

Received: May 23, 1985; accepted: July 28, 1985

PREPARATION D'ALCOOLS ACÉTYLÉNIQUES ET PROPARGYLIQUES F-ALKY-  
LES

Patrice MOREAU\*, Naïma NAJI et Auguste COMMEYRAS

Laboratoire de Chimie Organique, U.A. CNRS N° 1097, Université des Sciences  
et Techniques du Languedoc, Place E. Bataillon, 34060 Montpellier Cedex,  
(France)

## SUMMARY

A number of  $\alpha$ - $\beta$  acetylenic carbinols  $R_F-C\equiv C-C(OH)RR'$ , in which the acetylenic proton was substituted by a F-alkyl group, were first prepared, from a classical reaction of (F-alkynyl)-lithium derivatives  $R_F-C\equiv C-Li$  upon various carbonyl compounds.

On another hand, the reaction of propargyl bromide metallic complexes (organoaluminic, or ultrasonic irradiation activated organozinc) upon some polyfluorinated ketones  $R_F-COR$  led to the formation, in convenient yields, of the propargylic carbinols  $H-C\equiv C-CH_2-C(OH)RR_F$ .

The synthesis and properties of these series of new (F-alkyl) substituted acetylenic and propargylic alcohols are described and discussed.

## RESUME

Les carbinols  $\alpha$ - $\beta$  acétyléniques  $R_F-C\equiv C-C(OH)RR'$ , dans lesquels le proton acétylénique est substitué par un groupement F-alkyle, ont été initialement préparés par une réaction classique des (F-alcynyl)-lithiens  $R_F-C\equiv C-Li$  sur divers composés carbonylés.

D'autre part, l'action de divers complexes métalliques (organoaluminique, ou organozincique activé par irradiation ultrasonique) du bromure de propargyle sur quelques cétones polyfluorées  $R_F-COR$  a conduit à la formation des carbinols propargyliques  $H-C\equiv C-CH_2-C(OH)RR_F$ .

La synthèse et les caractéristiques de ces séries de nouveaux alcools acétyléniques et propargyliques F-alkylés sont décrites et discutées.

## INTRODUCTION

Les études entreprises au Laboratoire sur les composés aliphatiques F-alkylés nous ont permis de mettre au point plusieurs méthodes de synthèse de dérivés fonctionnels présentant une insaturation au niveau de la chaîne perfluorée, double liaison [1,2,3] ou triple liaison [4,5,6]. En particulier, l'addition électrocatalytique des iodures de F-alkyle  $R_F-I$  à des alcools propargyliques, suivie d'une déhydroiodation et d'une réaction de clivage thermique en milieu basique, conduit à la prépa-

ration aisée, avec d'excellents rendements, des hydryl-1 F-alcynes  $R_F-C \equiv C-H$  [6]. Cette synthèse fait intervenir, comme intermédiaires de réactions, des alcools acétyléniques F-alkylés de formule générale  $R_F-C \equiv C-C(OH)RR'$ , qui constituent le premier exemple de carbinols acétyléniques dans lesquels un groupement F-alkyle est directement lié à la triple liaison.

Or, il a été montré que, dans le cas de certains carbinols propyniliques aliphatiques et cycloaliphatiques [7], la substitution de l'hydrogène acétylénique par un halogène exaltait fortement l'activité hypnotique de tels composés, par exemple  $Br-C \equiv C-CH_2-C(OH)RR'$ .

Parallèlement, l'étude des propriétés pharmacologiques d'un certain nombre de carbinols propargyliques, alors utilisés en thérapeutique, mettait en évidence l'activité hypnotique non négligeable de ces alcools [7,8]. Dans ces composés, la triple liaison est séparée de l'atome de carbone porteur du groupement hydroxyle par un groupement méthylène. Par rapport aux analogues acétyléniques [9,10], cette structure modifie aussi bien l'activité du groupement hydroxyle que celle du proton acétylénique : d'une part, la réactivité du groupement hydroxyle diminue, d'autre part, l'acidité du proton acétylénique augmente. Comme l'ont démontré les résultats pharmacologiques [7,9] ces deux faits exercent une influence importante sur l'activité des molécules correspondantes.

L'intérêt des composés monofluorés et polyfluorés au niveau de leurs applications biochimiques et médicales est allé croissant au cours des dernières années [11] ; c'est plus spécialement le cas des dérivés trifluorométhylés dont les propriétés biologiques uniques ont permis un développement important [12]. Par contre, les analogues hautement fluorés n'ont pas fait l'objet d'études dans ce domaine.

De ce fait, il nous a semblé intéressant de pouvoir préparer une gamme variée d'alcools acétyléniques ou propargyliques diversement substitués par une chaîne perfluorée, afin de pouvoir étudier l'influence du groupement F-alkyle sur le comportement de ce type de composés.

Le présent mémoire est consacré à la description de la synthèse et de quelques propriétés de deux types d'alcools acétyléniques F-alkylés :

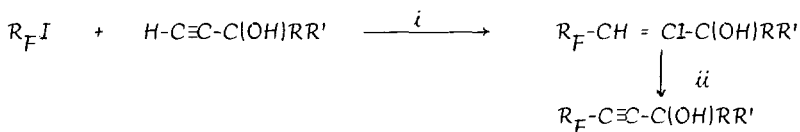
**les carbinols  $\alpha$ - $\beta$  acétyléniques  $R_F-C \equiv C-C(OH)RR'$** , dans lesquels le proton acétylénique a été substitué par un groupement F-alkyle.

**les carbinols propargyliques  $H-C \equiv C-CH_2-C(OH)RR_F$** , qui se caractérisent d'une part par la présence d'un proton acétylénique, et d'autre part, par le fait que le groupement F-alkyle est directement lié au carbone porteur de l'hydroxyle.

## RESULTATS

### Carbinols $\alpha$ - $\beta$ acétyléniques F-alkylés $R_F-C\equiv C-C(OH)RR'$

Les premiers termes de cette série ont été aisément préparés à partir de la réaction d'addition électrocatalysée des iodures de F-alkyle sur les alcools propargyliques déjà mentionnée [6] et rappelée dans le schéma 1 (méthode A).



- $R_F = C_4F_9, C_6F_{13}$  ;
- $R = R' = H$  ;  $R = R' = CH_3$
- $R = H, R' = CH_3$  ;  $R = CH_3, R' = C_2H_5$

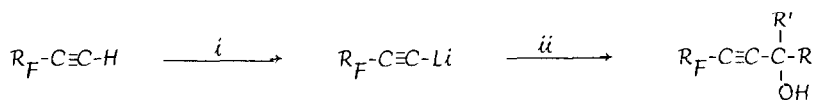
*i* :  $+e^-$ , cathode en fibres de carbone, électrolyte : solution aqueuse saturée de  $CO_3Na_2$ , température ambiante; rendement : 98% à partir de 70%  $R_F I$  consommé ;  
*ii* : KOH, méthanol, température ambiante ; rendement : 95%.

#### Schéma 1

Cependant cette méthode ne permet pas d'obtenir les alcools F-alkylés supérieurs homologues, du fait de la non disponibilité ou des difficultés de préparation des alcools propargyliques hydrocarbonés de départ.

Par contre, la réaction d'un certain nombre de composés carbonylés avec le (F-alcynyl)-lithium  $R_F-C\equiv C-Li$  conduit à l'obtention des carbinols correspondants avec de bons rendements (méthode B). L'organolithien est facilement préparé à partir d'une réaction d'échange entre le proton acétylénique acide de l'hydruyl-I F-alcyne [6] et le butyllithium, dans des conditions sensiblement identiques à celles utilisées pour le trifluoropropyne [13]. Nous avons préféré d'une part, la réaction d'échange avec le butyl-lithium plutôt qu'avec un magnésien [14,15,16,17] du fait de meilleurs rendements, et d'autre part, l'utilisation de l'éther comme solvant plutôt que le tétrahydrofurane [18] susceptible de conduire à la formation de produits secondaires [19].

Nous avons ainsi obtenu, dans les conditions décrites dans le schéma 2, les alcools  $\alpha$ - $\beta$  acétyléniques F-alkylés, dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau I, pour  $R_F = C_6F_{13}$ .



*i* :  $n-BuLi$ /hexane,  $Et_2O$ ,  $-45^\circ C$ , 2 hrs.

*ii* :  $RR'CO$ ,  $Et_2O$ ,  $-45^\circ C$ , 5 hrs. ;  $t^\circ amb.$ ,  $H_3O^+$ .

### Schéma 2

#### Remarques

D'une façon générale, la préparation et l'identification par les méthodes spectroscopiques usuelles (IR, RMN  $^1H$ , RMN  $^{19}F$  et masse) de ces nouveaux alcools acétyléniques ne présentent pas de difficultés majeures.

On notera néanmoins le cas particulier de l'alcool 7 :

IR : 3600 nm :  $\nu_{OH}$  ; 2260 nm :  $\nu_{C\equiv C}$  ; 1700 nm :  $\nu_{C=O}$   
 RMN  $^1H$  : 1 singulet à  $\delta=1,82$  ppm (3H,  $CH_3$ ) et 1 doublet à  $\delta=5,84$  ppm ( $H_2=CH$ ;  $J_{FH} = 32$  Hz) ; correspondant à la structure  $C_6F_{13}-C\equiv C-C(CH_3)(OH)-CH=CF-C_5F_{11}$ .

Cet alcool est obtenu logiquement à partir de la réaction du (F-octynyl) lithium  $C_6F_{13}-C\equiv C-Li$  sur la cétone  $\alpha$ - $\beta$  insaturée  $C_5F_{11}-CF=CH-CO-CH_3$  [20]; mais, de façon surprenante, il constitue également le produit unique de la réaction de l'organolithien avec la cétone F-alkylée saturée correspondante

$C_5F_{11}-CF_2-CH_2-CO-CH_3$  [20]. La cétone insaturée est normalement préparée par action d'amines tertiaires, à  $0^\circ$ , sur la cétone saturée [21,22] ce qui conduit à une élimination aisée de HF. Il semblerait donc que, dans notre cas, le milieu réactionnel soit suffisamment basique pour entraîner la réaction de déhydrofluoruration, même à très basse température ( $-45^\circ$ ), et donner lieu à la formation de la cétone insaturée avant réaction sur l'organolithien.

#### Carbinols propargyliques $H-C\equiv C-CH_2(OH)RR_F$

Le principe de la préparation de ces alcools est basé sur la réaction d'un complexe métallique du bromure de propargyle sur les cétones polyfluorées correspondantes  $R_FCO-R$ .

TABLEAU I



	R	R'	Eb <sup>a</sup> (F) °C	Méthode	Rendement	Principales caractéristiques spectrales	
						RMN <sup>19</sup> F $\delta_{\text{CF}_2}$ ppm	IR $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ nm
1 ~	H	H	44 <sub>1,5</sub>	A	75 <sup>a</sup>	100,0	2260
2 ~	H	CH <sub>3</sub>	52 <sub>2,5</sub>	A	85	98,6	2250
3 ~	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	55 <sub>2,5</sub>	A	95	98,1	2250
4 ~	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	58 <sub>0,5</sub>	A	92	98,5	2250
<hr/>							
3 ~	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	55 <sub>2,5</sub>	B	80 <sup>b</sup>	98,1	2250
4 ~	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	58 <sub>0,5</sub>	B	82	98,5	2250
5 ~	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	60 <sub>2,5</sub>	B	60	98,0	2250
6 ~	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>	102 <sub>2,5</sub>	B	55	99,8	2260
7 ~	CH <sub>3</sub>	CH=CF-C <sub>5</sub> F <sub>11</sub>	83 <sub>0,5</sub>	B	72	98,1	2260
8 ~	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	76 <sub>2,5</sub>	B	85	100,1	2260
9 ~	cyclohexyl		(75)	B	60	98,1	2250
10 ~	t-Bu-cyclohexyl		(82)	B	65	98,0	2250

a - Rendement de l'étape ii (déhydroiodation) de la méthode A.

b - Rendement global à partir de R<sub>F</sub>-C≡C-H (méthode B).

Une mise au point très détaillée [ 23 ] a montré que les complexes métalliques (Mg,Zn,Al) du bromure de propargyle, bien que présentant une structure exclusivement allénique, réagissent cependant avec les composés carbonylés pour donner lieu à la formation d'alcools propargyliques.

L'action du complexe aluminique a été utilisée dans de nombreux cas en série hydrocarbonée [ 7,24,25 ] ; elle présente l'avantage d'obtenir des produits de réactions exempts de dérivés alléniques [ 26 ] .

Par contre, la réaction de Reformatsky [ 27 ] , qui peut parfois conduire à d'excellents rendements comme, par exemple, dans le cas de l'action du bromure de propargyle avec la diphenylcétone [ 28 ] , reste d'un intérêt limité pour les acétyléniques internes [ 29 ] ; de plus, dans une telle réaction aussi bien que dans celle des magnésiens propargyliques, des conditions expérimentales spécifiques sont souvent nécessaires afin d'éviter la formation simultanée des alcools alléniques correspondants [ 8,23,30 ] .

D'un autre côté, il a été montré qu'une irradiation par les ultra-sons pouvait améliorer de façon significative la formation et la réactivité des organométalliques [ 31 ] ; une telle propriété a été utilisée avec succès pour la préparation d'alcools allyliques trifluorométhylés [ 32,33 ] ou d'arylcarbinols F-alkylés [ 34 ] .

Nous avons donc étudié respectivement l'action du complexe aluminique du bromure de propargyle et celle de l'organozincique correspondant activé par les ultra-sons sur un certain nombre de cétones polyfluorées  $R_F-CO-R$  (Les dérivés cétoniques précurseurs  $R_F-CO-R$  ont été préparés au laboratoire par diverses voies [ 20 ] ; la synthèse de ces composés et leurs caractéristiques feront l'objet d'un mémoire ultérieur).

Le complexe aluminique du bromure de propargyle est facilement préparé à partir d'aluminium amalgamé, dans le tétrahydrofuranne, à température ambiante; ce complexe réagit, à des températures variables en fonction de la nature du composé carbonylé, avec les cétones  $R_F-CO-R$  pour donner les carbinols propargyliques correspondants (schéma 3).

La réaction de l'organozincique sur ces mêmes cétones, initiée par irradiation par les ultra-sons, constitue une amélioration indéniable, dans la mesure où elle s'effectue à température ambiante et qu'elle nécessite des temps de réaction très courts (schéma 3).

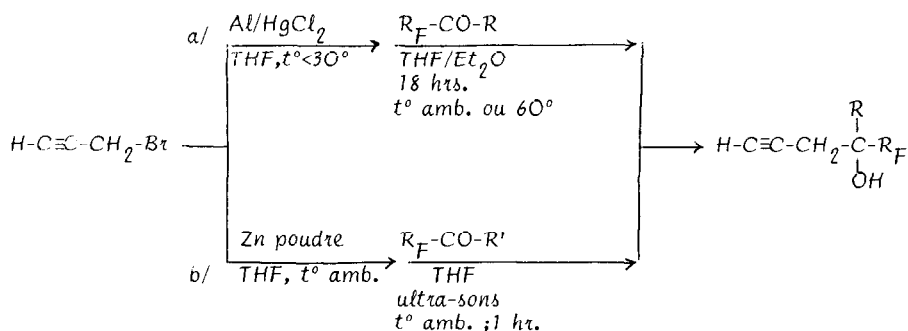


Schéma 3

Les principales caractéristiques spectrales de ces alcools propargyliques polyfluorés sont indiquées dans le tableau II.

### Remarque

a/ Malgré l'intérêt évident de la voie faisant intervenir l'activation par irradiation ultrasonique de l'organozincique intermédiaire (voie b), les rendements en produit isolé restent toujours sensiblement identiques à ceux obtenus à partir du complexe aluminique (tableau II) ; un temps de réaction prolongé ou une élévation de température ne permet pas d'augmenter ces rendements de façon appréciable. Si cette réaction est effectuée en l'absence d'ultra-sons, des rendements très faibles (inférieurs à 10%) en alcool propargylique sont obtenus dans des conditions identiques.

Par ailleurs, cette technique conduit, dans tous les cas étudiés, à la présence d'impuretés alléniques ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  : 1950-1960  $\text{cm}^{-1}$  [35] , en faibles quantités. Par contre, aucune trace de ces impuretés n'est détectée dans les produits obtenus à partir du complexe aluminique, ce qui confirme les résultats précédents [7.8.25]

**La méthode ou complexe aluminique constitue donc la voie la plus sûre dans la synthèse d'alcools propargyliques.**

TABLEAU II

Carbinols propargyliques F-alkylés  $\begin{array}{c} R_F \\ | \\ H-C \equiv C-CH_2-C-R \\ | \\ OH \end{array}$

	$R_F$	R	$Eb_{mmHg}$	Rendement		Principales caractéristiques spectrales			
				voie a -----	voie b -----	RMN $^{19}F$ $\delta_{CF_2}$ ppm	RMN $^1H$		IR* $\nu_{C \equiv C}$ nm
							$\delta_H$ ppm	$\delta_{CH_2}$ ppm	
11 $\sim$	$C_6F_{13}$	$CH_3$	$35_{0,5}$	57	60	119,1	2,00	2,55	2120 3310
12 $\sim$	$C_8F_{17}$	$C_2H_5$	$42_{0,5}$	64	67	120,8	1,99	2,61	2120 3310
13 $\sim$	$C_6F_{13}-CH_2$	$CH_3$	$45_{0,5}$	74	66	111,8	2,00	2,43	2130 3320
14 $\sim$	$C_5F_{11}-CF=CH$	$CH_3$	$41_{20}$	45	45	118,1	2,03	2,60	2120 3310
15 $\sim$	$CF_3$	$C_6H_5$	$50_{0,5}$	75	90	-	1,90	3,05	2120 3320
16 $\sim$	$CF_2H$	$CF_2H$	$53_{20}$	70	65	-	2,17	2,67	2120 3305

\* IR,  $\nu_{OH}$  libre à 3600 nm pour tous les alcools obtenus.



b/ En spectroscopie infra-rouge, les bandes d'adsorption  $\nu_{C\equiv C}$  à 2120 nm ont une intensité très forte, alors que les bandes à 3320 nm, correspondant à la liaison  $\equiv C-H$ , sont très intenses. Une telle particularité est caractéristique des acétyléniques vrais [36] et des alcools acétyléniques de même type.

La structure propargylique de ces carbinols est parfaitement confirmée par la RMN du proton, au niveau des signaux du proton acétylénique (triplet à  $\delta \approx 2$  ppm) et des protons méthyléniques (doublet à  $\delta$  situé entre 2,40 et 3,05 ppm),  $J_{HH} = 3$  Hz.

La spectrométrie de masse confirme également les structures avancées; on notera en particulier une fragmentation caractéristique en  $\alpha$  du méthylène, et conduisant au pic résultant de l'élimination du groupement propargyle  $H-C\equiv C-CH_2$ , pic présent dans tous les spectres obtenus.

c/ Les alcools obtenus se présentent tous sous forme de liquides visqueux incolores, stables en milieu acide à température ordinaire, mais qui se réarrangent ou se décomposent en milieu acide concentré à température élevée [37].

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN ont été obtenus sur un appareil VARIAN EM 360 (proton à 60 MHz, fluor à 56,4 MHz) ou VARIAN EM 390 (proton à 90 MHz, fluor à 84,7 MHz); les déplacements chimiques sont donnés positivement en ppm (proton vers les champs forts, fluor vers les champs faibles) à partir des références TMS et  $CFCl_3$  respectivement ; les constantes de couplage sont données en Hz.

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectromètre Perkin Elmer 1420 (liquide pur, ou en solvant  $CCl_4$ ) ; pour tous les composés obtenus,  $\nu_{C-F} = 1100-1200\text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_{C-H} = 2800-3100\text{ cm}^{-1}$ .

Les spectres de masse ont été obtenus au moyen d'un appareil JEOL JMS D100 (courant d'ionisation 100A, énergie d'ionisation 70 eV) ; les fragments caractéristiques des chaînes perfluoroalkylées ( $C_nF_{2n+1}$ ), ( $C_nF_{2n-1}$ ), ( $C_nF_{2n}$ ) [38] sont présents dans tous les spectres.

La pureté des produits est vérifiée par chromatographie en phase vapeur à l'aide d'un appareil Girdel 3000 à ionisation de flamme équipée d'une colonne OV 210 (trifluoropropylsilicone), de longueur 10 pieds, de diamètre 1/8 de pouce.

### (F-hexyl)-I alcynyl-I carbinols (Tableau I)

Les alcools 1,2,3 et 4 ont été obtenus par voie électrochimique (méthode A), dont le processus expérimental a déjà été décrit [ 6] . Les homologues 5 à 10, de même que 3 et 4 à titre de comparaison, ont été préparés à partir du (F-octynyl) lithium  $C_6F_{13}-C\equiv C-Li$  selon le processus général suivant (schéma 2) :

Dans un ballon tricol équipé d'une agitation, d'une ampoule à brome à compensation et d'un thermomètre, maintenu sous atmosphère d'azote et placé dans un bain réfrigérant à  $-45^\circ$ , on ajoute goutte à goutte, à une solution de 0,01 mole (3,44g) d'alcyne  $C_6F_{13}-C\equiv C-H$  dans 15 ml d'éther anhydre, 4,8 ml d'une solution 2,6 M de butyllithium dans l'hexane (soit 0,012 mole). L'addition est effectuée de telle façon que la température du milieu réactionnel ne dépasse pas  $-40^\circ$ , et l'agitation est poursuivie à cette température pendant deux heures. On ajoute alors 0,01 mole de cétone  $R-CO-R'$  en solution dans 10 ml d'éther anhydre ; la solution est maintenue à  $-40^\circ$  pendant 3 heures, puis portée à température ambiante. Après agitation pendant environ 15 heures, le milieu est hydrolysé par une solution aqueuse de HCl à 10%, puis extrait dans les conditions usuelles ( $Et_2O$ ,  $H_2O$ ).

Après séchage de la phase organique sur  $SO_4Na_2$  et évaporation du solvant, le produit est distillé sous pression réduite.

Le tableau I donne les caractéristiques essentielles des différents alcools obtenus, ainsi que leurs points d'ébullition et les rendements.

Les caractéristiques en RMN du  $^1H$  sont rassemblées dans le tableau III.

### Carbinols propargyliques (Tableau II)

#### Voie a : Complexe aluminique.

Dans un ballon tricol de 100 ml, muni d'une agitation, d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome à compensation et d'un thermomètre, on introduit, sous atmosphère d'azote, 810 mg (0,03 atome-g) d'aluminium (soit à partir de feuille d'aluminium sous forme de microboules, soit en poudre) dans 5 ml de tétrahydrofurane anhydre. On ajoute une faible quantité de chlorure mercurique, puis 3,57 g (0,03 mole) de bromure de propargyle.

Après agitation pendant deux heures (avec éventuellement refroidissement) on ajoute, goutte à goutte, une solution de 0,02 mole de cétone polyfluorée dans 20 ml d'éther anhydre. Le milieu réactionnel est ensuite agité pendant 10 heures à température ambiante ou à reflux de l'éther. Après refroidissement, il est versé sur de l'eau glacée, puis extrait dans les conditions usuelles ( $Et_2O$ ,  $H_2O$ ).

Après séchage de la phase organique sur  $SO_4Na_2$  et évaporation du solvant, le produit est distillé sous pression réduite.

TABLEAU III

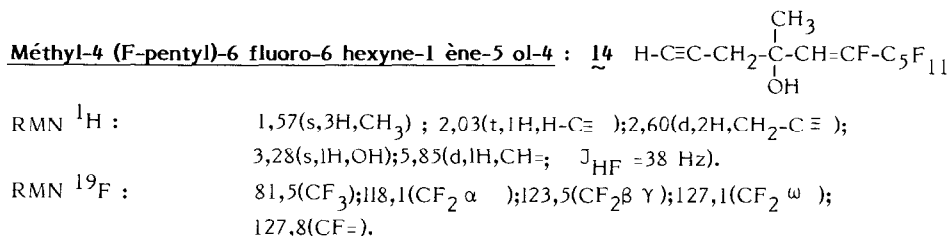
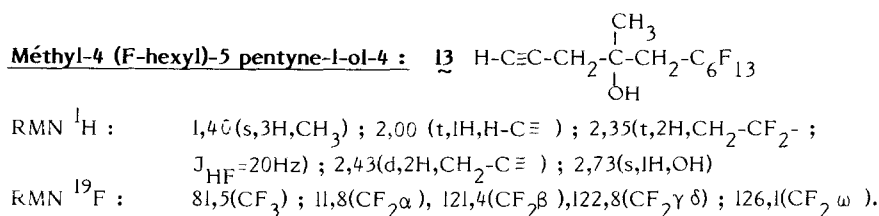
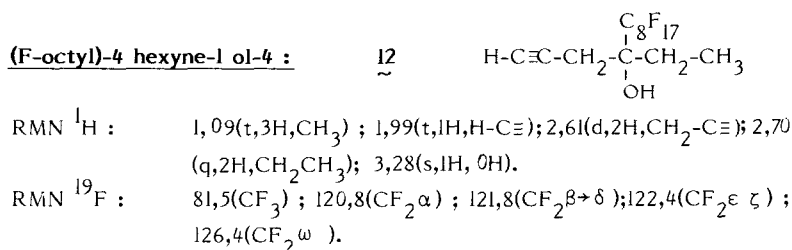
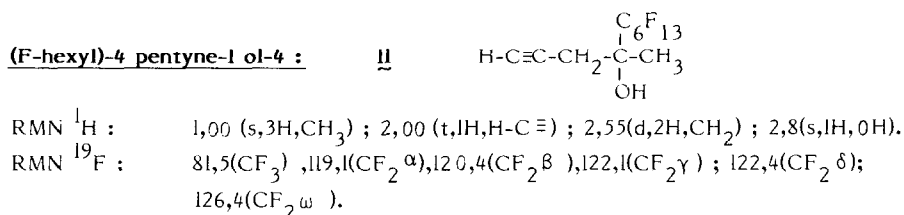
Caractéristiques RMN  $^1\text{H}$  des (F-hexynyl)-1 alcynyl-1 carbinols  $\text{C}_6\text{F}_{13}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OH})(\text{R})(\text{R}')$

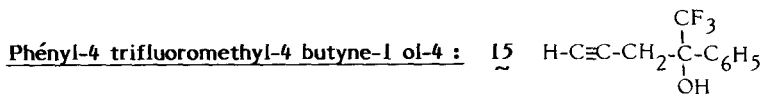
Composé	R	R'	$\delta_{\text{ppm}}$	nature du signal, intégration
1 ~	H	H	4,10(s,1H,OH);4,45(t,2H,CH <sub>2</sub> ).	
2 ~	H	CH <sub>3</sub>	1,56(t,3H,CH <sub>3</sub> );3,60(s,1H,OH);4,62(m,1H,H)	
3 ~	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1,63(s,6H,CH <sub>3</sub> );4,52(s,1H,OH)	
4 ~	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1,08(t,3H,CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> );1,56(s,3H,CH <sub>3</sub> );1,68(q,2H,CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> );2,50(s,1H,OH).	
5 ~	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1,10(t,3H,CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> );1,72(q,2H,CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> );2,60(s,1H,OH);2,90(s,2H,CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> );7,30(m,5H,C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ).	
6 ~	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1,22(t,3H,CH <sub>3</sub> );2,05(q,2H,CH <sub>2</sub> );3,27(s,1H,OH).	
7 ~	CH=CF-C <sub>5</sub> F <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	1,82(s,3H,CH <sub>3</sub> );3,50(s,1H,OH);5,84(d,1H,CH ; J <sub>HF</sub> =32Hz).	
8 ~	CF <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3,82(s,1H,OH);7,40(m,5H,C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ).	
9 ~	cyclohexyl		1,55(m,1OH,cyclohexyl) ; 2,40(s,1H,OH).	
10 ~	tBu-cyclohexyl		0,88(s,9H,tBu) ; 1,68(m,1OH,cyclohexyl) ; 3,10(s,1H,OH).	

Voie b : Irradiation ultrasonique de l'organozincique :

Dans un ballon de 50 ml muni d'un réfrigérant, on ajoute, sans précautions particulières, 980 mg (0,015 atome-g) de zinc en poudre à une solution de 1,48 g (0,0125 mole) de bromure de propargyle et de 0,01 mole de cétone polyfluorée dans 10 ml de tétrahydrofurane. Le ballon est immergé dans une cuve à ultrasons (30 W, 50 KHz) et soumis à une irradiation ultrasonique pendant 1 heure. Le milieu réactionnel est ensuite versé sur de l'eau glacée, agité pendant 30 minutes puis extrait dans les conditions usuelles. Le produit est isolé comme ci-dessus.

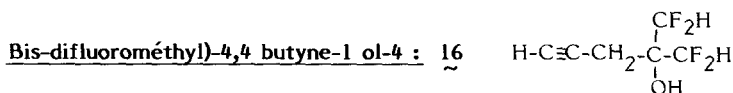
Le tableau II rassemble les caractéristiques essentielles de ces alcools propargyliques, dont nous précisons ci-dessous les données spectrales en RMN  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$ .





RMN  $^1\text{H}$  : 1,90(t, 1H, H-C $\equiv$ ); 3,05(d, 2H, CH $_2$ -C $\equiv$ ); 3,35(s, 1H, OH);  
7,40(m, 5H, C $_6$ H $_5$ ).

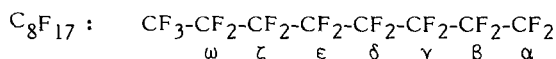
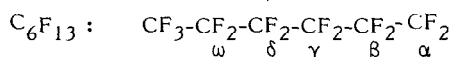
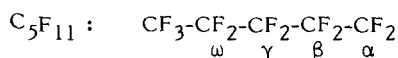
RMN  $^{19}\text{F}$  : 81,0(CF $_3$ ).



RMN  $^1\text{H}$  : 2,17(t, 1H, H-C $\equiv$ ); 2,68(d, 2H, CH $_2$ -C $\equiv$ ); 3,89(s, 1H, OH);  
6,00(t complexe, 2H, CF $_2$ H;  $J_{\text{HF}}=58$  Hz).

RMN  $^{19}\text{F}$  : 135,5(CF $_2$ , d;  $J_{\text{FH}}=60$  Hz).

L'attribution des signaux des groupements difluorométhylènes des chaînes R $_F$  est effectuée selon :



## BIBLIOGRAPHIE

- 1 P. MOREAU, R. ALBADRI, N. REDWANE et A. COMMEYRAS, J. Fluorine Chem., **15**, (1980), 103.
- 2 N. REDWANE, P. MOREAU et A. COMMEYRAS, J. Fluorine Chem., **20**, (1982), 699.
- 3 P. MOREAU, N. REDWANE et A. COMMEYRAS, Bull. Soc. chim. France, II 3-4, (1984), 117.
- 4 P. MOREAU, R. ALBADRI et A. COMMEYRAS, Nouv. J. Chimie, **1**, (1977), 497.
- 5 R. ALBADRI, P. MOREAU et A. COMMEYRAS, Nouv. J. Chimie, **6**, (1982), 581.
- 6 P. CALAS, P. MOREAU et A. COMMEYRAS, J. Chem. Soc., Chem. Comm., (1982), 433.
- 7 P. LAUGER, M. PROST et R. CHARLIER, Helv. Chim. Acta., **42**, (1959), 2379 ; 2394.
- 8 H. GUTMANN, D. ISLER, G. RYSER, P. ZELLER et B. PELLMONT, Helv. Chim. Acta, **42**, (1959), 719.
- 9 S. MARGOLIN, P. PERKMAN, F.J. VILLANI et T.H. MAGOVECK, Science, **114**, (1951), 384.
- 10 D. PAPA, F.J. VILLANI et H.F. GINSBERG, J. Am. Chem. Soc., **76**, (1954), 4446.
- 11 R. FILLER et Y. KOBAYASHI, Biomedical Aspects of Fluorine Chemistry, Kodansha Scientific Books, (1982).
- 12 R.E. BANKS, Organofluorine Chemicals and Their Industrial Applications, Ellis Horwood Limited, (1979), p.123, p.154.

- 13 F.G. DRAKESMITH, O.J. STEWART et P. TARRANT, *J. Org. Chem.*, 33, (1968), 280.
- 14 A.L. HENNE et M. NAGER, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, (1952), 760.
- 15 W.R. CULLEN et W.R. LEEDER, *Inorg. Chem.*, 5, (1966), 1004.
- 16 W.R. CULLEN et M.C. WALDMAN, *J. Fluorine Chem.*, 1, (1971/1972), 41.
- 17 G. SANTINI, M. LEBLANC et J.G. RIESS, *J. Organomet. Chem.*, 102, (1975), C21.
- 18 J. FROISSARD, J. GREINER, R. PASTOR et A. CAMBON, *J. Fluorine Chem.*, 17, (1981), 249.
- 19 A. CHAUVIN, J. GREINER, R. PASTOR et A. CAMBON, *J. Fluorine Chem.*, 25, (1984), 259.
- 20 P. MOREAU, N. NAJI et A. COMMEYRAS, 7th Winter Fluorine Conference, Orlando, Floride, 1985.
- 21 D. CANTACUZENE, C. WAKSELMAN et R. DORME, *J. Chem. Soc., Perkin Trans I*, (1977), 1635.
- 22 H. MOLINES, M. TORDEUX et C. WAKSELMAN, *Bull. Soc. Chim., France*, II, 11-12, (1982), 367.
- 23 C. PREVOST, M. GAUDEMAR, L. MIGINIAC, F. BARDONE-GAUDEMAR et M. ANDRAC, *Bull. Soc. Chim. France*, (1959), 679.
- 24 H.J. KABBE, E. TRUSCHEIT et K. EITER, *Annalen*, 684, (1965), 14.
- 25 D.F. SCHNEIDER et B.C.L. WEEDON, *J. Chem. Soc.*, C, (1967), 1686.
- 26 C. PREVOST et M. GAUDEMAR, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 239, (1954), 282.
- 27 H.B. HENBEST, E.R.H. JONES et I.M.S. WALLS, *J. Chem. Soc.*, (1949), 2696.
- 28 L.E. FRIEDRICH, N. DEVERA et M. HAMILTON, *Synth. Comm.*, 10, (1980), 637.
- 29 L.I. SMITH et J.S. SWENSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, (1957), 2962.
- 30 L. CROMBIE et A.G. JACKLIN, *J. Chem. Soc.*, (1955), 1740.
- 31 J.L. LUCHE et J.C. DAMIANO, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, (1980), 7927.
- 32 T. KITAZUME et N. ISHIKAWA, *Chem. Lett.*, (1981), 1679 ; *idem*, (1982), 137 ; 1453.
- 33 N. ISHIKAWA, M.G. KOH, T. KITAZUME et S.K. CHOI, *J. Fluorine Chem.*, 24, (1984), 419.
- 34 A. SOLLADIE-CAVALLO, D. FARKHANI, S. FRITZ, T. LASRAK et J. SUFFERT, *Tetrahedron Lett.*, 25, (37), (1984), 4117.
- 35 J.H. WOTIZ et D.E. MANCUSO, *J. Org. Chem.*, 22, (1957), 207.
- 36 R.A. NYQUIST et W.J. POTTS, *Spectrochim. Acta.*, 16, (1960), 419.
- 37 P. MOREAU et N. NAJI, Travaux non publiés.
- 38 R.J. MAJER, *Adv. Fluorine Chem.*, 2, (1961), 55.