

Received: July 27, 1984; accepted: January 10, 1985

REACTIONS D'ADDITION DU TETRAHYDROFURANNE SUR LES F-ALKYL
ETHYLENES, F-ALKYL ACETYLENES et F-ALKYL PROPENOATES D'ETHYLE

A. CHAUVIN, J. GREINER, R. PASTOR et A. CAMBON

Laboratoire de Chimie Organique du Fluor, Université de Nice,
Parc Valrose, 06034 Nice-Cédex (France)

RESUME

Nous avons étudié le comportement thermique des F-alkyl éthylènes 1, F-alkyl acétylènes 2 et F-alkyl-3 propynoates d'éthyle 3 en milieu solvant tétrahydrofuranne. Au reflux du solvant, une unité de THF, réagissant par son sommet α , s'additionne sur le carbone insaturé terminal de 1 et 2 et sur le carbone porteur de la chaîne F-alkyle de 3 : la réaction est régiospécifique. Les monoadditions de THF sur 2 et 3 sont fortement stéréosélectives : les produits majoritairement formés correspondent respectivement aux (dihydril-1,2 F-alcène-1 yl)-2 tétrahydrofurannes E (addition cis) et F-alkyl-3 (tétrahydrofuryl-2)-3 propénoates d'éthyle E (addition trans).

SUMMARY

The thermal behaviour of F-alkyl éthenes 1, F-alkyl acetylenes 2 and ethyl 3-F-alkyl propynoates 3 in tetrahydrofuran solvent was investigated. In refluxing solvent, one THF unit, reacting at its α -site, was added to the terminal unsaturated carbon of 1 and 2, and to the carbon bearing the F-alkyl group of 3; the reaction is regiospecific. Moreover, the monoadducts produced from 2 and 3 showed a strong stereoselectivity, leading respectively to E 2-(1,2-dihydril 1-F-alkenyl)tetrahydrofurans and E ethyl 3-F-alkyl 3-(2-tetrahydrofuryl)-propenoates as the main products (cis-addition of THF to 2 and trans-addition to 3).

INTRODUCTION

Grâce à leur relative inertie chimique et à leur excellent pouvoir de solubilisation, les éthers sont d'une importance primordiale pour le chimiste. Toutefois, sous certaines conditions ils peuvent être réactifs.

Nous envisageons d'étudier la réactivité d'alcènes et alcynes F-alkylés en milieu tétrahydrofuranne (THF). Aussi avons-nous voulu vérifier, au préalable, l'inertie du THF vis-à-vis de ces composés dans les conditions de température projetées (à partir de -20°C jusqu'au reflux du THF).

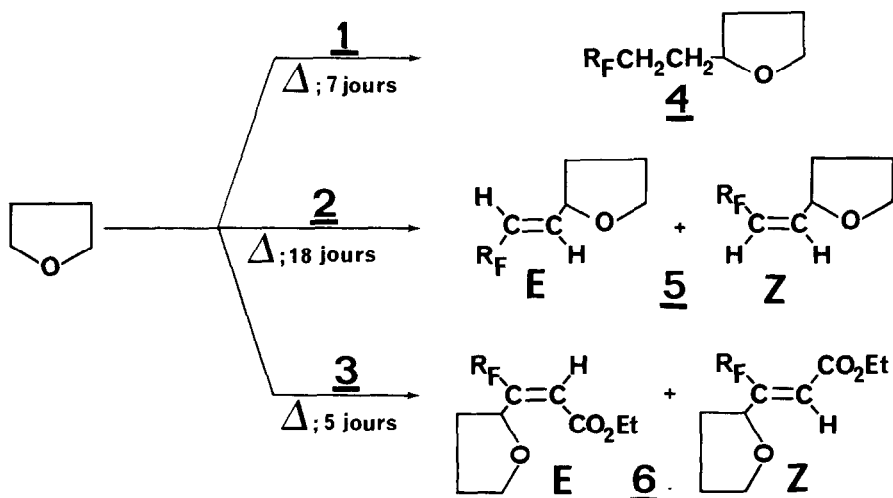
En chimie hydrocarbonée, de nombreuses études concernent l'addition radicalaire (photochimique ou thermique) du tétrahydrofuranne sur les systèmes insaturés carbone-carbone [1-6]. Les additions thermiques semblent cependant défavorisées [1,2].

En chimie des composés fluorés, la littérature montre que les éthers ne sont pas inertes vis-à-vis des systèmes insaturés perfluorés [7-13] : additions d'éthers (oxyde diéthylique, oxétanne, tétrahydrofuranne, tétrahydropyranne...) sur des alcènes (trifluorochloroéthylène, hexafluoropropène, décafluorohexène...). Cependant ces travaux ne portent que sur des additions radicalaires, (photochimiques ou par irradiation γ). De plus, un rapport récent, postérieur à la fin de nos travaux [14], fait état de l'addition par initiation radicalaire du tétrahydrofuranne sur le trifluoro-3,3,3 propène (promoteur de radicaux) [15].

RESULTATS - DISCUSSION

Pour rester le plus près possible des conditions expérimentales dans lesquelles nous souhaitions utiliser le tétrahydrofuranne, nous nous sommes limités à l'étude des additions thermiques, la concentration du composé testé étant de 0,25M.

C'est ainsi que nous avons étudié le comportement des F-alkyl éthylènes 1, des F-alkyl acétylènes 2 et des F-alkyl-propynoates d'éthyle 3. Les groupements perfluoroalkyles ou F-alkyles sont des chaînes linéaires du type $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ ($n=4,6$ et 8) notées R_F . Le schéma 1 regroupe l'ensemble des résultats obtenus.



R_F (chaînes linéaires) : $\text{a} = \text{C}_4\text{F}_9$; $\text{b} = \text{C}_6\text{F}_{13}$; $\text{c} = \text{C}_8\text{F}_{17}$

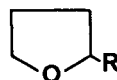
SCHEMA 1

A température inférieure à -10°C , aucun adduit nouveau n'est décelé pour 1, 2 ou 3. A température ambiante ($\sim 20^\circ\text{C}$), seuls les F-alkynylesters 3 réagissent. Cependant, la vitesse de formation de 6 est très lente, et la réaction n'évolue apparemment plus après un mois et demi d'agitation alors qu'il reste encore environ 15% de 3 dans le milieu. Cette inertie de 2 et 3 vis-à-vis du THF à température basse et ambiante était essentielle pour la préparation des F-alkynylesters 3 préparés à partir des hydryl-1 F-alcynes 2 [16].

Au reflux, le tétrahydrofurane n'est plus inerte et s'additionne avec une relative facilité sur les composés fluorés 1, 2 et 3. Pour être totale, la réaction nécessite 5 jours de chauffage pour les F-alkynyl esters 3, 7 jours pour les F-alkyl éthylènes 1 et 18 jours pour les hydryl-1 F-alcynes 2. Les caractéristiques physiques sont données dans le Tableau 1.

Régiospécificité : Le tétrahydrofurane réagit par son sommet α . Le THF se fixe sur le carbone insaturé terminal pour les F-alkyl éthylènes et les hydryl-1 F-alcynes.

TABLEAU 1 : CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES DES ADDUITS



R R _F	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}_F$ <u>4</u>		$-\text{CH}=\text{CHR}_F$ <u>5</u>			$-\text{C}(\text{R}_F)=\text{CHCO}_2\text{Et}$ <u>6</u>		
	Eb	Rdt	Eb	Z/E	Rdt	Eb	Z/E	Rdt
C_4F_9 <u>a</u>	42/20	61	48/20	14/86	47	51/0,9	31/69	65
C_6F_{13} <u>b</u>	93/20	76	56/20	19/81	56	72/0,5	26/74	57
C_8F_{17} <u>c</u>	65/3,5	55	85/20	22/78	58	94/1,3	28/72	64

Les points d'ébullition sont donnés en °C/mmHg. Pour 5 et 6, c'est celui du mélange Z/E. Les composés 6 (Z et E) sont ensuite séparés par chromatographie liquide.

Par contre, il se fixe sur le carbone porteur de la chaîne perfluoroalkylée pour les F-alkyl-3 propynoates d'éthyle. La réaction est donc régiosélective.

Stéreo-sélectivité : Par condensation avec les hydryl-1 F-alcynes le tétrahydrofuranne donne deux stéréoisomères, le (dihydryl-1,2 F-alcène-1 yl)-2 tétrahydrofuranne de configuration E étant majoritaire. Les proportions des isomères Z et E sont déterminées au moyen de la chromatographie en phase vapeur et confirmées par RMN du fluor. Le produit majoritaire (isomère E) est le résultat d'une cis addition. Ces alcynes se comportent vis-à-vis du THF comme l'hexyne-1 [3], cas particulier dans ce type de réaction.

Au contraire, la condensation du THF sur les F-alkyl-3 propynoates d'éthyle 3 confirme l'ensemble des résultats connus en série hydrocarbonée [1-3]. Le produit, résultat d'une trans addition, est majoritaire : c'est le F-alkyl-3 (tétrahydrofuryl-2)-3 propénoate d'éthyle de structure E.

Dans les deux cas, la stéréosélectivité est élevée : la proportion d'isomère E est supérieure à 80% pour 5 et supérieure à 70% pour l'isomère 6.

Identification

Composés 4 : Les (tétrahydryl-1,1,2,2 F-alkyl)-2 tétrahydrofurannes 4 présentent en RMN du proton deux massifs complexes : l'un centré à 3,8ppm (H en α de l'oxygène; intensité relative 3) et l'autre compris entre 1,4 et 2,4ppm (intensité relative 8). L'infra-rouge donne peu d'informations, il confirme la présence d'une chaîne perfluoroalkyle ($\nu(\text{C-F})$ intense à $1100-1200\text{cm}^{-1}$). La RMN du fluor vérifie la nature de cette chaîne ($\delta\text{CF}_2\alpha = -115\text{ppm}$ par rapport au CCl_3F). En Spectrométrie de Masse, le pic de base $m/e 71$ correspond à l'ion furyle (rupture classique en α de la fonction éther). Cette dernière donnée associée à l'absence de groupement méthyle en RMN ^1H et à l'équivalence des fluors $\text{CF}_2\alpha$ prouve que le THF a réagi par son sommet α et s'est fixé sur le carbone en β de la chaîne F-alkyle.

Composés 5 : Un couplage chromatographie phase gazeuse spectrométrie de masse du mélange brut 5 montre que nous sommes en présence de deux isomères (M^+ identique et filiation analogue). De plus la masse des deux adduits est égale à la somme des masses de l'alcyne 2 réactant et d'une unité T.H.F.

L'infra-rouge indique la présence d'une double liaison $\nu(\text{C}=\text{C})$ à 1650cm^{-1} ainsi que la présence d'une chaîne F-alkyle, intense absorption $\nu(\text{C-F})$ entre 1150 et 1250cm^{-1} .

Ces informations permettent de penser que nous sommes en présence de deux composés stéréoisomères Z et E provenant de l'addition d'une unité de THF sur l'alcyne 2.

La RMN du fluor différencie nettement les deux isomères grâce aux différences de déplacement chimique des gemdifluorométhylènes ($\text{CF}_2\alpha$) directement liés à la double liaison. Les groupements $\text{CF}_2\alpha$ résonnent à -112ppm (par rapport au CCl_3F) pour l'isomère majoritaire et -107ppm pour l'isomère minoritaire.

Il reste à définir le sens et la stéréochimie de l'addition.

En RMN du proton, les signaux complexes à $4,5\text{ppm}$ (int.rel. 1), $3,95\text{ppm}$ (int.rel.2) et 2ppm (int.rel.4) expriment la présence d'un groupement tétrahydrofuryl-2 [1,3] et traduisent l'attaque de la triple liaison par le sommet α du THF.

Le sens de l'addition est fourni par l'allure du spectre dans la région des protons éthyléniques (signal complexe de type

AB). Le signal à champ fort se présente sous la forme de quatre massifs entre 5,6 et 6,2ppm (int.rel.1) centrés à 5,85ppm. Il ne peut s'expliquer que sur la base d'un hydrogène éthylénique situé en α d'une chaîne perfluoroalkyle. Ces signaux traduisent l'existence de deux couplages d'intensités voisines soient $^3J_{HH}$ éthylénique trans ($\sim 15-16\text{Hz}$) et $^3J_{HF}$ géminé ($\sim 13\text{Hz}$) [17-20]. Notons que la détermination de ces valeurs est imprécise du fait de l'élargissement des signaux provenant des couplages supplémentaires $^4J_{HF}$ et $^4J_{HH}$.

Le second proton éthylénique à champ faible (int.rel.1), en β de la chaîne perfluoroalkylée, donne naissance à un doublet ($^3J_{HH} = 15,5\text{Hz}$) de doublets ($^3J_{HH} = 4,1\text{Hz}$) de triplets ($^4J_{HR}$ allylique = $2,1\text{Hz}$). La valeur de la constante ($^3J_{HH}=15,5\text{Hz}$) est caractéristique de deux protons en trans par rapport à la double liaison [17,21,22].

Ces différentes considérations montrent que l'isomère majoritaire est le (dihydril-1,2 F-alcène-1 yl)-2 tétrahydrofurane de configuration E.

Par ailleurs, remarquons que la RMN du fluor permet de confirmer cette attribution. En effet, comme nous l'avons constaté à diverses reprises, les déplacements chimiques des CF_2 en α d'une fonction organique, sont non seulement un excellent moyen d'identification de cette fonction, mais également un moyen de différencier des isomères de position et de configuration [14, 23-26]. Ainsi le groupement $\text{CF}_2\alpha$ dans le composé minoritaire est déblindé d'environ 5ppm par rapport à l'isomère majoritaire. Ce déblindage traduit la plus grande proximité de la fonction éther du groupement tétrahydrofuryle et donc sa position cis avec la chaîne F-alkyle.

Composés 6 : Les résultats expérimentaux en spectrométrie de masse (ionisation chimique : NH_3), IR, RMN ^1H et ^{19}F liés à ceux de l'analyse élémentaire indiquent que les deux composés 6 obtenus correspondent aux produits résultant de l'addition d'une unité de THF sur les F-alkynyl esters 3. Il reste à définir le sens et la stéréochimie de l'addition.

Les spectres IR présentent les vibrations $\nu(\text{C=O})$ à 1725cm^{-1} , $\nu(\text{CF})$ entre 1150 et 1250cm^{-1} et $\nu(\text{C=C})$ à 1660cm^{-1} (faible intensité).

En RMN du proton, comme dans l'étude précédente, nous retrouvons les signaux caractéristiques d'un groupement tétrahydrofuryl-2 (attaque du THF par son sommet α). Outre les signaux du groupement éthoxy de la fonction ester, un singulet apparaît dans la région des protons éthyléniques (largeur à mi-hauteur 3-4Hz). L'absence d'un couplage important H-F indique que ce proton est porté par le carbone en β de la chaîne perfluoroalkyle : le groupement tétrahydrofuryle s'est donc fixé à la chaîne F-alkyle sur le carbone adjacent.

Les deux isomères peuvent être identifiés sans ambiguïté par l'analyse des déplacements chimiques du $\text{CF}_2\alpha$ ou du proton porté par le carbone asymétrique.

En effet, en RMN du fluor, l'effet déblindant du groupement éthoxycarbonyle (vide supra) influence le déplacement chimique des groupements $\text{CF}_2\alpha$ et, à un degré moindre, des $\text{CF}_2\beta$ portés en cis sur le carbone adjacent [14,23,24]. Ainsi pour l'isomère minoritaire, le $\text{CF}_2\alpha$ résonne à champ plus faible (-108,5ppm) que celui de l'isomère majoritaire (-110,5ppm par rapport au CCl_3F). L'isomère majoritaire est donc le F-alkyl-3 (tétrahydrofuryl-2)-3 propénoate d'éthyle de configuration E.

Ce même phénomène se retrouve en RMN ^1H pour le proton porté par le carbone asymétrique selon qu'il soit ou non dans le cône de déblindage du groupement éthoxycarbonyle. Pour l'isomère E, ce proton résonne à 4,8ppm, tandis que pour l'isomère Z il résonne à 4,5ppm.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres IR sont enregistrés en solution dans le CCl_4 sur un spectromètre Leitz-Wetzlar III G. Les spectres RMN sont enregistrés en solution dans le CDCl_3 sur un appareil Bruker WH90 à 90MHz pour le proton (TMS en référence interne) et 84,67 MHz pour le fluor (CCl_3F en référence interne).

Les composés satisfont aux analyses élémentaires (C,H et F).

Les spectres de masse sont réalisés par couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse sur un appareil Ribermag R10-10 (colonne capillaire Carbowax 20M,25m).

ANALYSE ELEMENTAIRE

Les valeurs calculées sont placées entre parenthèses.

(F-alkyl-2 éthyl)-2 tétrahydrofuranne

	C%	H%	F%
<u>4a</u> $R_F=C_4F_9$	37,71	3,60	53,78
$C_{10}H_{11}F_9O$	(37,75)	(3,48)	(53,74)
<u>4b</u> $R_F=C_6F_{13}$	34,54	2,62	58,96
$C_{12}H_{11}F_{13}O$	(34,47)	(2,65)	(59,06)
<u>4c</u> $R_F=C_8F_{17}$	32,32	2,02	62,25
$C_{14}H_{11}F_{17}O$	(32,45)	(2,14)	(62,33)

Dihydryl-1,2 F-alcène-1 yl)-2 tétrahydrofuranne *

<u>5a</u> $R_F=C_4F_9$	37,94	2,91	54,04
$C_{10}H_9F_9O$	(37,99)	(2,87)	(54,08)
<u>5b</u> $R_F=C_6F_{13}$	34,66	2,11	59,39
$C_{12}H_9F_{13}O$	(34,63)	(2,18)	(59,34)
<u>5c</u> $R_F=C_8F_{17}$	32,52	1,69	62,53
$C_{14}H_9F_{17}O$	(32,58)	(1,76)	(62,57)

F-alkyl-3 (tétrahydrofuryl-2)-3 propénoate d'éthyle

<u>6a</u> $R_F=C_4F_9$	E	40,26	3,32	44,16
	Z	40,19	3,30	44,08
$C_{13}H_{13}F_9O_3$		(40,22)	(3,38)	(44,04)
<u>6b</u> $R_F=C_6F_{13}$	E	36,81	2,71	50,48
	Z	37,00	2,77	50,56
$C_{15}H_{13}F_{13}O_3$		(36,90)	(2,68)	(50,58)
<u>6c</u> $R_F=C_8F_{17}$	E	34,81	2,19	54,85
	Z	34,66	2,31	54,86
$C_{17}H_{13}F_{17}O_3$		(34,71)	(2,23)	(54,90)

* (analyse effectuée sur le mélange Z+E)

Les pourcentages relatifs des isomères sont déterminés par chromatographie en phase gazeuse sur un chromatographe Girdel 3000 à ionisation de flamme (colonnes SE30 ou Carbowax 20M).

Les composés perfluoroalkylés insaturés 1, 2 et 3 ont été préparés au laboratoire selon des méthodes connues [14,16,23 et 27].

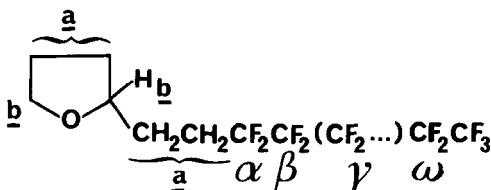
METHODE GENERALE

Dans un erlen de 250cm³, on place une solution 0,25M de composés perfluoroalkylés 1, 2 ou 3 dans le tétrahydrofurane fraîchement séché et distillé sur sodium.

Après chauffage au reflux du THF pendant 7 jours pour 1, 18 jours pour 2 et 5 jours pour 3, le solvant est chassé sous vide et le résidu rectifié sous pression réduite (Cf. Tableau 1). Les stéréoisomères 6Z et 6E sont séparés par chromatographie en phase liquide : support silice, éluant CCl₄-CH₂Cl₂ 3:1.

Caractéristiques Spectroscopiques des adduits obtenus *

(F-alkyl-2 éthyl)-2 tétrahydrofuranne 4



4a (R_F=C₄F₉)

¹H : δa = 1,4-2,3ppm (8H; mc); δb = 3,7-3,93ppm (3H; mc)

¹⁹F: δα = -115,1ppm; δβ = -124,9ppm; δω = -126,4ppm;

δCF₃ = -81,6ppm.

* Légende employée.

RMN : s singulet; t triplet; tl triplet élargi; q quadruplet;
ql quadruplet élargi; ddt doublet de doublet de triplet;
m multiplet; mc massif complexe.

Masse : m/e (% intensité relative); nous ne donnons que les fragments dont l'intensité relative est supérieure à 10%.

4b ($R_F = C_6F_{13}$)

1H : $\delta a = 1,4-2,4ppm$ (8H; mc); $\delta b = 3,7-3,90ppm$ (3H; mc)

^{19}F : $\delta\alpha = -114,8ppm$; $\delta\beta = -122,5ppm$; $\delta\gamma = -123,5 \text{ à } -123,9ppm$
(4F); $\delta\omega = -126,7ppm$; $\delta CF_3 = -81,4ppm$

Masse : $M^+ 418$ (1); 72(16); 71(100); 69(37); 65(13); 59(15); 55(40)
51(12); 43(72); 41(43).

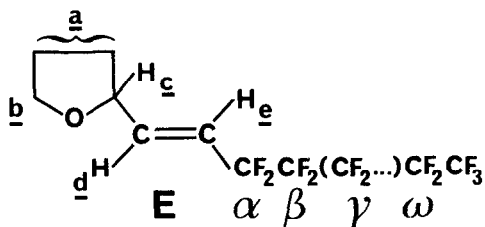
4c ($R_F = C_8F_{17}$)

1H : $\delta a = 1,4-2,4ppm$ (8H; mc); $\delta b = 3,7-3,84ppm$ (3H; mc)

^{19}F : $\delta\alpha = -114,9ppm$; $\delta\beta = -122,4ppm$; $\delta\gamma = -122,4 \text{ à } -123,9ppm$
(8F); $\delta\omega = -126,7ppm$; $\delta CF_3 = -81,3ppm$

Masse : $M^+ 518$ (1); 71(100); 69(13); 65(15); 59(23); 55(36); 51(11);
43(59); 41(37).

(Dihydryl-1,2 F-alcène-1yl)-2 tétrahydrofuranne 5



Isomère E

5a E ($R_F = C_4F_9$)

1H : $\delta a = 1,7-2,4ppm$ (4H; m); $\delta b = 3,92ppm$ (2H; m);
 $\delta c = 4,5ppm$ (1H; m); $\delta d = 6,45ppm$ (1H; ddt; $^3J_{Hd} - He = 15,5Hz$; $^3J_{Hd} - Hc = 4,1Hz$; $^4J_{HF} = 2,1Hz$); $\delta e = 5,85ppm$
(1H; q1; $^3J_{Hd} - He \approx 16Hz$; $^3J_{HeFa} \approx 13Hz$).

^{19}F : $\delta\alpha = -112,4ppm$; $\delta\beta = -125,1ppm$; $\delta\omega = -126,3ppm$; $\delta CF_3 =$
 $- 81,6ppm$;

Masse : M^+ 316(2); 227(16); 147(12); 97(100); 77(28); 69(12);
55(11); 42(23); 41(10).

5b E ($R_F = C_6F_{13}$)

1H : $\delta a = 1,7-2,4$ ppm (4H; m); $\delta b = 3,93$ ppm (2H; m);
 $\delta c = 4,5$ ppm (1H; m); $\delta d = 6,45$ ppm (1H; ddt; $^3J_{Hd-He} =$
15,4Hz; $^3J_{Hd-Hc} = 4$ Hz; $^4J_{HF} = 2$ Hz); $\delta e = 5,87$ ppm (1H;
q1; $^3J_{Hd-He} \approx 16$ Hz; $J_{HeFa} \approx 13$ Hz)

^{19}F : $\delta \alpha = -112,1$ ppm; $\delta \beta = -122,3$ ppm; $\delta \gamma = -123,4$ à $-124,0$ ppm
(4F); $\delta \omega = -126,7$ ppm; $\delta CF_3 = -81,4$ ppm

Masse : M^+ 416(5); 147(28); 117(20); 97(100); 77(14); 71(97);
69(24); 55(17); 43(54); 42(88); 41(51); 39(17).

5c E ($R_F = C_8F_{17}$)

1H : $\delta a = 1,7 - 2,3$ ppm (4H; m); $\delta b = 3,95$ ppm (2H; m);
 $\delta c = 4,5$ ppm (1H; m); $\delta d = 6,45$ ppm (1H; ddt; $^3J_{Hd-He} = 15,5$ Hz
 $^3J_{Hd-He} = 4,1$ Hz; $^4J_{HF} = 2,1$ Hz);
 $\delta e = 5,87$ ppm (1H; q1; $^3J_{Hd-He} \approx 16$ Hz; $J_{HeFa} \approx 13$ Hz).

^{19}F : $\delta \alpha = -122,1$ ppm; $\delta \beta = -122,5$ ppm; $\delta \gamma = -122,5$ à $-124,1$ ppm
(8F); $\delta \omega = -126,7$ ppm; $\delta CF_3 = -81,4$ ppm

Masse : M^+ 516(5); 147(18); 117(13); 97(100); 77(23); 71(18);
69(25); 55(19); 42(34); 41(13).

Isomère Z

Les spectres RMN 1H et ^{19}F des isomères 5 (Z et E) ont été effectués sur le mélange. Cela ne nous permet de donner avec précision pour l'isomère 5Z que les valeurs des déplacements chimiques du groupement gemdifluorométhylénique $CF_2\alpha$.

5a Z ($R_F = C_4F_9$)

^{19}F : $\delta \alpha = -107,2$ ppm

5b Z ($R_F = C_6F_{13}$)

^{19}F : $\delta\alpha = -107,0\text{ppm}$

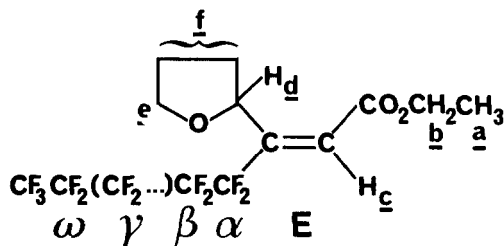
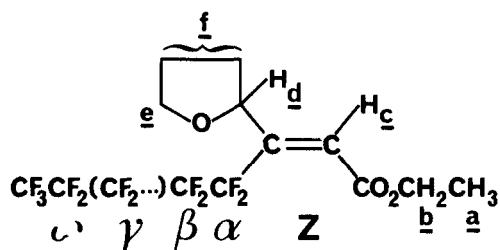
Masse : $M^+ 416(3)$; $147(17)$; $117(12)$; $97(100)$; $77(36)$; $71(30)$;
 $69(30)$; $55(24)$; $43(23)$; $42(86)$; $41(40)$; $39(18)$

5c Z ($R_F = C_8F_{17}$)

^{19}F : $\delta\alpha = -106,9\text{ppm}$

Masse : $M^+ 516(5)$; $147(16)$; $117(15)$; $97(100)$; $77(19)$; $71(15)$;
 $69(27)$; $55(13)$; $43(10)$; $42(45)$; $41(14)$.

F-alkyl-3(tétrahydrofuryle-2)-3 propénoates d'éthyle 6



6a Z ($R_F = C_4F_9$)

1H : $\delta a = 1,28\text{ppm}$ (3H; $J_{HaHb}=7,1\text{Hz}$); $\delta b = 4,28\text{ppm}$ (2H;q; $J_{HaHb}=7,1\text{Hz}$);
 $\delta c=6,71\text{ppm}$ (1H;s); $\delta d=4,51\text{ppm}$ (1H;t1; $J_{HdHf} = 6,4\text{Hz}$);
 $\delta e=3,95\text{ppm}$ (2H;m); $\delta f=1,7-2,2\text{ppm}$ (4H;m).

^{19}F : $\delta\alpha = -108,5\text{ppm}$; $\delta\beta = -120,9\text{ppm}$; $\delta\omega = -126,5\text{ppm}$; $\delta CF_3 = -81,3\text{ppm}$

6a E

^1H : $\delta a = 1,32\text{ppm}$ (3H;t; $^3\text{J}_{\text{H}a\text{H}b}=7\text{Hz}$); $\delta b = 4,23\text{ppm}$ (2H;q; $^3\text{J}_{\text{H}a\text{H}b}=7\text{Hz}$);
 $\delta c = 6,33\text{ppm}$ (1H;s); $\delta d = 4,81\text{ppm}$ (1H;t1; $\text{J}_{\text{H}d-\text{H}f}=7\text{Hz}$);
 $\delta e = 3,85\text{ppm}$ (2H;m); $\delta f = 1,8-2,2\text{ppm}$ (4H;m).

^{19}F : $\delta\alpha = -110,5\text{ppm}$; $\delta\beta = -122,2\text{ppm}$; $\delta\omega = -126,4\text{ppm}$; $\delta\text{CF}_3 = -81,5\text{ppm}$.

6b Z

^1H : $\delta a = 1,30\text{ppm}$ (3H;t; $^3\text{J}_{\text{H}a\text{H}b}=7\text{Hz}$); $\delta b = 4,28\text{ppm}$ (2H;q; $^3\text{J}_{\text{H}a\text{H}b}=7\text{Hz}$); $\delta c = 6,70\text{ppm}$ (1H;s); $\delta d = 4,55\text{ppm}$ (1H;t1; $\text{J}_{\text{H}d-\text{H}f} = 7\text{Hz}$);
 $\delta e = 3,95\text{ppm}$ (2H;m); $\delta f = 1,6-2,2\text{ppm}$ (4H;m).

^{19}F : $\delta\alpha = -108,4\text{ppm}$; $\delta\beta = -120,1\text{ppm}$; $\delta\gamma = -122,0$ à $-123,2\text{ppm}$ (4F); $\delta\omega = -126,5\text{ppm}$; $\delta\text{CF}_3 = -81,3\text{ppm}$.

6b E

^1H : $\delta a = 1,32\text{ppm}$ (3H;t; $^3\text{J}_{\text{H}a-\text{H}b}=7,1\text{Hz}$); $\delta b = 4,25\text{ppm}$ (2H;q; $^3\text{J}_{\text{H}a\text{H}b}=7,1\text{Hz}$); $\delta c = 6,34\text{ppm}$ (1H;s); $\delta d = 4,90\text{ppm}$ (1H;t1; $\text{J}_{\text{H}d\text{H}f}=7\text{Hz}$);
 $\delta e = 3,95\text{ppm}$ (2H;m); $\delta f = 1,8-2,2\text{ppm}$ (4H;m).

^{19}F : $\delta\alpha = -110,3\text{ppm}$; $\delta\beta = -121,1\text{ppm}$; $\delta\gamma = -121,9$ à $-123,2\text{ppm}$ (4F); $\delta\omega = -126,7\text{ppm}$; $\delta\text{CF}_3 = -81,4\text{ppm}$

6c Z

^1H : $\delta a = 1,28\text{ppm}$ (3H;t; $^3\text{J}_{\text{H}a\text{H}b} = 6,9\text{Hz}$); $\delta b = 4,28\text{ppm}$ (2H;q;
 $^3\text{J}_{\text{H}a\text{H}b} = 6,9\text{Hz}$); $\delta c = 6,72\text{ppm}$ (1H;s); $\delta d = 4,5\text{ppm}$ (1H;t1;
 $\text{J}_{\text{H}d\text{H}f} = 7\text{Hz}$); $\delta e = 3,95\text{ppm}$ (2H;m); $\delta f = 1,7-2,2\text{ppm}$ (4H;m).

^{19}F : $\delta\alpha = -108,4\text{ppm}$; $\delta\beta = -120,1\text{ppm}$; $\delta\gamma = -123,4$ à $-124,3\text{ppm}$ (8F); $\delta\omega = -126,4\text{ppm}$; $\delta\text{CF}_3 = -81,4\text{ppm}$.

6c E

^1H : $\delta\text{a} = 1,32\text{ppm}$ (3H;t; $^3\text{J}_{\text{HaHb}} = 7\text{Hz}$); $\delta\text{b} = 4,25\text{ppm}$ (2H;q; $^3\text{J}_{\text{HaHb}} = 7\text{Hz}$); $\delta\text{c} = 6,33\text{ppm}$ (1H;s); $\delta\text{d} = 4,8\text{ppm}$ (1H;t1; $\text{J}_{\text{HdHf}} = 6,8\text{Hz}$); $\delta\text{e} = 3,90\text{ppm}$ (2H;m); $\delta\text{f} = 1,8-2,2\text{ppm}$ (4H;m).

^{19}F : $\delta\alpha = -110,3\text{ppm}$; $\delta\beta = -121,2\text{ppm}$; $\delta\gamma = -123,2$ à $-124,6\text{ppm}$ (8F); $\delta\omega = -126,7\text{ppm}$; $\delta\text{CF}_3 = -81,4\text{ppm}$.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 G.AHLGREEN, J.Org.Chem., 38(1973)1369
- 2 R.J.BUSHBY, J.C.S.Perkin Trans., I(1974)274
- 3 E.MONTAUDON et R.LALANDE, Bull.Soc.Chim.Fr.II(1974)2635
- 4 E.MONTAUDON, J.THEPENIER et R.LALANDE, J.Heterocyclic Chem., 16(1979)105
- 5 M.OHASHI, S.SUWA et Y.OSAWA, J.C.S.Chem.Comm., (1977)884
- 6 P.SINGH, J.Org.Chem., 37(1972)836
- 7a H.MURAMATSU, K.INUKAI et T.UEDA, J.Org.Chem., 29(1964)2220
- b H.MURAMATSU et K.INUKAI, J.Org.Chem., 30(1965)544
- 8 M.J.CZIESLA, K.F.MUELLER et O.JONES, Tetrahedron Letters (1966)813
- 9 H.MURAMATSU, K.INUKAI et T.UEDA, Bull.Chem.Soc., Japan, 40(1967)903
- 10 V.DEDEK et J.FIKAR, Collect.Czech.Chem.Comm., 34(1969)3769 et 3778
- 11 T.N.ABROSKINA, A.D.SOROKIN, R.V.KUDRYAVTSEV et Yu.A.CHEBURKOV, Izv.Akad.Nauk.SSSR, Ser.Khim., 1823(1974); Chem.Abs., 81(1974)169373
- 12 T.G.SHCHIBRYA, A.V.IGNATENKO, S.P.KRUKOVSKII et V.A.PONOMARENKO, Vysokomol. Soedin. Ser., A, 18(1976)1805; Chem.Abs. 85(1976)160618
- 13 J.COURTIEU, J.JULLIEN, N.T.LAI, P.GONORD et S.K.KAN, Tetrahedron, 32(1976)669
- 14 A.CHAUVIN, Doctorat de 3^{ème} Cycle, 10 Juin 1983, Nice
- 15 D.E.BERGSTROM, M.W.Ng et J.J.WONG, J.C.S.Perkin Trans I (1983)741

- 16 J.FROISSARD, J.GREINER, R.PASTOR et A.CAMBON, J.Fluorine Chem., 17 (1981) 249
- 17 L.M.JACKMAN et S.STERNHELL 'Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry', 2^e édition, Pergamon Press, Oxford, 1969
- 18 W.R.CULLEN et M.C.WALDMAN, Canad.J.Chem., 47 (1969) 3093
- 19 A.E.PEDLER, R.C.SMITH et J.C.TATLOW, J.Fluorine Chem., 1 (1971) 337
- 20 W.R.CULLEN et W.R.LEEDER, Inorg.Chem., 5 (1966) 1004
- 21 E.K.RAUNIO et T.G.FREY, J.Org.Chem., 36 (1971) 345
- 22 J.FREEAR et A.E.TIPPING, J.Chem.Soc.C (1969) 1848
- 23 J.GREINER, Doctorat d'Etat, 25 Mars 1983, Nice
- 24 A.CHAUVIN, J.GREINER, R.PASTOR et A.CAMBON, sous presse
- 25 G.SANTINI, M.LE BLANC et J.G.RIESS, J.Fluorine Chem., 10 (1977) 363
- 26 J.L.PEGLION, R.PASTOR et A.CAMBON, Bull.Soc.Chim., Fr.II (1980) 309
- 27 M.LE BLANC, G.SANTINI, F.JEANNEAUX et J.G.RIESS, J.Fluorine Chem., 7 (1976) 525.