

Received: July 16, 1979

## SYNTHESE ET REACTIVITE D'ORGANOMAGNESIENS PERFLUORES.

### IV<sup>1</sup>. PREPARATION ET CARACTERISTIQUES SPECTRALES DE PERFLUOROALCENYL-CARBINOLS.

Patrice MOREAU, Raad ALBADRI, Nezha REDWANE et Auguste COMMEYRAS.

Laboratoire de Chimie Organique, E.R.A. N° 555, Université des Sciences et Techniques du Languedoc – Place E. Bataillon – 34060 – Montpellier Cédex (France).

**SUMMARY** Perfluoroalkenylmagnesium bromides  $R_F-CF=CF-MgBr$  ( $R_F=C_6F_{13}$ ), obtained from the corresponding *l*-bromo-perfluoroalkenes, react with carbonyl compounds to give, with good yields, a series of new  $\alpha$ - $\beta$  unsaturated polyfluorinated alcohols  $R_F-CF=CF-C(OH)(RR')$ .

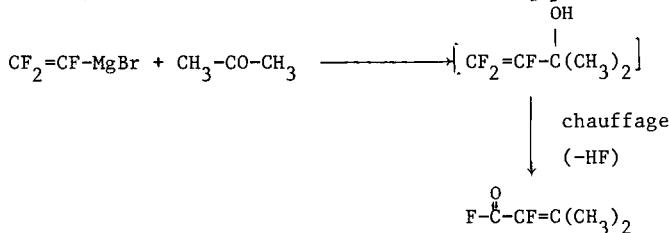
The synthesis of these compounds is described, and their spectrographic characteristics (IR, <sup>19</sup>F and <sup>1</sup>H NMR, mass) are reported and discussed.

**RESUME** Les bromures de perfluoroalcénylmagnésium  $R_F-CF=CF-MgBr$  ( $R_F=C_6F_{13}$ ) préparés à partir des bromo-*l* perfluoroalcènes correspondants, réagissent avec les composés carbonylés pour donner, avec de bons rendements, de nouveaux alcools polyfluorés  $\alpha$ - $\beta$  insaturés  $R_F-CF=CF-C(OH)(RR')$ . La synthèse de ces composés est décrite, et leurs caractéristiques spectrales (IR, RMN du <sup>19</sup>F et du <sup>1</sup>H, masse) sont présentées et discutées.

## INTRODUCTION

Les réactions du trifluorovinylolithium  $CF_2=CF-Li$  ou des halogénures de trifluorovinylmagnésium  $CF_2=CF-MgX$  avec les composés carbonylés hydrogénés conduisent généralement à des alcools difficilement isolables.

[2,3,4]. Ces alcools se réarrangent en effet, par simple chauffage ou par traitement acide, en fluorures d'acides, par exemple [3] :



Ces fluorures, par hydrolyse, conduisent à des acides carboxyliques  $\alpha$ -fluoro  $\alpha$ -éthyléniques ; cette réaction constitue d'ailleurs une méthode assez générale de préparation de ces acides [5]. Cependant, dans certaines conditions bien précises, il est possible d'empêcher le réarrangement et d'isoler, avec de bons rendements, les trifluorovinylcarbinols correspondants [5,6].

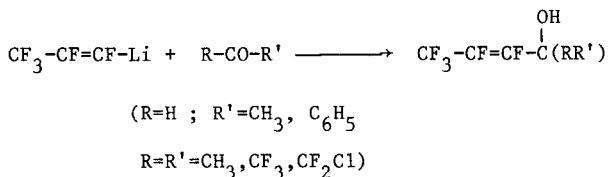
Les alcools obtenus par réaction du bromure de trifluorovinylmagnésium avec des composés carbonylés perfluorés sont, par contre, des composés thermiquement stables [4,7,8] .



*produit inchangé.*

La présence d'un ou deux groupements trifluorométhyles sur le carbone porteur de l'hydroxyle retarde donc considérablement ou empêche toute transposition.

Par ailleurs, lorsqu'un atome de fluor du groupement difluorométhylène terminal est substitué par un groupement trifluorométhyle, les alcools correspondants sont stables quel que soit le composé carbonylé de départ ; c'est le cas des dérivés obtenus à partir du pentafluoropropényllithium [9] :



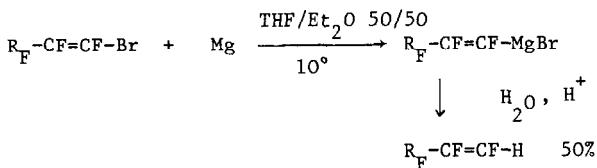
La mise au point de la formation de réactifs de Grignard perfluoro-alkylés insaturés à chaîne longue à partir des bromo-1 perfluoroalcènes R<sub>F</sub>-CF=CF-Br [10] et l'intérêt que nous portons au laboratoire à la synthèse d'alcools polyfluorés nous ont amenés à étudier l'action de ces magnésiens sur divers composés carbonylés.

Nous présentons dans ce mémoire les résultats relatifs à la préparation et à la caractéristique spectrographique des perfluoroalcénylcarbinols ainsi obtenus.

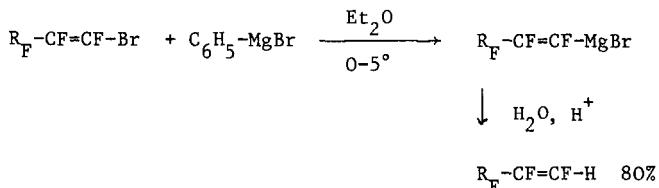
## RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les trans-bromo-1 perfluoroalcènes R<sub>F</sub>-CF=CF-Br [1] , conduisent aux bromures de perfluoroalcénylmagnésium par deux voies différentes :

a/ par action directe du magnésium métal dans le tétrahydrofurane ou dans un mélange THF/Et<sub>2</sub>O [10] :

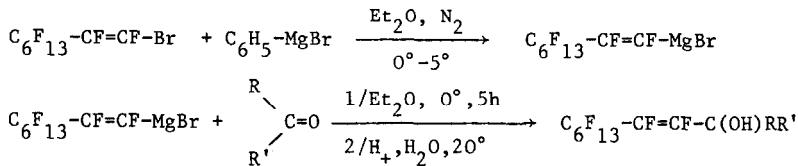


b/ par réaction d'échange avec un magnésien hydrogéné tel que le bromure de phénylmagnésium, en solvant éther, à basse température :



La deuxième voie, au cours de laquelle ne se forment ni produits de décomposition, ni polymères, comme dans le cas de l'action directe du métal, présente un avantage certain.

Les magnésiens perfluorés insaturés, préparés par une telle réaction d'échange, réagissent avec les composés carbonylés pour donner les alcools  $\alpha$ - $\beta$  éthyléniques secondaires ou tertiaires correspondants ; ainsi pour  $R_F = C_6F_{13}$ , un certain nombre de nouveaux alcools polyfluorés ont été préparés ; ils sont décrits dans le tableau I.



Les rendements indiqués dans le tableau I sont ceux obtenus après purification par chromatographie sur colonne ou sur plaque de silice, puis distillation. Ils sont donnés par rapport à la bromooléfine de départ. La purification par chromatographie est nécessaire afin de séparer l'alcool  $C_6H_5-C(OH)RR'$  résultant de l'action de l'excès de bromure de phénylmagnésium sur le composé carbonylé, excès qui est néanmoins indispensable pour que la formation du magnésien  $C_6F_{13}-CF=CF-MgBr$  soit totale.

Tous les alcools obtenus sont des composés liquides, incolores et visqueux. Ils restent stables au cours de la distillation et ne donnent lieu à aucun produit de transposition, lorsqu'ils sont traités en milieu acide.

Tableau I

Réaction de  $C_6F_{13}-CF=CF-MgBr$  avec les composés carbonylés.

<i>dérivé carbonylé de départ RR'C=O</i>	<i>Alcool obtenu</i>	<i>Rendement %</i>
<i>R</i>	<i>R'</i>	
H	CH <sub>3</sub>	$C_6F_{13}-CF=CF-OH-CH_3$
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$C_6F_{13}-CF=CF-OH-C_2H_5$
H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$C_6F_{13}-CF=CF-OH-(CH_3)_2$
H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	$C_6F_{13}-CF=CF-OH-C_6H_5$
H	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	$C_6F_{13}-CF=CF-OH-CH_2-C_6H_5$
CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$C_6F_{13}-CF=CF-OH-(CH_3)[CH(CH_3)_2]$
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	$C_6F_{13}-CF=CF-OH-(CH_3)(C_6H_5)$
CF <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	$C_6F_{13}-CF=CF-OH-(CF_3)(C_6H_5)$
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<—>	$C_6F_{13}-CF=CF-OH-(C_6H_5)_2$

## RESULTATS SPECTROSCOPIQUES ET DISCUSSION

Les caractéristiques spectrales obtenues pour ces nouveaux alcools perfluorés sont rassemblées dans les tableaux II à V :

- tableau II principales bandes d'absorption infra-rouge ;
- tableau III déplacements chimiques en RMN du  $^{19}\text{F}$  des signaux des atomes de fluor caractéristiques de la chaîne perfluorée, et constantes de couplage correspondantes ;
- tableau IV caractéristiques en RMN du  $^1\text{H}$  ;
- tableau V principaux fragments observés en spectrométrie de masse.

### *INFRA-ROUGE : (tableau II)*

L'intensité de la bande d'absorption C=C est, dans tous les cas, faible, et la fréquence de vibration de cette double liaison, qui se situe entre 1680 et 1740  $\text{cm}^{-1}$ , n'est pas considérablement augmentée par la présence d'une chaîne perfluorée. Ces résultats sont en accord avec les données infra-rouges des composés perfluorés insaturés montrant, entre autres, que les perfluorooléfines terminales [11, 12] ou les alcools  $\alpha$ -trifluorovinyl-substitués [5] présentent une absorption C=C très intense et déplacée vers les fortes fréquences (1770 à 1800  $\text{cm}^{-1}$ ), alors que les perfluoroalènes internes ou les dérivés perfluorés substitués présentent une absorption faible [13,14].

### *R.M.N. DU $^{19}\text{F}$ (tableau III)*

La substitution d'un atome de brome par un groupement encombré  $-\text{C}(\text{OH})\text{RR}'$  sur un carbone  $\text{sp}_2$  de la chaîne perfluorée entraîne un déplacement vers les champs forts des signaux des deux atomes de fluor oléfiniques.

La différence de déplacement chimique, importante pour le  $\text{F}_a$  terminal ( $\delta_{\text{F}}(\text{Br}) = 105,0 \text{ ppm} \longrightarrow \delta_{\text{F}}(\text{C(OH)}) = 135 \text{ à } 155 \text{ ppm}$ ), l'est beaucoup moins pour le  $\text{F}_b$  vicinal ( $\delta_{\text{F}}(\text{Br}) = 155 \text{ ppm} \longrightarrow \delta_{\text{F}}(\text{C(OH)}) = 160 \text{ à } 175 \text{ ppm.}$ )

Dans tous les alcools obtenus les constantes de couplage  $J^3_{(\text{F}_a, \text{F}_b)}$  entre les deux atomes de fluor oléfiniques sont de l'ordre de 140 Hz. Cette valeur, caractéristique d'un couplage (F-F) trans [15,16,17], montre que la configuration trans du bromo-1 perfluoroalcène de départ ( $J_{\text{F}_a, \text{F}_b} = 138 \text{ Hz}$ ) est conservée.

L'étude de la structure fine de certains de ces alcools [18] confirme cette attribution. En effet, les valeurs de 28 à 35 Hz déterminées pour les couplages entre l'atome de fluor oléfinique  $\text{F}_a$  et les atomes de fluor du groupement  $\text{CF}_2$  en  $\alpha$  de la double liaison, caractéristiques d'un couplage ( $\text{CF}_2-\text{F}$ ) cis [16,19], sont une preuve supplémentaire de la configuration trans des dérivés obtenus.

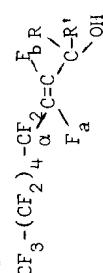
Caractéristiques infra-rouges des perfluoronoronène-2 carbinoles  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CF}_2\text{-CF=CF-C(OH)RR'}$ .

	$\frac{1}{R}$	$\frac{2}{H}$	$\frac{3}{C_2H_5}$	$\frac{4}{CH(CH_3)_2}$	$\frac{5}{C_6H_5}$	$\frac{6}{CH_2-C_6H_5}$	$\frac{7}{CH(CH_3)_2}$	$\frac{8}{CH_3}$	$\frac{9}{C_6H_5}$	$\frac{10}{(CH_2)_5}$
$\nu_{C=C}$	1680	1720	1740	1720	1720	1680	1680	1720	1650	1690
$\nu_{OH \; libre}$	3600	3600	3600	3580	3590	3600	3580	3580	3580	3600
$\nu_{OH \; lié^{**} (intermol.)}$	3480	3400	3400	3380	3480	3400	3400	3400	3400	3400
$\nu_{C-H \; aliph.}$	2940	2950	2960	2940	2930	2920	2920	2920	2950	
$\nu_{C-F}$	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
$\nu_{C=C \; arom.}$					1610	1600	1580	1600	1600	
$\nu_{C-H \; arom.}$					3040	3040	3040	3040	3060	

 $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$  ; solvant  $\text{CCl}_4$ \* forte absorption entre 1100 et  $1200 \text{ cm}^{-1}$ .\*\* l'intensité de la bande  $\nu_{OH}$  lié varie en fonction de la dilution.

Tableau III

Caractéristiques spectrales en RMN du  $^{19}\text{F}$  des perfluoromonène-2 carbinoles.



	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>
R	H	H	H	H	H	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CF}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$(\text{CH}_2)_5$
R'	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$
$\delta_{\text{F}_a}$	154,5	156,3	153,5	154,7	155,8	142,7	142,3	143,5	135,5	142,3
$\delta_{\text{F}_b}$	169,3	175,5	173,5	172,3	169,0	169,9	167,5	159,9	162,7	169,9
$\delta_{\text{CF}_2}$	117,9	118,3	117,9	119,1	118,8	117,1	117,9	117,9	117,1	117,5
$J_{\text{F}_a, \text{F}_b}$	138,7	144,0	140,9	142,1	141,0	139,8	138,0	147,0	151,5	144,0
$J_{\text{F}_a, \text{H}}$	22,5	27,0	28,5	22,2	25,5					

• les  $\delta$  sont donnés en ppm par rapport à  $\text{CCl}_3\text{F}$  et sont comptés positivement à champ croissant ( $\text{C}_6\text{F}_6$  est utilisé en référence interne) les J sont données en Hz.

• les  $\delta$  du  $\text{CF}_3$  et des  $\text{CF}_2$  de la chaîne perfluorée (autres que  $\text{CF}_2\alpha$ ) ne varient pas en fonction de la nature de R et R'.

pour le composé 8 :  $\delta_{\text{CF}_3}$  chaîne perfluorée = 81,5,  $\delta_{\text{CF}_3}(\text{C(OH)})$  = 76,7.

Par conséquent, comme nous l'avons déjà montré pour les réactions d'hydrolyse et de carbonatation [10], la formation et les réactions des halogénures de perfluoroalcénylmagnésium s'effectuent avec rétention de configuration. Ce résultat est en accord avec les conclusions de HAHNFELD et BURTON [20] relatives à la réactivité et à la stéréochimie des réactions du pentafluoropropényllithium. Il apparaît donc que les organométalliques perfluoroalkylés insaturés (lithiens ou magnésiens) aient, contrairement à ce qui est mentionné par TARRANT et Coll. [9], un comportement identique à celui de leurs analogues hydrogénés [21].

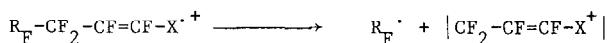
Une constante de couplage  $J^3(F_a, H)$  d'une valeur de 25 à 30 Hz, est par ailleurs déterminée sur le signal du fluor oléfinique  $F_a$  pour les alcools secondaires 1 à 5; une telle valeur correspond à l'ordre de grandeur généralement observée dans les fluoroalcènes substitués [17,22] pour des couplages  $J^3(F, H)$ .

#### R.M.N. du $^1H$ (tableau IV)

Les spectres de RMN du proton n'appellent pas de commentaires particuliers; ils sont en accord avec la structure avancée pour chacun des alcools obtenus. Dans le cas des alcools secondaires 1 à 5, le signal du proton lié au carbone porteur de l'hydroxyle se présente sous forme d'un multiplet bien résolu, à partir duquel il est possible de déterminer une constante  $J^3(F, H)$  de 25 Hz, en accord avec la valeur déjà mesurée en RMN du  $^{19}F$ .

#### SPECTRES DE MASSE (tableau V)

En dehors des séquences également observées pour les chaînes perfluoroalkylées (fragments  $(C_n F_{2n+1})^+$  ou  $(C_n F_{2n-1})^+$ , ...) [23,24,25], les spectres de masse des alcools  $\alpha$ -téthyléniques étudiés présentent quelques fragmentations particulières. Ainsi, le pic correspondant à la fragmentation en  $\alpha$  de la double liaison, prédominant dans le cas des halogéno-1 perfluoroalcènes [26] et des phényl-1 perfluoroalcènes [1],



est seulement présent, dans deux des alcools obtenus. Par contre, la rupture correspondante en  $\alpha$ , qui conduit à l'ion  $|CF = CF - C(OH)RR'|^+$ , a toujours lieu, et le pic correspondant est, dans la plupart des cas, de forte intensité.

Un pic important (il constitue le pic de base dans le cas des alcools 1,2, et 9) de  $m/e$  410 est commun à tous les spectres obtenus. Ce pic correspond à une rupture au niveau du carbone porteur de l'hydroxyle, avec élimination des deux groupements  $R$  et  $R'$ , soit à l'ion  $|C_6 F_{13} - CF = CF - C(OH)|^+$  ( $C_9 F_{15} HO$ ) $^+$ . Ce type de fragmentation n'est pas rencontré usuellement dans les alcools aliphatiques perhydrogénés, saturés ou insaturés, même à chaîne longue [27].

Tableau IV

Caractéristiques spectrales en RMN du  $^1H$  des perfluoromonène-2 carbinoles.

$$\text{CF}_3\text{--}(\text{CF}_2)_4\text{--}\overset{\text{CF}}{\text{C}}=\overset{\text{F}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}=\overset{\text{a}}{\underset{\text{R}'}{\text{C}}}=\overset{\text{R}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}=\overset{\text{R}'}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}=\overset{\text{R}''}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}$$

	$R$	$R'$	$\delta_{\text{ppm}}$ , nature du signal, intégration (noyau correspondant)
1	$\text{H}, \text{CH}_3$		1,46, d, 3H( $\text{CH}_3$ ) ; 3,20, s, 1H( $\text{OH}$ ) ; 4,80, d, de qd., 1H( $\text{H}$ ), $J_{\text{F}^{\text{a}}, \text{H}} = 23,0$ Hz.
2	$\text{H}, \text{C}_2\text{H}_5$		0,93, t, 3H( $\text{CH}_3$ ) ; 1,73, qt., 2H( $\text{CH}_2$ ) ; 3,80, s, 1H( $\text{OH}$ ) ; 4,53, d, de qd., 1H( $\text{H}$ ), $J_{\text{F}^{\text{a}}, \text{H}} = 26,0$ Hz.
3	$\text{H}, \text{CH}(\text{CH}_3)_2$		0,97, qd., 6H( $\text{CH}_3$ ) ; 2,90, qd., 1H( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) ; 3,80, s, 1H( $\text{OH}$ ) ; 4,20, d, de qd., 1H( $\text{H}$ ), $J_{\text{F}^{\text{a}}, \text{H}} = 26,4$ Hz.
4	$\text{H}, \text{C}_6\text{H}_5$		3,32, s, 1H( $\text{OH}$ ) ; 5,60, d, de d., 1H( $\text{H}$ ), $J_{\text{F}^{\text{a}}, \text{H}} = 25,0$ Hz ; 7,22, m, 5H( $\text{C}_6\text{H}_5$ )
5	$\text{H}, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$		2,67, s, 1H( $\text{OH}$ ) ; 2,98, d, de d., 2H( $\text{CH}_2$ ) ; 4,77, d, de qd., 1H( $\text{H}$ ), $J_{\text{F}^{\text{a}}, \text{H}} = 25,5$ Hz ; 7,20, m, 5H( $\text{C}_6\text{H}_5$ ) .
6	$\text{CH}_3, \text{CH}(\text{CH}_3)_2$	0,97, d, 6H( $\text{CH}_3$ )	1,37, t, 3H( $\text{CH}_3$ ) ; 1,96, qt., 1H( $\text{H}$ ) ; 2,03, s, 1H( $\text{OH}$ ).
7	$\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$	1,77, t(3H( $\text{CH}_3$ ))	3,48, s, 1H( $\text{OH}$ ) ; 7,33, m, 5H ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )
8	$\text{CF}_3, \text{C}_6\text{H}_5$	3,78, s, 1H( $\text{OH}$ )	7,45, m, 5H( $\text{C}_6\text{H}_5$ ).
9	$\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$	3,66, s, 1H( $\text{OH}$ )	7,30, m, 10H( $\text{C}_6\text{H}_5$ ).
10	$(\text{CH}_2)_5$	1,70, m, 10H( $\text{CH}_2$ )	3,20, s, 1H( $\text{OH}$ ).

Les spectres sont pris en solution dans  $\text{CCl}_4$ ; les  $\delta$  sont donnés en ppm/TMS.

Fragmements caractéristiques\* en spectrométrie de masse des perfluoromonène-2 carbinols  $C_6F_{13}-CF=CF-C(OH)(RR')$ .

<i>Alcool</i>	$M^+$	$M-F$	$\alpha$	$b$	$c$	$d$	$e$	<i>autres fragmements importants</i>
1 $C_{10}F_{15}H_5^0$ M=426	426 (12,2)	407 (6,9)	410 (100)	157 (25,2)	138 (11,3)	119 (65,2)	107 (56,5)	
2 $C_{11}F_{15}H_7^0$ M=440	440 (1,6)	421 (5,5)	410 (100)	171 (3,3)	152 (7,7)		121 (24,4)	393 f (23,3)
3 $C_{12}F_{15}H_9^0$ M= 454	454 (4,9)		410 (52,4)				135 (36,0)	393 f (11,5)
4 $C_{15}F_{15}H_7^0$ M = 488	488 (100)	469 (66,6)	410 (26,7)			181 (40,0)	169 (75,0)	69 (100)
5 $C_{16}F_{15}H_9^0$ M= 502	502 (45,6)	483 (4,0)	410 (41,6)		214 (8,0)	195 (14,4)	183 (6,4)	91 g (100)

6 $C_{13}F_{15}H_{11}^0$ $M=468$	468 (5,4)		410 (29,7)		180 (21,6)		149 (16,2)	69 (100)
7 $C_{16}F_{15}H_9^0$ $M=502$	502 (3,5)	483 (43,1)	410 (35,4)				183 (26,1)	77 <sup>h</sup> (100)
8 $C_{16}F_{18}H_6^0$ $M=556$	556 (31,7)	537 (3,5)	410 (89,6)		268 (5,5)	249 (23,5)	237 (12,4)	487 <sup>i</sup> (100)
9 $C_{21}F_{15}H_{11}^0$ $M=564$	564 (8,8)	545 (94,5)	410 (100)			257 (14,4)	245 (24,2)	
10 $C_{14}F_{15}H_{11}^0$ $M=480$	480 (1,3)	461 (3,6)	410 (7,3)		192 (19,5)		161 (14,6)	82 <sup>j</sup> (63,4) 69 (100)

\* autres que les fragments perfluoroalkylés ( $C_nF_{2n+1}$ ), ( $C_nF_{2n-1}$ ) ; on ne mentionne ici que le fragment  $C_6F_{13}^0$ , qui constitue souvent le pic de base.  
 a [ $C_9F_{15}H_9O$ ]\* correspondant à  $[M-RR'] = 410$ , commun à tous les alcools; b [ $CF_2-CF=CF-C(OH)RR'$ ] ; c [ $CF-CF=CF-C(OH)RR'$ ] ; d [ $C-CF=CF-C(OH)RR'$ ] ; e [ $CF=CF-C(OH)RR'$ ] ; f [ $C_9F_{15}$ ] ; g [ $C_6H_5-CH_2$ ] ; h [ $C_6H_5^+$ ] ; i [ $M-(CF_3)_2$ ] ; j [ $[C_6H_{10}]$ ] .

Les chiffres entre parenthèses indiquent les pourcentages relatifs de chacun des pics mentionnés.

L'intensité du pic correspondant à l'ion moléculaire M<sup>+</sup> est variable ; en effet, si ce pic constitue le pic de base pour l'alcool 4 et s'il est intense dans le cas des alcools 5 et 8, il est par contre d'une intensité très faible dans tous les autres composés. De telles différences sont difficilement interprétables, et ne permettent pas d'apporter une confirmation quant à l'influence des groupements fonctionnels sur la stabilité de l'ion moléculaire des dérivés perfluoroalkylés [26,28].

Le pic M-F caractéristique de la fragmentation des chaînes perfluoroalkylées [23] est présent dans tous les cas, mais également d'une intensité variable ; par contre, on ne retrouve pas de façon systématique le pic M-CF<sub>3</sub>.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil VARIAN T60 (proton à 60 MHz, fluor à 56,4 MHz), ou sur un appareil VARIAN EM390 (84,7 MHz).

Les spectres infra-rouges ont été obtenus sur spectromètre PERKIN-ELMER 225 ou 257. Les spectres de masse ont été enregistrés sur un appareil JEOL JMS D100 (courant d'ionisation 100A, énergie d'ionisation 70ev).

Les bromo-1 perfluoroalcènes R<sub>F</sub>-CF=CF-Br sont obtenus par décomposition thermique des magnésiens perfluorés saturés R<sub>F</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-MgBr, selon la technique précédemment décrite [1].

### Processus général d'obtention des perfluorononène-2 carbinols C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>-CF=CF-C(OH)RR'.

Dans un ballon tricol de 250 ml séché, muni d'un réfrigérant, d'une agitation, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome à compensation, on ajoute, à une solution de 0,02 mole (9,6 g) de C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>-CF=CF-Br dans 50 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre maintenu à une température voisine de 0°C, 0,03 mole d'une solution éthérée de C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr. L'addition est effectuée goutte à goutte de façon que la température du milieu réactionnel ne dépasse jamais 5°C.

Après que le mélange réactionnel ait été agité à 5° pendant 4 à 5 heures, on ajoute goutte à goutte une solution de 0,02 mole de composé carbonylé fraîchement distillé dans 30 ml d'éther anhydre, de telle façon que la température ne dépasse pas 5°C. On poursuit l'agitation à cette température pendant une période de 12 à 15 heures, puis à température ambiante pendant 2 à 3 heures.

Une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 10% est ajoutée goutte à goutte, après quoi le mélange réactionnel est extrait à l'éther dans les conditions usuelles (neutralisation par  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ , séchage de la phase éthérée sur  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ ). Après évaporation du solvant par distillation à la pression atmosphérique, le produit brut est d'abord distillé, puis purifié par chromatographie sur colonne de silice (20 g de silice pour 1 g de produit), ou par chromatographie sur plaque préparative (Kieselgel Merck 60F254).

La pureté des produits a été vérifiée par chromatographie en phase vapeur à l'aide d'un appareil Girdel 3000 à ionisation de flamme équipé d'une colonne OV210 (trifluoropropylsilicone), Longueur 10 pieds, diamètre 1/8 de pouce ou d'une colonne SE 30 10%, chromosorb W60-80 Mesh, longueur 20 pieds, diamètre 1/8 de pouce.

Les alcools obtenus sont des liquides visqueux, incolores ou légèrement jaunes, aucun ne cristallise.

Tous ces nouveaux alcools sont identifiés par leurs caractéristiques spectrales indiquées dans les tableaux II, III, IV et V. Cette identification est confirmée par l'analyse centésimale en accord, dans une limite inférieure à 0,3% pour le C et le H et à 0,5% pour le F, avec la structure avancée.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 PARTIE III, P. MOREAU, R. ALBADRI et A. COMMEYRAS, Nouv. J. chim., 1 (6), (1977), 497.
- 2 R.N. STERLIN, R.D. YATSENKO et I.L. KNUNYANTS, Khim. Nauk. i Prom., 3, (1958), 540 ; chem. Abstr., 53, (1959), 4195a.
- 3 P. TARRANT, P. JOHNCOCK et J. SAVORY, J. Org. chem., 28, (1963), 839.
- 4 F.G. DRAKESMITH, R.D. RICHARDSON, O.J. STEWART et P. TARRANT, J. Org. Chem., 33, (1968), 286.
- 5 J.F. NORMANT, J.P. FOULON, D. MASURE, R. SAUVETRE et J. VILLIERAS, Synthesis, (1975), 122.
- 6 C. CHUIT, R. SAUVETRE, D. MASURE, M. BAUDRY, J.F. NORMANT et J. VILLIERAS, J. Chem. Research, (S), (1977), 104 ; (M), (1977), 1147.
- 7 P. TARRANT, R.H. SUMMERSVILLE et R.W. WHITFIELD Jr., J. Org. Chem., 35, (1970), 2742.
- 8 B.C. ANDERSON, J. Org. Chem., 33, (1968), 1016.
- 9 P. TARRANT, R.W. WHITFIELD Jr. et R.H. SUMMERSVILLE, J. Fluorine Chem., 1, (1971-1972), 31.
- 10 P. MOREAU, G. DALVERNY et A. COMMEYRAS, J. Chem. Soc., Chem. Comm., (1976), 174.

- 11 a/T.J. BRICE, J.D. LAZERTE, L.J. HALS et W.H. PEARLSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, (1953), 2698.  
b/J.D. LAZERTE, L. J. HALS, T.S. REID et G.H. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, (1953), 4525.
- 12 R.N. HASZELDINE, *J. Chem. Soc.*, (1952), 4423.
- 13 E.S. LO, *J. Org. Chem.*, 36, (1971), 364.
- 14 R.N. DRESDNER, F.N. TIUMAC et J.A. YOUNG, *J. Org. Chem.*, 30, (1965), 3524.
- 15 T.D. COYLE, S.L. STAFFORD et F.G.A. STONE, *Spectroch. Acta.*, 17, (1961), 968.
- 16 K.C. RAMEY et W.S. BREY Jr., *J. Chem. Phys.*, 40, (1964), 2349.
- 17 J.W. EMSLEY, J. FEENEY et L.H. SUTCLIFFE, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Pergamon Press, Oxford, 1965, vol. 2.
- 18 P. MOREAU et N. REDWANE, *Travaux non publiés*.
- 19 A. BATTAINS, B. BOUTEVIN et P. MOREAU, *J. Fluorine Chem.*, 12, (1978), 481.
- 20 J.L. HAHNFELD et D.J. BURTON, *Tetrahedron Letters*, 10, (1975), 773.
- 21 H. NORMANT et P. MAITTE, *Bull. Soc. Chim.*, (1956), 1439.
- 22 C. REILLY, *J. Chem. Phys.*, 37, (1962), 456.
- 23 R.J. MAJER, *Adv. Fluorine Chem.*, 2, (1961), 55.
- 24 E.M. CHATT, W.B. ASKEN et C.B. MATTHEWS, *Org. Mass Spectr.*, 2, (1969), 1135.
- 25 D.G. NAAE et D.A. WIEBE, *Org. Mass Spectr.*, 9, (1974), 1203.
- 26 R.D. HOWELLS et M. GILMAN, *J. Fluorine Chem.*, 5, 1975, 99.
- 27 H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI et D.H. WILLIAMS, *Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds*, Holden Day Inc., San Francisco, 1964.
- 28 a/C.F. SMITH, C.J. SOLOSKI et C. TAMBORSKI, *J. Fluorine Chem.*, 4, (1974), 35.  
b/ D.D. DENSON, G.J. MOORE et C. TAMBORSKI, *J. Fluorine Chem.*, 5, (1975), 475.