

## ACTION DES BROMURES DE PERFLUOROALKYLMAGNÉSIUMS SUR LES ALDÉHYDES $\alpha,\beta$ ÉTHYLÉNIQUES

NGUYEN THOAI

*Centre d'Etudes et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C.N.R.S., 2 à 8, rue Henry Dunant, 94320 Thiais (France)*

(Reçu le 5 avril 1974)

### Résumé

Les magnésiens perfluorés  $C_nF_{2n+1}MgBr$  ( $n = 2, 6, 8$ ) réagissent sur les aldéhydes  $\alpha,\beta$  éthyléniques uniquement en 1,2 pour donner les alcools allyliques. La présence de CuCl ne permet pas d'étendre la réaction au pôle  $\beta$  du système conjugué  $C=C-C=O$ . Une partie des magnésiens se décomposent en *trans*- $R_FCF=CFBr$  et *trans*- $R_FCF=CFI$ . Ni une dissociation en  $R_F^+ MgX^-$ , ni celle en  $R_F$  ne permettent pour le moment d'expliquer la décomposition thermique des magnésiens.

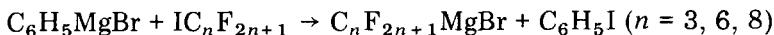
### Summary

Perfluoroalkylmagnesium bromide,  $C_nF_{2n+1}MgBr$  ( $n = 2, 6, 8$ ), reacts with  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes to give allylic alcohols as the sole products. No attack on the  $\beta$ -carbon atom of the carbonyl was detected, even when the reaction was carried out in the presence of CuCl. Part of the Grignard reagent decomposes to *trans*- $R_FCF=CFBr$  and *trans*- $R_FCF=CFI$ . Neither a mechanism involving dissociation into  $R_F^+ MgX^-$  nor the formation of a carbene intermediate is capable of explaining the thermal decomposition of the Grignard reagent.

---

### Introduction

Connus depuis les années 1950, les magnésiens perfluorés ont perdu rapidement de leur intérêt à cause de leur grande instabilité [1]. Seul le bromure de perfluoropropylmangésien relativement plus stable que les autres a fait l'objet d'étude plus approfondie [2]. Récemment, Smith *et al.* [3] ont repris l'étude de la formation des magnésiens par une réaction d'échange entre un magnésien hydrocarboné et un iodure perfluoré:



Indépendamment de cette équipe, et à la même époque, nous avons aussi repris l'étude des magnésiens perfluorés. Notre objectif était d'étudier leur action sur des molécules bi ou polyfonctionnelles. Dans ce travail, nous exposons les résultats obtenus par condensation des magnésiens  $C_nF_{2n+1}MgBr$  ( $n = 2, 6, 8$ ) sur les aldéhydes  $\alpha,\beta$  éthyléniques.

## Résultats et discussion

Un magnésien hydrocarboné peut réagir sur ces aldéhydes en 1,2 pour donner un alcool allylique, ou en 1,4 pour donner un aldéhyde saturé. La réaction en 1,2 est généralement beaucoup plus rapide, elle est nettement prépondérante. Petersen a fait une mise au point sur ce sujet [4]. Pour avoir une réaction en 1,4, il faut protéger le carbonyle par un substituant volumineux en  $\alpha$  de cette fonction, ou bien prendre un magnésien moins actif comme le terbutyl magnésien ou un magnésien dopé par du CuCl. C'est ainsi que Stevens [5] a pu obtenir jusqu'à 35% d'attaque en 1,4 sur le crotonal.

Nous avons choisi les trois aldéhydes  $CH_3CH=CHCHO$ ,  $C_6H_5CH=CHCHO$  et  $CH_2=C(CH_3)CHO$ ; les deux premiers nous permettent en principe de voir l'effet de la charge nette  $\delta +$  du carbone en  $\beta$  du carbonyle sur l'orientation de la réaction sur le système conjugué  $C=C-C=O$ , et le troisième l'effet de l'encombrement au voisinage du carbonyle. En fait, nous avons trouvé que les magnésiens  $R_F MgX$  réagissent exclusivement en 1,2 sur ces aldéhydes. L'addition de 1% en quantité molaire de sel cuivreux (CuCl), méthode suggérée par Stevens [5], ne change pas cette sélectivité. Les rendements en alcools allyliques sont voisins de 60%. Une partie des magnésiens se décomposent en oléfines. Nous avons groupé dans le Tableau 1 les résultats de ces condensations.

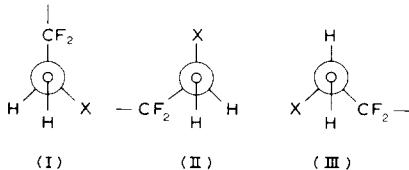
Ces alcools ne sont pas connus. Nous les avons identifiés par leurs spectres de masse, IR, RMN  $^1H$  et RMN  $^{19}F$ . En spectrométrie de masse, nous observons les fragments caractéristiques  $M - F$ ,  $M - R_F$ ,  $M - R$ :  $R \overset{\cdot}{\parallel} CH=CHCH(OH) \overset{\cdot}{\parallel} R_F$ .

En IR, ces alcools présentent les bandes éthyléniques vers  $1650\text{ cm}^{-1}$  et  $970\text{ cm}^{-1}$ , et les bandes OH vers  $3500\text{ cm}^{-1}$  et  $3620\text{ cm}^{-1}$ . La bande à  $3500\text{ cm}^{-1}$  large est sans ambiguïté celle des OH associés intramoléculairement, car elle disparaît en solution diluée. La bande à  $3620\text{ cm}^{-1}$  apparaît

TABLEAU 1

N°	$R_F$	Substrat	Produit isolé	Rendement (%)
1	$C_2F_5$	$CH_3CH=CHCHO$	$CH_3CH=CHCH(OH)C_2F_5$	60
2	$C_2F_5$	$CH_2=C(CH_3)CHO$	$CH_2=C(CH_3)CH(OH)C_2F_5$	60
3	$C_2F_5$	$C_6H_5CH=CHCHO$	$C_6H_5CH=CHCH(OH)C_2F_5$	70
4	$C_6F_{13}$	$C_6H_5CH=CHCHO$	$C_6H_5CH=CHCH(OH)C_6F_{13}$	60
5	$C_8F_{17}$	$C_6H_5CH=CHCHO$	$C_6H_5CH=CHCH(OH)C_8F_{17}$	60

sur le spectromètre Perkin-Elmer modèle 180 sous la forme de deux bandes  $3610\text{ cm}^{-1}$  et  $3620\text{ cm}^{-1}$ ; apparemment donc, il y a deux conformations privilégiées. Nous avons représenté ci-dessous les trois conformères les plus probables:



Par comparaison avec les bandes OH relatives à chacune de ces conformères Tableau 2, nous pouvons attribuer tout d'abord les trois bandes OH observées sur l'alcool saturé [22]  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_2\text{F}_5$  ( $n^{\circ} 4$ ), ensuite celles observées sur les alcools allyliques ( $n^{\circ} 5$ ).

TABLEAU 2

N°	X	Bandes OH des conformères ( $\text{cm}^{-1}$ )			Réf.
		(I)	(II)	(III)	
1	H	3645	3620	3620	8
2	$\text{CF}_3$		3615	3578	7, 21
3	OH		3615	3578	20
4	$\text{C}_2\text{H}_7$	3630	3619	3600	22
5	$\text{RCH}=\text{CH}$	3620	3620	3610	

La bande à  $3630\text{ cm}^{-1}$  de l'alcool saturé  $n^{\circ} 4$  est celle du conformère (I) où le OH est libre. Cette bande se trouve à  $3645\text{ cm}^{-1}$  dans le cas du fluorothéanol [8]. Dans le cas des alcools allyliques, le conformère (I) peut donner lieu à une liaison  $\text{OH}\cdots\pi$ . Cette bande se trouve vers  $3620\text{ cm}^{-1}$  d'après les études de Dana *et al.* [6]. Par conséquent, la bande à  $3620\text{ cm}^{-1}$  est celle des deux conformères (I) et (II). La bande à  $3610\text{ cm}^{-1}$  vient du conformère (III).

En RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{19}\text{F}$  les pics des protons et des fluors sont facilement attribuables. Le groupe  $\text{CF}_A-\text{CH}$  apparaît comme un système ABX avec



$J(\text{AB}) = 280\text{ Hz}$ ,  $J(\text{AX}) = 8\text{ Hz}$  et  $J(\text{BX}) = 12\text{ Hz}$ . Quand on ajoute l'acide trifluoroacétique dans la solution, les valeurs de  $J(\text{AX})$  et  $J(\text{BX})$  se rapprochent sans toutefois arriver à s'égaliser:  $J(\text{AX}) = 8 \rightarrow 12\text{ Hz}$ ;  $J(\text{BX}) = 15 \rightarrow 13\text{ Hz}$ . Ceci montre que les atomes de fluor sont bien engagés dans les liaisons hydrogènes. Par ailleurs, l'application du mode de calcul de  $^3J(\text{FH})$  de Abraham et Cavalli [9] donne une valeur moyenne  $^3J(\text{FH}) = 10\text{ Hz}$ . Compte tenu du fait que  $^3J(\text{FH})$  *trans* est supérieur à  $^3J(\text{FH})$  *cis*, et que  $J(\text{BX}) > ^3J(\text{FH})$  moyenne  $> J(\text{AX})$ , on peut conclure que la conformation la plus stable des rotamères autour de la liaison C-C n'est pas celle où l'angle



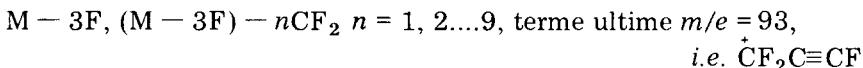
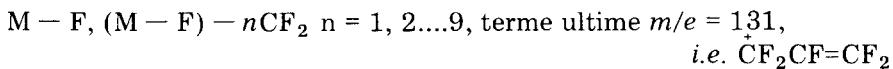
dièdre F-C-C-O égale  $60^\circ$  ( $F_A$  serait équivalent à  $F_B$ ) mais celle d'un conformère très légèrement décalé (angle F-C-C-O petit). Truax *et al.* [20] a trouvé  $11^\circ$  dans le cas de l'hexafluoropropane-2,2-diol. L'étude des équilibres entre différents conformères par IR et RMN est en cours.

### *Etude de la décomposition des magnésiens perfluorés*

Dans la condensation des magnésiens perfluorés avec les aldéhydes nous obtenons toujours des composés perfluorés insaturés en tête des distillations. Avec  $C_2F_5MgBr$ , les principales oléfines sont  $CF_2=CFBr$  et  $CF_2=CFI$ . Manifestement, ce sont des produits de décomposition du magnésien. Ce qui nous a amené à étudier cette décomposition sur les magnésiens  $C_nF_{2n+1}MgBr$  ( $n = 2, 3, 6, 8$ ).

D'après les travaux de Haszeldine [10], McBee [11, 12], Chambers [13] et Lo [14] les magnésiens se décomposent en  $R_FCF=CF_2$ . Nous avons trouvé, et nos résultats concordent pour l'essentiel avec ceux de Smith *et al.* [15], que dans l'éther la décomposition des magnésiens perfluorés conduit principalement à une bromo oléfine *trans*- $R_FCF=CFBr$ . En effet, dans le cas de  $C_2F_5MgBr$ , nous avons recueilli les oléfines  $F_2C=CFBr$  et  $F_2C=CFI$  en proportion relative 70:30. Elles sont identifiées par comparaison avec des échantillons [16] et par leurs spectres de masse. A côté de ces deux composés principaux, nous avons obtenu un produit ayant les pics de masse 220, 222, 224 aux intensités respectives 1:2:1 caractéristiques d'un composé de formule brute  $C_2Br_2F_2$ . Ce composé perd ensuite  $CF_2$  pour donner un fragment de masse 170, 172 et 174 correspondant au groupe  $CBr_2$ . En RMN  $^{19}F$ , il donne un pic à 81 ppm/ $CFCl_3$ . Il s'agit donc très probablement du 1,1-dibromo-2,2-difluoroéthylène [17].

Le bromure de perfluoroheptyl magnésien donne également comme produits principaux les oléfines *trans*- $C_4F_9CF=CFBr$  et *trans*- $C_4F_9CF=CFI$  identifiées par leurs spectres de masse, RMN et leurs analyses élémentaires. Ces composés ne sont pas connus. A côté de ces oléfines, nous avons isolé un composé ayant une masse M = 600 correspondant à une formule brute  $C_{12}F_{24}$ , c'est à dire à une condensation de deux radicaux  $C_6F_{12}$ . Sur les spectres de masse on observe deux types de fragmentations suivants:



Il peut s'agir d'oléfines de deux types suivants  $C_4F_9CF=CFC_6F_{13}$  et  $C_5F_{13}CF=CFC_5F_{11}$ . Les fragmentations des composés fluorés sont peu étudiées, nous ne pouvons pas pour l'instant déterminer la position de la double liaison.

Le bromure de perfluoro-octyl magnésium donne par décomposition, toujours dans l'éther, les composés *trans*- $C_6F_{13}CF=CFBr$ , *trans*- $C_6F_{13}CF=CFI$  et  $C_{16}F_{32}$ . Nos résultats concordent avec ceux obtenus par Smith *et al.* avec les mêmes magnésiens [15].

TABLEAU 3

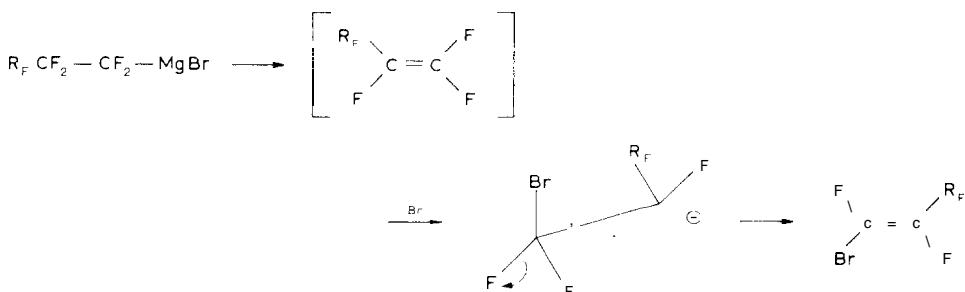
$R_F MgBr$	Produits isolés	Spectres de masse	$F_A \backslash / F$				
			$\delta F_A / ppm$	$\delta F_B / ppm$	$\delta F_X / ppm$	$J(AB) / Hz$	$J(AX) / Hz$
$C_2F_5MgBr$	$F_2C=CFBr$ $F_2C=CFI$ $F_2C=CBr_2$	$M = 162, 160, M - F = 143, 141$ $M = 208, M - F = 189$ $M = 224, 222, 220, M - CF_2 = 174, 172, 170, 81$	97 90 115 115	118 104 146 153	145 104 146 70	75 52 52 70	55 114 125 125
$C_6F_{13}MgBr$	$CF_3(CF_2)_3CF=CFBr$ $CF_3(CF_2)_3CF=CFI$ $C_{12}F_{24}$	$M = 362, 360, M - F = 343, 341$ $(M - F) - nCF_2 (n = 1 à 3) = 193, 191$ $M = 408, M - F = 389$ $(M - F) - nCF_2 (n = 1 à 3) = 239$ $M = 600, M - F = 581, M - 3F = 543$ $(M - F) - nCF_2 (n = 1 à 9) = 131$ $(M - 3F) - nCF_2 (n = 1 à 7) = 193$	117 117 116 116 116 116 116	105 105 105 105 88 88 88	138 138 138 138 138 138 138	7 7 7 7 7 7 7	158 158 158 158 158 158 158
$C_8F_{17}MgBr$	$CF_3(CF_2)_5CF=CFBr$ $CF_3(CF_2)_5CF=CFI$ $C_{14}F_{32}$	$M = 462, 460, M - F = 443, 441$ $(M - F) - 5CF_2 = 193, 191$ $M = 508$ $M = 800, M - F = 781, M - 3F = 743$ $(M - F) - nCF_2 (n = 1 à 13) = 131$ $(M - 3F) - nCF_2 (n = 1 à 11) = 193$ $M = 212, 210, M - F = 193, 191$ $M - CF_2 = 162, 160$ $M = 274, 272, 270$	116,5 116,5 118 118 118 118 118 118 118 118 81	106 106 106 106 106 106 106 106 106 106 120	145 145 155 155 155 155 155 155 155 155 168	149 149 149 149 149 149 149 149 149 149 140	136 136 136 136 136 136 136 136 136 136 140
$n-C_3F_7MgBr$	$CF_3CF=CFBr$ $C_3F_4Br_2$					6	140

Dans le cas de  $C_3F_7MgBr$ , la décomposition s'effectue différemment suivant que l'on a un magnésien linéaire ou ramifié. S'il est linéaire, le produit principal obtenu est *trans*- $CF_3CF=CFBr$ . S'il est ramifié, on obtient exclusivement le perfluoropropène.

Nous résumons dans le Tableau 3 les résultats de ces décompositions.

### Mécanisme de la décomposition

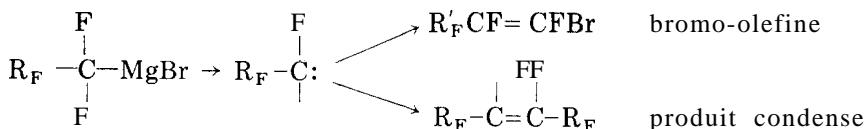
L'obtention des bromo et iodo oléfines *trans* tend à montrer qu'il y a une attaque nucléophile des ions  $Br^-$  et  $I^-$  sur les vinylperfluorés formé et intermédiairement, mécanisme envisagé notamment par Smith *et al.* [15]:



Cependant, l'absence totale de vinylperfluore dans le cas des magnésiens linéaires d'une part, l'obtention exclusive du vinylperfluore dans le cas du magnésien ramifié d'autre part, écarte cette hypothèse. Par ailleurs, en mettant les composés perfluorés  $C_5F_{11}CF = CF_2CF_3CF = F_2$  en présence de  $MgI_2$  [18] ou de  $MgBr_2$  en solution dans l'éther à 20 °C pendant 24 h, nous n'avons pas observé la formation des composés bromés et iodés correspondants.

Le comportement différent entre  $n-C_3F_7MgBr$  et  $i-C_3F_7MgBr$  peut s'expliquer par une stabilité relative de l'anion  $CF_3CF^-CF_3$  par rapport à  $CF_3CF_2CF_2$ . Une dissociation ionique de type  $R_F^- + MgBr$  est plus favorisée sur le dérivé iso. Elle conduit à  $CF_3CF=CF_2$  par perte de  $F^-$ .

Pour le magnésien linéaire, il y aurait un autre type de dissociation. Un mécanisme par carbène est envisageable, il permettrait entre autre d'expliquer la formation du dimère:



Pour tester cette hypothèse, nous avons effectué la décomposition de  $C_2F_5MgBr$  en présence de cyclohexène. Aucune condensation en norcarane n'est observée. Pour le moment donc, ce mécanisme n'est pas démontré. Devant l'insuffisance des théories précédentes pour expliquer les résultats expérimentaux, il faudra peut-être envisager une dissociation radicalaire,

hypothèse déjà avancée par McBee [19]; toutefois, nous notons qu'aucune coloration, signe d'une présence de radical, n'est apparue pendant la décomposition du magnésien.

## Conclusion

Les magnésiens perfluorés réagissent sur les aldéhydes  $\alpha,\beta$  éthyléniques en 1,2 pour donner des alcools allyliques avec un rendement voisin de 60%. La présence d'un sel de cuivre ( $\text{CuCl}$ ) ne permet pas d'étendre l'attaque des magnésiens aux pôles 1,4. Il est probable que l'obligation de travailler à basse température soit une gêne à cette extension au pôle C-4. Même à basse température, une partie des magnésiens se décompose au cours de la condensation avec les aldéhydes, en bromo-oléfines *trans*, iodo-oléfines *trans*, et un dimère. Sans substrat, cette décomposition se produit vers 0 °C dans l'éther. Ni une dissociation du magnésien en anion  $\text{R}_F^-$ , ni celle en carbène, ne permettent pour le moment d'expliquer la formation de l'ensemble des composés isolés. Le mécanisme de cette décomposition reste encore à élucider.

## Partie expérimentale

Les spectres IR sont pris avec des échantillons en solution dans le  $\text{CCl}_4$  sur des appareils Perkin-Elmer modèle 457 et 180.

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{19}\text{F}$  sont pris sur un appareil JEOL C-60HL avec des échantillons dissout dans le  $\text{CCl}_4$ . Les références internes sont TMS et  $\text{CFCl}_3$ .

Les spectres de masse sont pris sur un appareil AEI type MS-30 à simple faisceau.

Les produits sont purifiés par CPV semi préparative sur un appareil Aerograph 90P avec une colonne de Carbowax ou silicone SE-30.

### Préparation du magnésien

On prépare sous azote une solution de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  à partir de 4,7 g de Mg (0,195 mol l<sup>-1</sup>), 23,5 g de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  (0,15 mol l<sup>-1</sup>) et 150 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. On refroidit cette solution à -40 °C et on ajoute lentement sous agitation une solution de 0,15 mol l<sup>-1</sup> de  $\text{IC}_n\text{F}_{2n+1}$  dans 50 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. On veille à ce que la température ne dépasse pas -30 °C. On peut remplacer  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  par  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ . L'avantage de ce dernier est de donner  $\text{IC}_2\text{H}_5$  plus facile à séparer que  $\text{IC}_6\text{H}_5$ .

### Condensation du magnésien avec un aldéhyde

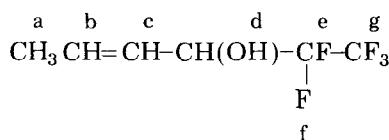
Dès la fin de l'introduction de  $\text{IC}_n\text{F}_{2n+1}$ , on ajoute goutte à goutte une solution de 0,15 mol d'aldéhyde dans 50 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre en maintenant la température à -40°C. On laisse le mélange réactionnel revenir à la température ambiante et on abandonne une nuit. On fait l'hydrolyse par une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4 \approx 2\text{ N}$  à 0 °C. On décante, lave la phase organique

par une solution diluée de bicarbonate de sodium puis par l'eau. Après séchage sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , on élimine l'éther et on distille les produits de la condensation. Pour recueillir les oléfines perfluorées l'élimination de l'éther est faite en présence d'un piège refroidi par un mélange acétone carboglace. Les fractions de distillation sont ensuite chromatographiées en phase vapeur sur une colonne de silicone SE-30 ou Carbowax.

#### *Condensation du magnésien en présence de $\text{CuCl}$*

Le magnésien est préparé à partir de 1,25 g de Mg, 4,1 g de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  (33 mmol) et 8,1 g de  $\text{IC}_2\text{F}_5$ . On refroidit la solution magnésienne à  $-60^\circ\text{C}$  et on ajoute 33 mg de  $\text{CuCl}$ . On n'observe pas de coloration verte comme dans le cas d'un magnésien hydrocarboné. On introduit ensuite goutte à goutte une solution de 2,1 g de crotonal dans 10  $\text{cm}^3$  d'éther anhydre. On laisse revenir à la température ambiante. La solution est restée claire. Après le traitement habituel du milieu réactionnel, on obtient 4,8 g d'alcool  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}(\text{OH})\text{C}_2\text{F}_5$ .

#### *Caractéristiques des alcools allyliques.*



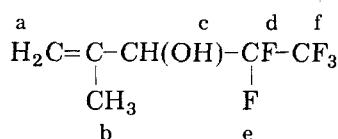
Eb.: 116 °C.

Masse:  $M = 190$ ;  $M - \text{CH}_3 = 175$ ;  $M - \text{C}_2\text{F}_5 = 71$ ;  $M - \text{CF}_3 - \text{H}_2\text{O} = 103$ ;  $\text{C}_2\text{F}_5 = 119$ .

IR( $\text{cm}^{-1}$ ): 3620, 3608, 3480 (OH), 1648, 960 (CH=CH).

RMN  $^1\text{H}$  (ppm): a = 1,8 [ $J(a, b) = 6$  Hz]; b = 5,9 [ $J(b, c) = 15$  Hz]; c = 5,57 [ $J(c, d) = 6$  Hz]; d = 4,4 [ $J(d, e) = 8,5$  Hz,  $J(d, f) = 15,4$  Hz].

RMN  $^{19}\text{F}$  (ppm): e = 118 [ $J(e, f) = 274$  Hz]; f = 124; g = 83.



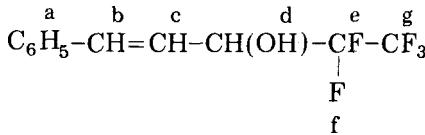
Eb.: 110 °C.

Masse:  $M = 190$ ;  $M - \text{CH}_3 = 175$ ;  $M - \text{C}_2\text{F}_5 = 71$ ;  $\text{C}_2\text{F}_5 = 119$ .

IR( $\text{cm}^{-1}$ ): 3622, 3615, 3500 (OH), 3100, 1660, 970 ( $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$ ).

RMN  $^1\text{H}$  (ppm): a = 5,12; b = 1,83; c = 3,17 [ $J(c, d) = 9$  Hz,  $J(c, e) = 15,5$  Hz].

RMN  $^{19}\text{F}$  (ppm): d = 125 [ $J(d, e) = 280$  Hz]; e = 128; f = 83.



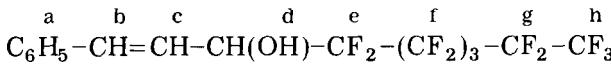
F: 52 °C.

Masse: M = 252; M - C<sub>2</sub>F<sub>5</sub> = 133; M - C<sub>2</sub>F<sub>5</sub> - H<sub>2</sub>O = 115; C<sub>2</sub>F<sub>5</sub> = 119; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> = 77.

IR(cm<sup>-1</sup>): 3619, 3590, 3480 (OH), 3080, 3010, 3040, 1600, 1580, 1500 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 1650, 975 (CH=CH).

RMN <sup>1</sup>H (ppm): a = 7,13; b = 6,6 [J(b, c) = 16 Hz] ; c = 6,1 [J(c, d) = 7 Hz], d = 4,55 [J(d, e) = 8,4 Hz, J(d, f) = 14 Hz].

RMN <sup>19</sup>F (ppm): e = 122 [J(e, f) = 280 Hz] ; f = 128; g = 80.



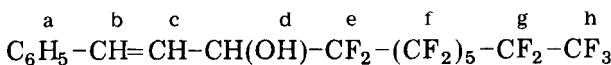
F: 56 °C.

Masse: M = 452; M - F = 433; M - F - H<sub>2</sub>O = 415; M - C<sub>6</sub>F<sub>13</sub> = 133.

IR(cm<sup>-1</sup>): 3620 (OH), 1660, 975 (CH=CH).

RMN <sup>1</sup>H (ppm): a = 7,3; b = 6,77 [J(b, c) = 16 Hz] ; c = 6,2 [J(c, d) = 7 Hz] ; d = 4,7 [J(d, e) = 8 Hz].

RMN <sup>19</sup>F (ppm): e = 121; f = 122; g = 125; h = 81.



F: 58 °C.

Masse: M = 552; M - F = 533; M - F - H<sub>2</sub>O = 515; M - C<sub>8</sub>F<sub>17</sub> = 133.

IR(cm<sup>-1</sup>): 3620 (OH), 1660, 975 (CH=CH).

RMN <sup>1</sup>H (ppm): a = 7,23; b = 6,7 [J(b, c) = 16 Hz] ; c = 6,2 [J(c, d) = 7 Hz] ; d = 4,7 [J(d, e) = 8 Hz].

RMN <sup>19</sup>F (ppm): e = 121; f = 122; g = 126; h = 81.

### Décomposition des magnésiens

Après avoir préparé le magnésien R<sub>F</sub>MgBr en solution dans l'éther, on laisse la température remonter lentement de -40 °C à 0 °C; une réaction exothermique se produit vers 0 °C. On laisse revenir à la température ambiante et on introduit une solution aqueuse de NH<sub>4</sub>Cl. On décante, sépare la phase éthérrée.

### Cas du C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>MgBr

On entraîne par un courant d'azote les produits volatils dans un piège refroidi par un mélange acétone/carboglace. Parmi ces produits il y a

$F_2C=CFBr$  (Eb. = 0 °C) et  $F_2C=CFI$  (Eb. = 30 °C). Le contenu du piège refroidi à -5 °C est de nouveau distillé par un courant d'azote dans un deuxième piège. En procédant trois fois de suite on arrive à avoir une solution presque pure de  $F_2C=CFBr$  dans l'éther; le dérivé iodé se trouve réparti entre les deux premiers pièges. Une analyse chromatographique sur colonne capillaire de Carbowax donne un rapport 70:30 en proportion relative entre ces deux oléfines. L'identification est faite par comparaison avec des échantillons. Les spectres de masse donnent les fragments suivants:  $F_2C=CFBr$ : M = 162, 160 (d'intensité sensiblement égale); M - F = 143, 141; CBr = 93, 91.  $F_2C=CFI$ : M = 208; M - F = 189.

Les queues de distillation de l'éther révèlent la présence d'un produit ayant un pic unique à la RMN  $^{19}F$  à 81 ppm/ $CFCl_3$ . Ce composé donne les pics de masse caractéristiques d'un dérivé dibromé  $C_2F_2Br_2$ : M = 220, 222, 224 aux intensités relatives 1:2:1. Il donne un deuxième triplet de masse 170, 172, 174 correspondant à un fragment  $CBr_2$ . Il s'agit donc du composé  $F_2C=CBr_2$  (Eb. = 69 °C).

Toujours dans ces fractions de queue, on trouve un doublet de masse 268, 270 qui peut correspondre à un produit de formule brute  $C_2F_2BrI$ .

#### *Décomposition en présence de cyclohexène*

Après la formation de  $C_2F_5MgBr$  à -40 °C, on ajoute une quantité équimoléculaire de cyclohexène dissous dans l'éther. On laisse le milieu réactionnel revenir à la température ambiante. La solution reste claire. Après hydrolyse, le spectre RMN  $^{19}F$  de la phase éthérrée ressemble à celui provenant d'une décomposition sans cyclohexène. Une chromatographie des queues de distillation de l'éther donne le cyclohexène et l'iодure d'éthyle.

#### *Cas de n-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>MgBr*

On procède comme précédemment. Le bromopropène *trans* est obtenu presque pur dans le premier piège. Les spectres de masse des fractions de queues de distillation de l'éther révèlent également la présence de composé dibromé  $C_3F_4Br_2$ : M = 270, 272, 274. Nous n'avons pas observé de composé iodé.

#### *Cas de C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>MgBr et de C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>MgBr*

Les produits de décomposition se trouvent dans les queues de distillation de l'éther. Ces queues sont chromatographiées sur colonne de silicium SE-30. L'ordre de sortie des produits est le suivant: éther, oléfine bromée, dimère, oléfine iodée. Les caractéristiques de ces composés sont données dans la partie théorique.

#### *Cas de i-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>MgBr*

La décomposition du magnésien est très rapide, elle s'effectue déjà à -20 °C. L'unique produit obtenu est  $CF_3CF=CF_2$ , identifié par comparaison avec un échantillon.

### Réaction des oléfines avec $MgI_2$

On met 240 mg de Mg dans 20 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre sous azote. On porte à reflux et on introduit par portion de l'iode. Quand 1,8 g d'iode est introduit dans le milieu, on n'observe plus de décoloration. On laisse refluer pendant encore une demi-heure puis on laisse refroidir. On transvase et on introduit sous azote 1 g de  $C_5F_{11}CF=CF_2$ . On laisse 24 h à la température ambiante. On ajoute de l'eau et on décante. La phase éthérée est concentrée. Le spectre RMN <sup>19</sup>F ne révèle pas de pic pouvant appartenir aux produits iodés. On a le spectre du produit initial. La même expérience faite avec  $CF_3CF=CF_2$  donne également le produit initial.

### Réaction d'une oléfine avec un magnésien

On prépare une solution de  $C_2H_5MgBr$  dans l'éther et on introduit dans cette solution une quantité stoechiométrique de  $C_5F_{11}CF=CF_2$  ou  $CF_3CF=CF_2$ . On laisse 24 h à la température ambiante. Après hydrolyse du magnésien, les composés fluorés sont récupérés intacts.

### Bibliographie

- 1 A. L. Henne et W. C. Francis, J. Amer. Chem. Soc., 73 (1951) 3518; R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., (1954) 1273.
- 2 R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., (1953) 1748; A. L. Henne et W. C. Francis, J. Amer. Chem. Soc., 75 (1953) 992.
- 3 D. D. Denson, C. F. Smith et C. Tamborski, J. Fluorine Chem., 3 (1973) 247.
- 4 J. M. Petersen, Bull. Soc. Chim. Fr., (1966) 471.
- 5 P. G. Stevens, J. Amer. Chem. Soc., 57 (1935) 1112.
- 6 G. Dana, J. Chuche et M. R. Monot, Bull. Soc. Chim. Fr., (1969) 3308.
- 7 J. Murto et A. Kivinen, Suomen Kemi., B40 (1967).
- 8 P. J. Krueger et H. D. Mettee, Can. J. Chem., 42 (1964) 326.
- 9 R. J. Abraham et L. Cavalli, Mol. Phys., 9 (1965) 67; J. A. Martin, C. R. Acad. Sci. (Paris), 261 (1965) 4385.
- 10 R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., (1952) 3423.
- 11 O. R. Pierce, A. F. Meiners et E. T. McBee, J. Amer. Chem. Soc., 75 (1953) 2516.
- 12 E. T. McBee, C. W. Roberts et A. F. Meiners, J. Amer. Chem. Soc., 79 (1957) 335.
- 13 R. D. Chambers, W. K. R. Musgrave et J. Savory, J. Chem. Soc., (1962) 1993.
- 14 E. S. Lo, J. Org. Chem., 36 (1971) 364.
- 15 C. F. Smith, E. J. Soloski et C. Tamborski, J. Fluorine Chem., 4 (1974) 35.
- 16 C. G. Moreland et W. S. Brey, J. Chem. Phys., 45 (1966) 803; M. G. Barlow, Chem. Commun., (1966) 703.
- 17 J. Reuben et A. Demiel, J. Chem. Phys., 44 (1966) 2216.
- 18 R. K. Summerbell et R. R. Umhoefer, J. Amer. Chem. Soc., 61 (1939) 3016.
- 19 E. T. McBee, R. D. Battershell et H. P. Braendin, J. Org. Chem., 28 (1963) 1131.
- 20 D. R. Truax, H. Wieser, P. N. Lewis et R. S. Roche, J. Amer. Chem. Soc., 96 (1974) 2337.
- 21 J. Murto, A. Kivinen, R. Viitalia et J. Hyomaki, Spectrochim. Acta, 29A (1973) 1121.
- 22 Nos travaux en cours.