparente si aucun agent protique n'est présent dans le milieu, le transfert inverse d'électron étant alors le processus le plus efficace. En présence d'agent protique, le site basique du radical anion est protoné ($pK_a \approx 11,1^5$) et une homolyse β conduit au radical alkyle précurseur de l'alcane final. Le radical anion fluoré a beaucoup moins tendance à recéder son électron ; surtout, l'élimination β d'un ion fluorure constitue ici une force motrice suffisante pour déplacer la réaction vers les produits.

Finalement, l'isolement des produits de défluorations en α et de l'alcane s'explique par des transferts d'électrons successifs tels que représentés dans le schéma ci-dessous. Tant que du fluor est présent sur la position α , l'élimination de fluorure est le processus le plus efficace de désactivation du radical anion ; la coupure réductrice du groupement alkoxy redevient compétitive lorsque toutes les liaisons $C_\alpha-F$ ont été réduites.



La réduction de liaisons C-F présente quelques précédents. Il est remarquable que cette réduction soit toujours obtenue lorsque le fluor est fixé sur des carbones activés par des groupes carbonyles ou aryles. La réduction électrochimique des acides et esters polyfluoroacétiques a été étudiée⁴, ainsi que celle d' α -fluorocétone diverses⁶. Dans le cas de systèmes polyfluorés, il est rare que des produits de réduction partielle soient obtenus : le seul cas à notre connaissance concerne la réduction électrochimique de la trifluoroacétophénone^{6b} où dans certaines conditions, la fluoroacétophénone a pu être isolée. La réduction électrochimique de composés aromatiques trifluorométhylés conduit toujours à une réduction complète de CF_3 en CH_3 ⁷. La photoréduction de liaisons CF en α de carboxyle a également été observée sur des systèmes relativement différents des dérivés présentés ici. L'irradiation d'alkoxy-3 ou 4 trifluoro-2,3,3 alcanates d'alkyle dans l'isopropanol ou le THF donne le produit défluoré en α ^{8a}. Selon les auteurs, un mécanisme purement radicalaire, faisant intervenir un arrachement de fluor atomique expliquerait le résultat. Un tel mécanisme est très improbable et un transfert électronique ne nous semble pas à écarter. De plus, le rôle du groupement alkoxy en β semble important car la réaction est beaucoup moins efficace lors de l'irradiation de trifluoro-2,3,3 chloro-3 propanoate d'alkyle, qui conduit au difluoro-3,3 chloro-3 propanoate avec un faible rendement (14%) pour un temps d'irradiation considérable (210 h)^{8b}. Notons enfin que les cétones α fluorées subissent dans l'isopropanol une photoréduction similaire, interprétée également en terme de transfert monoélectronique⁹.

2. Application à la préparation d'hydro-2 perfluoroalcanoate d'alkyle

Pour que cette réaction présente un intérêt préparatif, il faut trouver des conditions permettant d'obtenir sélectivement l'un ou l'autre des composés défluorés. Dans ce but, nous avons examiné l'influence de deux paramètres expérimentaux : la durée (ou le taux de conversion) et la température d'irradiation. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 1.

Tableau 1^{a/}

$R_F-CF_2-CO_2R$ $R_F=$	Tempér. (°C)	Durée (min.)	Conv. (%)	RH (%)	$R_FCHF-CO_2R$ <u>2</u> (%)	$R_F-CH_2-CO_2R$ <u>3</u> (%)
F	7	60	55	1	53	<u>4</u> ^{b)}
F	50	75	91	20	26	12
CF ₃	7	60	55	1	75	12
CF ₃	50	60	100	9	13	59
C ₂ F ₅	11	45	61	1	75	5
C ₂ F ₅	11	90	81	1	60	10
C ₂ F ₅	50	90	100	7	10 ^{c)}	d)

R = cholestanyl-3β

a) rendements en produits isolés/100 moles de produits transformés

b) rendement global (CH₂F-CO₂R'+CH₃-CO₂R')

c) rendement global (2c + tétrafluorocrotonate).

d) se décompose dans le milieu, via le tétrafluoro-3,4,4,4 crotonate correspondant

A température élevée, la formation de l'ester 2,2-dihydrogéné est favorisée, mais seul le dérivé dihydropropanoïque 3b est obtenu avec un bon rendement. Pour les homologues supérieurs, l'ester 3 n'est pas stable : immédiatement après irradiation de 1c à 50°C et conversion totale, on observe, d'après chromatographie, une quantité appréciable de 3c et du dérivé crotonique 4c résultant de l'élimination de HF. Après distillation du HMPT, on n'obtient plus que des traces de 3c et le rendement en 4c isolé est très faible. Cette dégradation des esters dihydrogénés 3 lorsque la longueur de la chaîne R_F augmente peut s'expliquer par une augmentation de l'acidité du proton α et/ou une plus grande facilité d'élimination du fluorure à partir d'un carbone substitué, pour les esters butanoïques et homologues supérieurs, par un groupement R_F. De plus, l'ester insaturé est

dégradé sous l'action à la fois du rayonnement UV et de la chaleur. Cet ester est toujours un produit minoritaire, même à basse température (cf. tableau 2).

A basse température et à conversion partielle (60 à 75%), l'ester α -hydrogéné est obtenu avec une excellente sélectivité. La quantité d'alcane formée est négligeable, ce qui confirme que l'homolyse de la liaison C-O n'intervient qu'après réduction complète des liaisons C $_{\alpha}$ -F. Nous avons donc utilisé ces conditions pour préparer divers hydro-2 perfluoroesters d'alkyle. Le tableau 2 rassemble les résultats obtenus pour les conditions expérimentales suivantes : irradiation d'une solution 2.10^{-2} M d'ester dans le HMPT, pendant 1,5 h, au moyen d'une lampe de 15 watt (Hg basse pression, 254 nm), à une température comprise entre 10 et 13°C.

Tableau 2^{a/}

$R_F-CF_2-CO_2R$ <u>1</u>	Conv. (%)	$R_F-CHF-CO_2R$ <u>2</u> (%)	$R_F-CH_2-CO_2R$ <u>3</u> (%)	$R'_F-CF=CH-CO_2R$ ^{b/} <u>4</u> (%)
<u>1b</u> $R_F = CF_3$ $R = 5\alpha$ -cholestanyl-3 β	63	68	11	0
<u>1c</u> $R_F = C_2F_5$ $R = 5\alpha$ -cholestanyl-3 β	81	60	10	3
<u>1d</u> $R_F = C_2F_5$ $R =$ menthyle	67	63	-	-
<u>1e</u> $R_F = C_2F_5$ $R =$ bornyle	71	61	-	-
<u>1f</u> $R_F = n-C_5F_{11}$ $R =$ heptyle	71	46	1	7
<u>1g</u> $R_F = n-C_6F_{13}$ $R =$ heptyle	75	41	2,5	7
<u>1h</u> $R_F = n-C_7F_{15}$ $R =$ heptyle	69	48	3,5	6,5
<u>1i</u> $R_F = n-C_6F_{13}$ ^{c/} $R = 5\alpha$ -cholestanyl-3 β	75	40	1	9,5

a) rendements en produits isolés en moles/100 moles de produits transformés

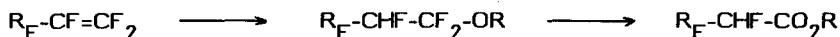
b) $R'_F-CF_2=R_F$.

c) concentration initiale : $1,4.10^{-2}$ M ; durée d'irradiation : 3/4 h.

Les rendements sont importants jusqu'aux esters butanoïques. Au delà, pour les composés à longue chaîne perfluoroalkyle, les rendements sont sensiblement inférieurs : il semble que l'extraction complète des produits du milieu réactionnel soit alors plus difficile.

Les esters 2b, 2c, 2d et 2e comportent une partie alkoxy asymétrique. Les spectres RMN haute résolution (300 MHz) du ^1H et du ^{13}C montrent que les groupements cholestanyle, menthyle ou bornyle n'induisent pas de stéréosélectivité. Pour les composés 2b et 2c, la présence de 2 diastéréoisomères n'est indiquée que par le dédoublement des signaux relatifs aux carbones 2 et 4 du groupe cholestanyle. Dans le cas des esters 2d et 2e, à la fois les spectres ^1H et ^{13}C révèlent la présence en quantité équivalente, des deux diastéréoisomères (cf. partie expérimentale).

Cette méthode de préparation d'ester α -hydroperfluorés est limitée par la nature du milieu réactionnel et les faibles concentrations auxquelles on est obligé d'opérer en raison des contraintes mécanistiques. Le coût du HMPT n'est pas réellement un problème, puisqu'il est récupéré et réutilisé plusieurs fois. Mais son caractère cancérigène suspecté¹⁰ et les dilutions imposées limitent la méthode au traitement de petites quantités de substrat. Cette méthodologie présente par ailleurs l'intérêt de la généralité et de la simplicité, tant au niveau des substrats de départ que de sa mise en oeuvre. Diverses réactions, susceptibles de conduire aux composés 2 font appel à des substrats plus ou moins compliqués, rarement commerciaux. La seule méthode réellement générale utilise des perfluoroalcènes terminaux : addition d'alcool¹¹ ou d'alcoolate¹² suivie d'une hydrolyse acide.



CONCLUSION

Les caractères photochimique et monoélectronique de cette réduction sont essentiels pour effectuer une élimination séquentielle du fluor. La génération de faibles quantités de réducteur, le HMPT excité, toujours en défaut par rapport au radical intermédiaire permet d'éviter la réduction de celui-ci avant le transfert d'hydrogène du solvant.

Les hydro-2 perfluoroesters d'alkyle sont des intermédiaires précurseurs de composés variés. Nous les avons utilisés pour synthétiser des β -énamino¹³ et β -iminoesters¹⁴ polyfluorés, des hydro-2 oxo-3 perfluoroesters¹⁵ ; d'autres applications sont en cours d'étude, notamment la synthèse de divers hétérocycles polyfluorés. La richesse des applications implique d'autres efforts pour mettre au point une méthode plus pratique de synthèse de ces intermédiaires.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN ^1H et de RMN ^{13}C ont été enregistrés sur un appareil BRUCKER AC 300 respectivement à 300,13 MHz et à 75,46 MHz, les spectres de RMN ^{19}F sur un appareil WP 60 à 56,44 MHz. Le solvant utilisé est le CDCl_3 , sauf indication contraire. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (^1H et ^{13}C) et au trichlorofluorométhane (^{19}F) comme références internes. La multiplicité des signaux est représentée par : s (singulet), d (doublet),

t (triplet), q (quadruplet), m (multiplet), ma (massif). Les spectres Infra-rouge (IR) ont été enregistrés sur un appareil Philips SP 3-300. Le solvant utilisé est le chloroforme, sauf indication contraire. Les nombres d'ondes sont donnés en cm^{-1} : F (forte), m (moyenne), f (faible), L (large). Les spectres de masse ont été enregistrés sur un appareil JEOL D 300, à 70 eV, à la Faculté de Pharmacie de Reims et les analyses élémentaires ont été réalisées au service de Microanalyse de la Faculté des Sciences de Reims. Les points de fusion ont été déterminés en tube capillaire à l'aide d'un appareil Büchi. Les chromatographies ont été effectuées sur silice Merk Kieselgel 60, PF254+266 pour les CCM préparatives, 0,063-0,200 mm pour les colonnes classiques et 0,040-0,063 mm pour les flash chromatographies et les séparations sur appareil Modulprep Jobin-Yvon (colonnes à compression axiale).

Synthèse des esters d'acides perfluorés

Esters 1a, 1b, 1c, 1d, 1e. A une solution d'alcool (10^{-2} mol) dans le chlorure de méthylène (25 ml) est ajouté lentement à 0°C l'anhydride perfluoré ($1,3 \cdot 10^{-2}$ mol). Après 4h. d'agitation à température ambiante, le mélange réactionnel est hydrolysé. La phase organique est décantée, lavée plusieurs fois à l'eau, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le chlorure de méthylène est évaporé. L'ester est purifié par filtration sur colonne de silice (éluant : Essence G./ chlorure de méthylène : 90/10).

Esters 1f, 1g et 1h. A un mélange d'acide perfluoré ($4 \cdot 10^{-2}$ mol) et d'heptanol (10^{-1} mol) est ajouté lentement de l'acide sulfurique concentré (13 ml). Après 48h. d'agitation à température ambiante, le mélange est extrait au chlorure de méthylène (50 ml). La phase organique est lavée plusieurs fois à l'eau, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. Le chlorure de méthylène est évaporé. Le brut est filtré sur gel de silice (éluant : Essence G./chlorure de méthylène : 70/30) puis distillé sous pression réduite.

Ester 1i. Préparé à partir du chlorure d'acide correspondant ¹⁶.

Trifluoroacétate de cholestanyle 1a

Rdt : 61% F = 90-92°C

RMN¹H : 0,65 (s, Me 18), 0,85 (s, Me 19), 0,87 (d, Me 26 et Me 27, J=6,5 Hz), 0,91 (d, Me 21, J=6,5 Hz), 0,95 à 2 (ma), 4,92 (m, H3)

RMN¹³C : 26,9 (C2), 33,4 (C4), 78,6 (C3), 114,6 (q, CF_3 , J=285,9 Hz), 157,0 (q, CO_2 , J=41,7 Hz)

RMN¹⁹F : -71,56 (s, CF_3)

IR : 2940 (F), 2860 (F), 1775 (F), 1475 (m), 1350 (m), 1170 (F), 1000 (f)

SM m/e (%): 484 (M^+ , 39), 330 (52), 329 (100), 81 (40), 57 (51), 55 (49).

Pentafluoropropanoate de cholestanyle 1b

Rdt : 63% F = 102-104°C

RMN¹H : même spectre que 1a

RMN¹³C : 26,9 (C2), 33,3 (C4), 78,9 (C3), 105,8 (tq, CF_2 , J=264,4 Hz, J=40,4 Hz), 117,7 (qt, CF_3 , J=286,5, J=34,0 Hz), 157,8 (t, CO_2 , J=29,3 Hz)

RMN¹⁹F : -78,4 (s, CF_3), -115,0 (s, CF_2)

IR : 2960 (F), 2880 (F), 1775 (F), 1460 (m), 1310 (F), 1155 (F), 1025 (F), 1000 (f)

SM m/e (%): 534 (M^+ , 79), 380 (68), 379 (100), 95 (44), 81 (47), 57 (34), 55 (43).

Heptafluorobutanoate de cholestanyle 1c

Rdt : 73% F = 98-100°C

RMN¹H : même spectre que 1a

RMN¹³C : 26,9 (C2), 33,3 (C4), 79,2 (C3), 107,6 (tt, $\text{CF}_2\alpha$, J=266,1 Hz, J=29,9 Hz), 108,4 (tm, $\text{CF}_2\beta$, J=269,8 Hz), 117,7 (qt, CF_3 , J=284,8 Hz, J=33,7 Hz), 158,2 (t, CO_2 , J=37,7 Hz)

RMN¹⁹F : -76,5 (t, CF_3 , J=9,2 Hz), -113,0 (q, $\text{CF}_2\alpha$, J=9,2 Hz), -120,0 (s, $\text{CF}_2\beta$)

IR : 2940 (F), 2880 (F), 1770 (f), 1475 (m), 1300 (m), 1220 (F, L), 1160 (m), 1090 (m)

SM m/e (%): 584 (72), 480 (62), 429 (100), 217 (37), 95 (43), 81 (49), 57 (34), 55 (47).

Heptafluorobutanoate de menthyle 1d

Rdt : 79%

RMN¹H : 0,77 (d, 3H, J=7,1 Hz), 0,92 (d, 3H, J=7,1 Hz), 0,94 (d, 3H, J=7,1 Hz), 1,1 (m, 3H), 1,52 (m, 2H), 1,75 (m, 2H), 1,87 (m, 1H), 2,07 (m, 1H), 4,91 (dt, 1H, J=10,3 Hz, J=4,3 Hz)

RMN¹⁹F : -81,3 (t, CF_3 , J=9,2 Hz), -119,9 (q, $\text{CF}_2\alpha$, J=9,2 Hz), -127,3 (s, $\text{CF}_2\beta$)

IR : 3005 (f), 2960 (m), 1770 (f), 1300 (m), 1220 (F, L), 1150 (m), 1080 (f)

SM m/e (%): 188 (27), 123 (35), 95 (86), 81 (100), 67 (27).

Heptafluorobutanoate de bornyle 1eRdt : 45% Eb_{0,15} = 54°CRMN¹H : 0,88 (s, 3H), 0,92 (s, 3H), 0,93 (s, 3H), 1,20 à 1,45 (ma, 3H), 1,76 à 1,97 (ma, 3H), 2,45 (m, 1H), 5,2 (m, 1H)RMN¹⁹F : -76,5 (t, CF₃, J=9,2 Hz), -112,7 (q, CF₂α, J=9,2 Hz), -119,8 (s, CF₂β)

IR : 2980 (F), 1775 (F), 1450 (f), 1315 (F), 1220 (F, L), 1145 (F), 1080 (F), 975 (F)

SM m/e (%): 136 (36), 121 (37), 95 (100), 93 (46), 71 (42), 57 (63), 55 (40).

Tridécafluoroheptanoate d'heptyle 1fRdt : 76% Eb_{0,09} = 63°CRMN¹H : 0,89 (t, CH₃, J=6,7 Hz), 1,32 (ma, 8H), 1,73 (m, H₂), 4,39 (t, 1H, J=6,7 Hz)RMN¹⁹F : -81,4 (m, CF₃), -119,1 (m, CF₂α), -122,4 à -123,3 (ma, CF₂β...), -126,7 (m, CF₂ω)

IR : 3000 (f), 2915 (m), 1775 (F), 1325 (f), 1230 (F, L), 1160 (m), 1050 (f), 925 (f)

SM m/e (%): 169 (4), 70 (79), 69 (52), 57 (100), 56 (79), 55 (52).

Pentadécafluorooctanoate d'heptyle 1gRdt : 79% Eb_{0,06} = 67°CRMN¹H : même spectre que l'ester 1fRMN¹⁹F : -81,35 (m, CF₃) -119,1 (m, CF₂α), -122,5 à 123,0 (ma, CF₂β...), -126,5 (m, CF₂ω)

IR : 3000 (f), 2910 (m), 1775 (F), 1325 (f), 1230 (F, L), 1160 (m), 1080 (f), 1010 (f), 925 (f)

SM m/e (%): 169 (6), 69 (67), 57 (100), 56 (73), 55 (52).

Heptadécafluorononanoate d'heptyle 1hRdt : 84% Eb_{0,1} = 85°CRMN¹H : même spectre que l'ester 1fRMN¹⁹F : -81,4 (m, CF₃), -119,0 (m, CF₂α), -122,3 à -123,1 (ma, CF₂β...), -126,7 (m, CF₂ω)

IR : 3010 (f), 2930 (m), 2860 (f), 1775 (F), 1320 (f, L), 1230 (F, L), 1155 (m), 1050 (f), 985 (f)

SM m/e (%): 169 (33), 130 (67), 98 (100), 83 (50), 70 (98), 69 (98), 57 (97), 55 (97).

Rendements quantiques

5 cm³ d'une solution 2,5.10⁻²M d'ester (CF₃CO₂Et ou CHF₂CO₂Et ou CH₂FCO₂Et) dans le HMPT, contenant 5 mg de nonane (étalon interne) sont irradiés dans un tube en quartz de 1 cm de diamètre interne au moyen d'un appareil de type rayonnet, équipé d'une lampe Hanau TNN 15 (Hg basse pression). Après deux heures d'irradiation, temps au bout duquel environ 5% de l'ester initial a réagi, on analyse par chromatographie gaz liquide l'ester défluoré formé (colonne inox 1/8"x2m ; 10% OV 17/chromosorb WAW ; 80°C à 125°C, 5°C/min.). Dans les mêmes conditions, un tube contenant l'actinomètre (solution de Fe₂ (C₂O₄)₃) est irradié puis analysé par spectrophotométrie d'absorption¹⁷.

Irradiations

Une solution d'ester (2 mmol) dans le HMPT (100 ml) est irradiée dans un réacteur équipé d'une lampe plongeante (Hanau TNN 15 à vapeur de mercure basse pression, 254 nm) dont le circuit réfrigérant est parcouru par de l'eau à la température désirée.

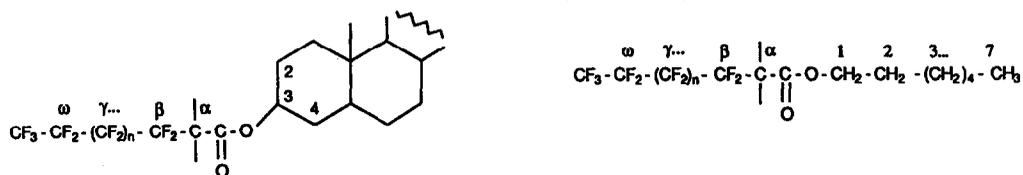
Esters de cholestanyle : Après irradiation, le HMPT est distillé sous pression réduite. Le résidu est repris par l'éther (100 ml). La solution éthérée est lavée à HCl 2N (2x20 ml), à l'eau (30 ml), séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. L'éther est évaporé et les produits sont séparés par flash chromatographie (Essence G./chlorure de méthylène : 92/8). Le HMPT récupéré est réutilisé après distillation sur CaH₂.

Autres esters : A la solution irradiée, préalablement refroidie, est ajoutée lentement une solution d'acide chlorhydrique 2N (300 ml). Le mélange est extrait à l'éther plusieurs fois. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de magnésium et filtrée. L'éther est évaporé et les produits sont séparés par flash chromatographie (Essence G./chlorure de méthylène : 85/15). Dans le cas des esters d'heptyle, la séparation des produits est réalisée au moyen de la chromatographie liquide haute performance (CLHP) préparative (Essence G./chlorure de méthylène : 92/8). Le HMPT est récupéré par extraction au chlorure de méthylène (2x100 ml) après traitement de la phase aqueuse avec une solution de soude concentrée (100 ml).

Les durées d'irradiation et rendements en produits sont reportés dans les tableaux 1 et 2.

Caractéristiques des produits

Les parties alkoxy présentent des caractéristiques comparables pour tous les esters de cholestanyle d'une part, d'heptyle d'autre part, les spectres RMN¹H et ¹³C ne sont décrits complètement que pour les composés **2a** et **2f** respectivement. Pour l'attribution des signaux RMN, les noyaux seront repérés comme l'indiquent les formules :

**Difluoroacétate de cholestanyle 2a**

F = 121°C

RMN¹H : 0,65 (s, Me 18), 0,82 (s, Me 19), 0,86 (d, Me 26 et Me 27, J=6,5 Hz), 0,90 (d, Me 21, J=6,5 Hz), 0,95 à 2 (ma) ; 4,86 (m, H₃), 5,84 (t, H_α, J=53,6 Hz)

RMN¹³C : 27,1 (C2), 33,6 (C4), 76,9 (C3), 106,8 (t, C_α, J=249,8 Hz), 162,0 (t, C_{O2}, J=28,3 Hz)

RMN¹⁹F : -126,6 (d, CF₂α, J=53,6 Hz)

IR : 2930 (F), 2870 (F), 1755 (F), 1460 (f), 1370 (f), 1290 (f), 1220 (F, L), 1130 (F), 1080 (m)

SM m/e (%): 467 (M⁺+1, 19), 466 (M⁺, 57), 451 (19), 312 (65), 311 (100), 107 (24)

Analyse : C₂₉H₄₈O₂F₂ calculé : C 74,63 H 10,37 ; trouvé : C 74,54 H 10,17.

Fluoroacétate de cholestanyle 3a

F = 168°C

RMN¹H : 4,78 (d, H_α, J=47,1 Hz), 4,86 (m, H₃)

RMN¹³C : 27,3 (C2), 33,9 (C4), 75,2 (C3), 77,7 (d, C_α, J=182,6 Hz), 167,4 (d, C_{O2}, J=21,9 Hz)

RMN¹⁹F : -229,8 (t, CF_α, J=47,1 Hz)

IR : 2930 (F), 2870 (F), 1750 (F), 1460 (f), 1435 (f), 1370 (f), 1290 (m), 1220 (F, L), 1080 (F)

SM m/e (%): 449 (M⁺+1, 17), 448 (M⁺, 51), 294 (49), 293 (72), 215 (100), 107 (55), 81 (56)

Analyse : C₂₉H₄₉O₂F calculé : C 77,62 H 11,01 ; trouvé : C 77,38 H 10,86.

Tétrafluoro-2,3,3,3 propanoate de cholestanyle 2b

Mélange de deux diastéréoisomères

RMN¹H : 4,90 (m, H₃), 5,03 (dq, H_α, J=46,4 Hz, J=6,5 Hz)

RMN¹³C : 27,1 et 27,3 (C2), 33,5 et 33,7 (C4), 77,5 (C3), 84,1 (dq, C_α, J=165,3 Hz, J=35,5 Hz), 120,6 (dq, CF₃, J=281,5 Hz, J=25,7 Hz), 161,5 (d, C_{O2}, J=23,4 Hz)

RMN¹⁹F : -76,4 (dd, CF₃, J=11,9 Hz, J=6,5 Hz), -204 (dq, CF_α, J=46,4 Hz, J=11,9 Hz)

IR : 2940 (F), 2860 (F), 1780 (F), 1460 (F), 1335 (m), 1200 (m, L), 1130 (F), 990 (f), 915 (f)

SM m/e (%): 517 (M⁺+1, 19), 516 (M⁺, 59), 362 (64), 361 (100), 215 (66), 147 (37), 108 (64), 95 (53), 71 (64), 69 (36), 57 (37), 55 (53)

Analyse : C₃₀H₄₈O₂F₄ calculé : C 69,73 H 9,36 ; trouvé : C 69,71 H 9,29.

Trifluoro-3,3,3 propanoate de cholestanyle 3b

F = 108°C

RMN¹H : 3,12 (q, H_α, J=10,2 Hz), 4,78 (m, H₃)

RMN¹³C : 27,3 (C2), 33,8 (C4), 40,0 (q, C_α, J=31,1 Hz), 75,5 (C3), 123,5 (q, CF₃, J=275,5 Hz), 163,6 (q, C_{O2}, J=3,8 Hz)

RMN¹⁹F : -64,0 (t, CF₃, J=10,2 Hz)

IR : 2930 (F), 2860 (F), 1740 (F), 1470 (m), 1380 (F), 1300 (F), 1270 (F), 1220 (F), 1120 (F), 1000 (m)

SM m/e (%): 599 (M⁺+1, 14), 598 (M⁺, 45), 344 (47), 343 (72), 216 (51), 215 (100), 149 (94), 57 (78), 55 (61)

Analyse : C₃₀H₄₉O₂F₃ calculé : C 72,25 H 9,90 ; trouvé : C 72,36 H 9,79.

Hydro-2 perfluorobutanoate de cholestanyle 2c

Mélange de deux diastéréoisomères

RMN¹H : 4,92 (m, H₃), 5,16 (ddd, H_α, J=46,2 Hz, J=15,7 Hz, J=5,6 Hz)

RMN¹³C : 27,0 et 27,2 (C2), 33,5 et 33,7 (C4), 77,5 (C3), 83,7 (ddd, C α , J=200,7 Hz, J=28,7 Hz, J=28,7 Hz), 110,3 (tqd, C β , J=263,4 Hz, J=39,2 Hz, J=25,6 Hz), 118,0 (qt, $\underline{\text{CF}}_3$, J=287,5 Hz, J=34,7 Hz)
 RMN¹⁹F : -82,7 (d, CF₃, ⁴J_{FF}=11,9 Hz), CF₂ β : système ABXY : -122,2 (ddd, ²J_{FF}= 286,0 Hz, ³J_{FF} = ³J_{HF} =15,7 Hz) et -127,3 (ddd, ²J_{FF}= 286,0 Hz, ³J_{FF}=11,9 Hz, ³J_{HF}=5,6 Hz), -205,5 (dm, CF α , ²J_{HF}=46,2 Hz)
 IR : 2940 (F), 2850 (F), 1780 (F), 1465 (m), 1375 (m), 1300 (F), 1200 (F, L), 1120 (m), 1070 (m)
 SM m/e (%): 567 (M⁺+1, 25), 566 (M⁺, 68), 412 (64), 215 (85), 147 (44), 107 (64), 81 (79), 79 (56), 69 (13), 57 (49), 55 (62)
 Analyse : C₃₁H₄₈O₂F₆ calculé : C 65,70 H 8,54 ; trouvé : C 65,61 H 8,65.

Dihydro-2,2 perfluorobutanoate de cholestanyle 3c

F = 130°C

RMN¹H : 3,05 (t, H α , J=16,9 Hz), 4,79 (m, H β)
 RMN¹³C : 27,2 (C2), 33,7 (C4), 37,2 (t, C α , J=23,1 Hz), 75,8 (C3), 112,9 (tq, C β , J=255,8 Hz, J=38,5 Hz), 118,6 (qt, $\underline{\text{CF}}_3$, J=285,3 Hz, J=35,5 Hz), 163,3 (s, $\underline{\text{CO}}_2$)
 RMN¹⁹F : -85,9 (s, CF₃), -116,1 (t, CF₂ β , J=16,9 Hz)
 IR : 2940 (F), 2870 (F), 1735 (F), 1465 (m), 1380 (m), 1330 (m), 1190 (F), 1110 (m) 1000 (m)
 SM m/e (%): 548 (M⁺, 38), 393 (57), 355 (19), 215 (100), 147 (49), 107 (56), 93 (51), 81 (60), 69 (40), 57 (43), 55 (42)
 Analyse : C₃₁H₄₉O₂F₅ calculé : C 67,85 H 9,00 ; trouvé : C 67,99 H 9,02.

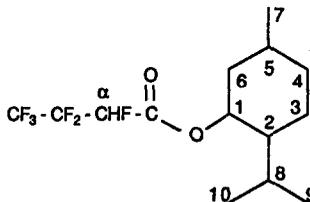
Hydro-2 tétrafluoro-3,4,4 butène-2 oate de cholestanyle 4c

RMN¹H : 4,85 (m, H β), 5,9 (d, H α , J=29,0 Hz)
 IR : 2940 (F), 2860 (m), 1725 (F), 1660 (f), 1470 (f), 1300 (F), 1280 (m), 1170 (m)
 SM m/e (%): 528 (M⁺, 46), 372 (50), 215 (100), 106 (51), 69 (73).

Hydro-2 perfluorobutanoate de menthyle 2d

Mélange de deux diastéréoisomères

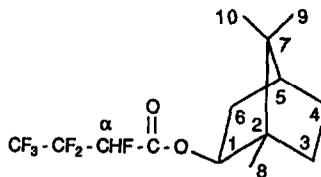
RMN¹H : 0,75 et 0,78 (d, Me 7, J=7,1 Hz), 0,90, 0,93 et 0,91, 0,94 (d, Me 9 et Me 10, J=7,1 Hz), 1,08 (m, 2H), 1,50 (m, 2H), 1,71 (m, 2H), 1,86 (m, 1H), 2,05 (m, 1H), 4,88 et 4,92 (td, H1, J=10,8 Hz, J=4,3 Hz), 5,18 et 5,19 (ddd, H α , J=46,5 Hz, J=16,5 Hz, J=6,3 Hz)
 RMN¹³C : 15,8 et 16,2 (C10), 20,8 (C9), 22,0 (C7), 23,2 et 23,4 (C3), 25,9 et 26,4 (C8), 31,6 (C5), 34,2 (C4), 40,3 et 40,5 (C6), 46,9 (C2), 78,4 et 78,6 (C1), 83,8 et 84,1 (ddd, C α , J=199,5 Hz, J=30, 8 Hz, J=3,7 Hz), 110,8 (tqd, C β , J=263,5 Hz, J=39,2 Hz, J=25,6 Hz), 118,3 (dq, $\underline{\text{CF}}_3$, J=287,5 Hz, J=34,9 Hz), 161,6 (d, $\underline{\text{CO}}_2$, J=23,4 Hz)
 RMN¹⁹F : -82,4 (d, $\underline{\text{CF}}_3$, J=10,9 Hz), -122,2 (dm, 1F β , J=285 Hz), -128,3 (dm, 1F β , J=285 Hz), -205,2 et -205,4 (dm, CF α , J=46,5 Hz)
 IR : 3010 (f), 2960 (F), 2940 (F), 2880 (m), 1765 (F), 1455 (f), 1370 (f), 1310 (F), 1220 (F, L), 1130 (m), 1095 (m), 1060 (m), 950 (f)
 SM m/e (%): 334 (M⁺, 3), 138 (32), 123 (36), 96 (23), 95 (100), 81 (94), 69 (38), 67 (19), 55 (44)
 Analyse : C₁₄H₂₀O₂F₆ calculé : C 50,30 H 6,03 ; trouvé : C 50,38 H 6,33.



Hydro-2 perfluorobutanoate de bornyle 2e

Mélange de deux diastéréoisomères

RMN¹H : 0,85 et 0,87 (s, Me 8), 0,9 (s, Me 10), 0,92 (s, Me 9), 1,06 (m, 1H), 1,20 à 1,42 (ma, 2H), 1,71 à 1,98 (ma, 3H), 2,43 (m, 1H), 5,09 (m, H1), 5,22 (ddd, H α , J=46,2 Hz, J=16,3 Hz, J=5,3 Hz)
 RMN¹³C : 13,3 et 13,5 (C8), 18,9 (C10), 19,8 (C9), 27,03 et 27,09 (C3), 28,01 et 28,07 (C4), 36,5 et 36,6 (C6), 44,9 et 45,0 (C5), 48,2 (C7), 49,18 et 49,25 (C2), 84,05 et 84,13 (C1), 83,9 et 84,0 (ddd, C α , J=199,9 Hz, J=31,2 Hz, J=3,7 Hz), 110,6 (tqd, C β , J=265,6 Hz, J=34,7 Hz, J=25,6 Hz), 118,3 (qt, $\underline{\text{CF}}_3$, J=287,3 Hz, J=34,7 Hz), 162,2 (d, $\underline{\text{CO}}_2$, J=24,2 Hz)



IR : 2950 (F), 2870 (f), 1760 (F), 1450 (f), 1300 (F), 1220 (F, L), 1120 (m), 1090 (m), 1060 (m), 1010 (f)
 SM m/e (%): 332 (M+, <1), 136 (29), 121 (33), 95 (100), 57 (36), 55 (33)
 Analyse : C₁₄H₁₈O₂F₆ calculé : C 50,60 H 5,46 ; trouvé : C 50,78 H 5,42.

Hydro-2 perfluoroheptanoate d'heptyle 2f

RMN¹H : 0,9 (t, CH₃, J=6,7 Hz), 1,3 (m, 8H), 1,7 (m, H₂), 4,32 (dt, H₁, J=6,6 Hz, J=1,6 Hz), 5,26 (ddd, H_α, J=46,3 Hz, J=16,6 Hz, J=4,7 Hz)
 RMN¹³C : 13,9 (C7), 22,5 (C6), 25,5 (C3), 28,7 (C4), 28,2 (C2), 31,6 (C5), 67,4 (C1), 83,9 (ddd, C_α, J=201,4 Hz, J=31,6 Hz), 104 à 116 (Cβ...γ), 117,2 (qt, CF₃, J=288,3 Hz, J=32,7 Hz), 161,8 (d, CO₂, J=23,8 Hz)
 RMN¹⁹F : -81,4 (m, CF₃), -120,9 (m, 1Fβ), -122,9 (ma, 1Fβ et CF₂γ...), -126,7 (m, CF₂ω), -205,8 (dm, CF_α, J=46,3 Hz)
 IR : 2960 (F), 2930 (F), 2860 (m), 1770 (F), 1475 (f), 1340 (m), 1220 (F, L), 1150 (F), 1015 (f), 870 (f)
 SM m/e (%): 99 (25), 70 (100), 69 (60), 57 (90), 56 (92), 55 (64)
 Analyse : C₁₄H₁₆O₂F₁₂ calculé : C 37,85 H 3,63 ; trouvé : C 37,89 H 3,73.

Dihydro-2,2 perfluoroheptanoate d'heptyle 3f

RMN¹H : 3,14 (t, H_α, J=17,6 Hz), 4,2 (t, H₁, J=6,7 Hz)
 IR : 2950 (F), 2870 (F), 1755 (F), 1460 (m), 1395 (m), 1360 (F), 1220 (F, L), 1150 (F), 1100 (f), 1010 (f), 870 (f)
 SM m/e (%): 369 (3), 311 (60), 98 (25), 91 (25), 70 (96), 69 (69), 57 (100), 56 (100), 55 (80)

Hydro-2 perfluorooctanoate d'heptyle 2g

RMN¹H : 4,31 (dt, H₁, J=6,7 Hz, J=1,7 Hz), 5,26 (ddd, H_α, J=46,2 Hz, J=16,6 Hz, J=4,7 Hz)
 RMN¹³C : 67,4 (C1), 84,0 (ddd, C_α, J=202,2 Hz, J=31,7 Hz, J=27,2 Hz), 104 à 118 (Cβ...γ), 117,2 (qt, CF₃, J=288,3 Hz, J=32,2 Hz), 161,8 (d, CO₂, J=23,4 Hz)
 RMN¹⁹F : -81,4 (m, CF₃), -120,6 (m, 1Fβ), -122,7 (ma, 1Fβ et CF₂γ...), -126,6 (m, CF₂ω), -204,9 (dm, CF_α, J=46,2 Hz)
 IR : 2960 (F), 2930 (F), 2860 (m), 1770 (F), 1460 (f), 1340 (m), 1220 (L, F), 1160 (F)
 SM m/e (%): 169 (7), 131 (19), 119 (15), 113 (20), 99 (100), 98 (86), 69 (98), 57 (99), 55 (98)
 Analyse : C₁₅H₁₆O₂F₁₄ calculé : C 36,45 H 3,26 ; trouvé : C 36,64 H 3,22.

Dihydro-2,2 perfluorooctanoate d'heptyle 3g

RMN¹H : 3,14 (t, H_α, J=17,4 Hz), 4,2 (t, H₁, J=6,7 Hz)
 RMN¹³C : 3,70 (t, C_α, J=21,9 Hz), 66,2 (C1), 104 à 115 (Cβ...ω), 117,2 (qt, CF₃, J=289,2 Hz, J=32,5 Hz), 163,9 (s, CO₂)
 RMN¹⁹F : -81,3 (m, CF₃), -112,1 (m, CF₂β), -122,4 à -123,5 (ma, CF₂γ...), -126,6 (m, CF₂ω)
 IR : 2940 (F), 2860 (F), 1745 (F), 1475 (f), 1395 (f), 1350 (m), 1220 (F, L), 1160 (F), 1070 (f)
 SM m/e (%): 477 (M⁺+1, <1), 361 (29), 99 (30), 70 (32), 57 (100), 55 (42)
 Analyse : C₁₅H₁₇O₂F₃ calculé : C 37,82 H 3,60 ; trouvé : C 38,00 H 3,59.

Hydro-2 perfluorononanoate d'heptyle 2h

RMN¹H : 4,32 (dt, H₁, J=6,6 Hz, J=1,5 Hz), 5,26 (ddd, H_α, J=45,9 Hz, J=16,5 Hz, J=4,3 Hz)
 RMN¹³C : 67,4 (C1), 84,0 (ddd, C_α, J=201,2 Hz, J=31,5 Hz, J=27,2 Hz), 104,6 à 116,5 (Cβ...ω), 117,2 (qt, CF₃, J=287,5 Hz, J=33,2 Hz), 161,9 (d, CO₂, J=23,4 Hz)
 RMN¹⁹F : -81,2 (m, CF₃), -120,5 (m, 1Fβ), -122,4 (ma, 1Fβ et CF₂γ...), -126,6 (m, CF₂ω), -204,8 (dm, CF_α, J=45,9 Hz)
 IR : 2960 (F), 2880 (F), 1770 (F), 1460 (f), 1395 (f), 1355 (F), 1220 (F, L), 1250 (F), 1015 (f), 990 (f)
 SM m/e (%): 544 (M⁺, <1), 169 (24), 131 (30), 113 (33), 100 (100), 69 (97), 68 (100), 57 (99), 55 (99)
 Analyse : C₁₆H₁₆O₂F₁₆ calculé : C 35,50, H 2,96 ; trouvé : C 35,49, H 2,91.

Dihydro-2,2 perfluorononanoate d'heptyle 3h

RMN¹H : 3,14 (t, H_α, J=17,5 Hz), 4,2 (t, H₁, J=6,7 Hz)
 RMN¹³C : 13,9 (C7), 22,5 (C6), 25,6 (C3), 28,4 (C4), 31,6 (C5), 37,1 (t, C_α, J=21,9 Hz), 66,2 (C1), 104 à 115 (Cβ...), 117,4 (qt, CF₃, J=288,3 Hz, J=33,2 Hz), 163,9 (s, CO₂)
 RMN¹⁹F : -81,3 (m, CF₃), -112,2 (m, CF₂β), -122,5 à -123,3 (ma, CF₂γ...), -126,6 (m, CF₂ω)
 IR : 2950 (F), 2870 (F), 1755 (F), 1460 (m), 1395 (m), 1360 (F), 1220 (L, F), 1160 (F), 1015 (f), 890 (f)

SM m/e (%): 411 (14), 311 (5), 170 (6), 98 (27), 70 (100), 69 (63), 57 (94), 56 (96), 55 (67)
Analyse : $C_{16}H_{17}O_2F_{15}$ calculé : C 36,51, H 3,25 ; trouvé : C 36,66, H 3,28.

Hydro-2 perfluorooctanoate de cholestanyle 2i

Mélange de deux diastéréoisomères.

RMN¹H : 4,93 (m, H₃), 5,22 (ddd, H_α, J=46,3 Hz, J=16,6 Hz, J=4,8 Hz)

RMN¹³C : 27,0 et 27,2 (C₂), 35,5 et 35,6 (C₄), 77,5 (C₃), 83,9 (ddd, C_α, J=204,4 Hz, J=26,5 Hz, J=26,5 Hz), 104,5 à 115,6 (C_{β...ω}), 117,1 (qt, CF₃, J=288,3 Hz), 161,3 (d, CO₂, J=23,8 Hz)

RMN¹⁹F : -81,2 (m, CF₃), -120,5 (ma, 1F_β), -122,6 (ma, 1F_β et CF₂γ...), -126,6 (ma, CF₂ω), -204,6 (dm, CF_α, J=46,3 Hz)

IR : 2940 (F), 2850 (F), 1780 (F), 1460 (f), 1360 (m), 1200 (F, L), 1130 (F), 990 (f), 920 (f)

SM m/e (%): 766 (M⁺, 47), 611 (71), 371 (17), 355 (20), 215 (100), 147 (56), 107 (71), 95 (71), 81 (75), 69 (71), 57 (47), 55 (60)

Analyse : $C_{35}H_{48}O_2F_4$ calculé : C 54,82 H 6,31 ; trouvé : C 54,91 H 6,23.

Dihydro-2,2 perfluorooctanoate de cholestanyle 3i

F = 121°C

RMN¹H : 3,07 (t, H_α, J=16,9 Hz), 4,77 (m, H₃)

RMN¹³C : 27,2 (C₂), 35,5 (C₄), 37,4 (t, C_α, J=22,7 Hz), 75,8 (C₃), 104 à 116,5 (C_{β...ω}), 117,6 (qt, CF₃, J=256,3 Hz, J=33,3 Hz), 63,3 (s, CO₂)

RMN¹⁹F : -81,2 (m, CF₃), -112,1 (ma, CF₂β), -122,8 (ma, CF₂γ...), -126,6 (ma, CF₂ω)

IR : 2940 (F), 2870 (F), 1730 (F), 1455 (f), 1330 (m), 1220 (F, L), 1140 (F), 1050 (f), 990 (m)

SM m/e (%): 748 (M⁺, 30), 593 (20), 355 (19), 215 (100), 201 (23), 147 (45), 107 (56), 95 (55), 81 (60), 69 (43), 57 (39), 55 (49)

Analyse : $C_{35}H_{49}O_2F_{13}$ calculé : C 56,14 H 6,60 ; trouvé : C 56,22 H 6,74.

Remerciements : Les auteurs remercient les Sociétés Hoechst et Enichem pour la fourniture des acides perfluorés à longue chaîne, et la Région Champagne-Ardenne pour une bourse de recherche (M.I.).

Références

1. Communication préliminaire : Portella, C.; Pete, J.P. *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 211.
2. Abe, T.; Nagase, S. *Preparation, Properties and Industrial Applications of organofluorine compounds*, Ed. Banks, R.E. Ellis Horwood, Chichester, 1982, p. 19.
3. Portella, C.; Deshayes, H.; Pete, J.P.; Scholler, D. *Tetrahedron*, 1984, 40, 3635.
4. Inesi, C.; Rampazo, L. *Electroanal. Chem.*, 1974, 49, 85.
5. Hayon, E.; Simic, M. *Accounts Chem. Res.*, 1974, 7, 114.
6. a) Elving, P.J.; Leone, J.T. *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, 79, 1546.
b) Stocker, J.H.; Jenevein, R.M., *Chem. Commun.*, 1968, 934.
c) Tissot, P.; Margaretha, P. *Helv. Chim. Acta.*, 1977, 60, 1472.
7. a) Lund, H. *Acta Chem. Scand.*, 1959, 13, 192.
b) Cohen, A.I.; Keeler, B.T.; Coy, N.H.; Yale, H.L. *Anal. Chem.*, 1962, 34, 216.
8. a) Sendrik, V.P.; Paletta, O.; Dedek, V. *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 1976, 41, 864.
b) Paletta, O.; Dadak, V.; Dedek, V. *J. Fluorine Chem.*, 1988, 39, 397.
9. Reihholdt, K.; Margaretha, P. *Helv. Chim. Acta*, 1983, 66, 2534.
10. *Chem. Eng. News.*, 1975, 54, (39), 17.
11. a) Knunyants, I.L.; Shchekotikhin, A.I.; Fokin, A.V. *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otdel. Khim. Nauk.*, 1953, 282.
b) Rendall, J.L.; Pearson, W.H. *Minnesota Mining and Manufg. Co. US*, 2,862, 024 ; 1958.
c) Park, J.D.; Sweeney, W.M.; Hopwood, Jr, S.L.; Lacher, J.R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, 78, 1685.
12. a) Bargamova, M.D.; Cherbukov, Yu A.; Dyatkin, B.L.; Petrovskii, P.V.; Knunyanto, I.L. *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 1967, 611.
b) Nguyen, T.; Rubinstein, M.; Wakselman, C. *J. Fluorine Chem.*, 1978, 11, 573.
13. Portella, C.; Iznaden, M. *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 1655.
14. Iznaden, M.; Portella, C. *Tetrahedron Lett.*, 1988, 29, 3683.
15. Iznaden, M.; Portella, C. *Journal of Fluorine Chem.*, 1989, 43, 105.
16. Malik, A.A.; Sharts, C.M. *Journal of Fluorine Chem.*, 1987, 34, 395.
17. Calvert, J.; Pitts, J. *Photochemistry*, J. Wiley, New York, 1967, p. 783.