

## Réactivité des 1-*F*-alkyl-2-fluoroéthyl *p*-toluènesulphonates en milieu basique

A. Hedhli, M. M. Chaabouni et A. Baklouti\*

*Laboratoire de Chimie Organique Structurale, Faculté des Sciences de Tunis,  
Campus Universitaire, 1060 Tunis (Tunisie)*

(Reçu le 31 juillet 1991; accepté le 30 octobre 1991)

### Abstract

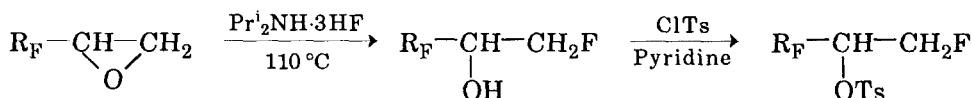
The simple 2-fluorotosylates eliminate *p*-toluenesulphonic acid (HOTs) in basic media, the tosyl group being substituted by the action of a nucleophile. In contrast the *F*-alkylated homologous  $R_F-CHOTs-CH_2F$  undergo elimination of HF in the presence of a donor reagent leading to the 1-*F*-alkylvinyl *p*-toluènesulphonates  $R_F-COTs=CH_2$ . Depending on the reaction conditions and the nature of the base, these vinyl tosylates can react further to give other *F*-alkylated products (*F*-alkylmethylketones, 1-hydryl *F*-alkanes, 1-*F*-alkyl ethanols and *F*-alkylmethylhydrazones).

### Résumé

Contrairement au cas des 2-fluorotosylates simples qui donnent une réaction d'élimination de HOTs par action d'une base et une réaction de substitution nucléophile du groupement tosyle par action d'un nucléophile, les homologues *F*-alkylés de structure  $R_F-CHOTs-CH_2F$  subissent une déshydrofluoruration préalable, en présence d'une base ou d'un nucléophile, pour fournir les 1-*F*-alkylvinyl *p*-toluènesulphonates  $R_F-COTs=CH_2$ . Selon les conditions opératoires et la nature de la base utilisée ces tosylates éthyéniques peuvent évoluer pour donner d'autres produits *F*-alkylés (*F*-alkylmethylcétones, 1-hydryl *F*-alcanes, 1-*F*-alkyl éthanols et *F*-alkylmethylhydrazones).

### Introduction

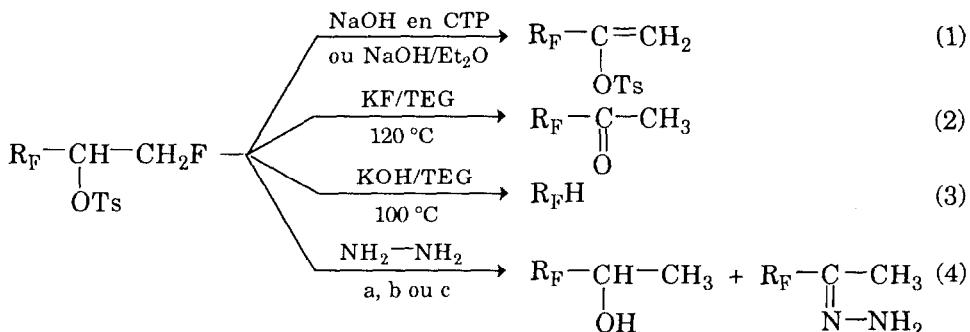
L'ouverture des *F*-alkyl oxiranes [1], pratiquement inertes en milieu acide [2], a été réalisée par l'action du fluorhydrate de diisopropylamine triacide  $Pr_2NH \cdot 3HF$  [3]. Cette ouverture, rendue possible grâce au double caractère acide et nucléophile du fluorhydrate de diisopropylamine, permet d'accéder aux fluorhydrines à fonction alcool secondaire. L'action du chlorure de *p*-toluènesulphonyle dans la pyridine sur ces fluorhydrines fournit les fluorotosylates homologues.



$R_F = C_4F_9, C_6F_{13}$  et  $C_8F_{17}$ .

\*Auteur pour correspondance.

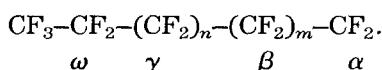
Il a été constaté dans de précédents travaux [4-9] que l'atome de fluor est conservé quand on fait réagir sur les 2-fluorotosylates hydrocarbonés une base ou un nucléophile. Nous avons voulu étudier dans le présent travail le comportement des 1-*F*-alkyl-2-fluoroéthyl *p*-toluènesulphonates vis-à-vis d'une base ou d'un nucléophile à caractère basique. Les résultats obtenus sont donnés dans les schémas réactionnels suivants:



a =  $\text{N}_2\text{H}_4/\text{H}_2\text{O}$ ; b =  $\text{N}_2\text{H}_4$  anhydride; c =  $\text{N}_2\text{H}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{pentane}/\text{aliquat } 336$ .  
 CTP = catalyse bar transfer de phase; TEG = triéthylèneglycol.

## Partie expérimentale

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  ont été réalisés sur un appareil JEOL C-HL60 (60 MHz) avec le TMS comme référence interne et les spectres RMN  $^{19}\text{F}$  sur le même appareil (56.4 MHz) avec  $\text{CFCl}_3$  comme référence interne. L'attribution des signaux des groupements difluorométhylènes des chaînes  $\text{R}_F$  est effectuée selon:



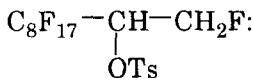
Les spectres de masse ont été obtenus au moyen d'un appareil Nermag R 10-10C. Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer 681.

Les *F*-alkyl oxiranes ( $\text{R}_F=\text{C}_4\text{F}_9$ ,  $\text{C}_6\text{F}_{13}$  ou  $\text{C}_8\text{F}_{17}$ ) sont obtenus à partir des *F*-alkyl éthylènes [1]. Les 1-*F*-alkyl-2-fluoroéthanols et le 1-trichlorométhyl-2-fluoroéthanol sont obtenus par action du fluorhydrate de diisopropylamine triacide sur les époxydes correspondants [3].

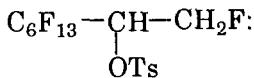
### Préparation des tosylates

At une solution de 20 mmol de chlorure de *p*-toluènesulfonyle dans 10 ml de pyridine est ajoutée à  $0^\circ\text{C}$  et goutte à goutte une solution de 16 mmol d'alcool dans 5 ml d'éther. Après addition, l'agitation est maintenue à  $0^\circ\text{C}$  pendant 1 h puis à température ordinaire pendant 24 h. Le mélange réactionnel est dilué à l'eau et extrait à l'éther. La phase éthérée est lavée avec une

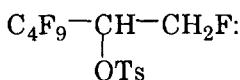
avec une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (2 N) jusqu'à pH acide puis avec une solution de bicarbonate de sodium à 5% et enfin à l'eau. La phase éthérée est séchée sur  $\text{MgSO}_4$ . Après évaporation de l'éther le produit est recristallisé dans le méthanol.



$F=79$  °C. Rdt.=85%. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 2.45 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ); 4.77 (2H, dm,  $J=46.5$  Hz,  $\text{CH}_2\text{F}$ ); 5.33 (1H, m, CHOTs); 7.60 (4H, AB, arom.). RMN  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CFCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): -81.8 (3F,  $\text{CF}_3$ ); -119.7 (2F,  $\text{CF}_2$   $\alpha$ ); -122.0 (10F,  $(\text{CF}_2)_5$   $\beta$ ); -126.6 (2F,  $\text{CF}_2$   $\omega$ ); -232.9 (1F,  $\text{CH}_2\text{F}$ ).



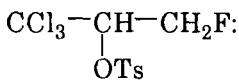
$F=55$  °C. Rdt.=90%. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 2.50 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ); 4.84 (2H, dm,  $J=46.5$  Hz,  $\text{CH}_2\text{F}$ ); 5.36 (1H, m, CHOTs); 7.70 (4H, AB, arom.). RMN  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CFCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): -81.5 (3F,  $\text{CF}_3$ ); -119.5 (2F,  $\text{CF}_2$   $\alpha$ ); -122.3 (4F,  $(\text{CF}_2)_2$   $\beta$ ); -123.3 (2F,  $\text{CF}_2$   $\gamma$ ); -126.8 (2F,  $\text{CF}_2$   $\omega$ ); -232.5 (1F,  $\text{CH}_2\text{F}$ ).



$F=50$  °C. Rdt.=75%. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 2.50 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ); 4.79 (2H, dm,  $J=46.5$  Hz,  $\text{CH}_2\text{F}$ ); 5.33 (1H, m, CHOTs); 7.68 (4H, AB, arom.). RMN  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CFCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): -81.5 (3F,  $\text{CF}_3$ ); -120.3 (2F,  $\text{CF}_2$   $\alpha$ ); -124.1 (2F,  $\text{CF}_2$   $\beta$ ); -127.8 (2F,  $\text{CF}_2$   $\omega$ ); -232.4 (1F,  $\text{CH}_2\text{F}$ ).



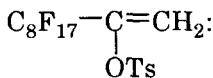
$F=83$  °C. Rdt.=69%. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 2.50 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ); 4.50 (3H, m,  $\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{OTs}$ ); 7.70 (4H, AB, arom.).



$F=94$  °C. Rdt.=77%. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 2.49 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ); 4.50 (1H, m, CHOTs); 5.28 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{F}$ ); 7.70 (4H, AB, arom.). RMN  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): -227.6 (1F, dt,  $J=14.1$  Hz,  $J=45.1$  Hz,  $\text{CH}_2\text{F}$ ).

#### Réaction des tosylates avec $\text{NaOH}$ dans l'éther

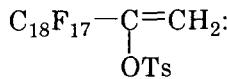
A une solution de 3.18 g (5 mmol) de  $\text{C}_8\text{F}_{17}-\text{CHOTs}-\text{CH}_2\text{F}$  dans 30 ml d'éther on ajoute 1 g (25 mmol) de  $\text{NaOH}$  en poudre. Le mélange est agité sous reflux pendant 6 h. Après filtration la phase éthérée est lavée à l'eau puis séchée sur  $\text{MgSO}_4$  et enfin concentrée. Le 1-F-octylvinyl *p*-toluènesulphonate obtenu est recristallisé dans le méthanol.



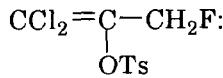
$F = 56^\circ\text{C}$ . Rdt. = 70%. IR ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1660$ ;  $\nu_{\text{C}=\text{C}}(\text{arom.}) = 1600$ . RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 2.45 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ); 5.75 (2H, AB,  $J = 4.3$  Hz,  $\text{CH}_2=$ ); 7.60 (4H, AB, arom.). RMN  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CFCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): -81.7 (3F,  $\text{CF}_3$ ); -116.6 (2F,  $\text{CF}_2 \alpha$ ); -122.2 (8F,  $(\text{CF}_2)_4 \beta$ ); -123.5 (2F,  $\text{CF}_2 \gamma$ ), -126.9 (2F,  $\text{CF}_2 \omega$ ).

#### Réaction des tosylates avec $\text{NaOH}$ en catalyse par transfert de phase

Dans un Erlenmeyer on place une solution de soude à 50% formée de 5 g de  $\text{NaOH}$  dans 5 ml d'eau,  $5 \times 10^{-4}$  mol de  $\text{Bu}_4\text{NHSO}_4$  et 5 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . A température ambiante on ajoute goutte à goutte 5 mmol de tosylate dissous dans 15 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Après 3 h d'agitation, le mélange est dilué avec de l'éther, lavé à l'eau et séché sur  $\text{MgSO}_4$ .



Rdt. = 60%.



produit huileux. Rdt. = 83%. IR ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1625$ ;  $\nu_{\text{C}=\text{C}}(\text{arom.}) = 1600$ . RMN  $^1\text{H}(\text{CCl}_4$ ,  $\delta$  ppm): 2.51 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ); 5.17 (2H, d,  $J = 47.7$  Hz,  $\text{CH}_2\text{F}$ ); 7.65 (4H, AB, arom.). RMN  $^{19}\text{F}(\text{CCl}_4$ ,  $\delta$  ppm): -217.5 (1F, t,  $J = 47.7$  Hz,  $\text{CH}_2\text{F}$ ).

#### Réaction des tosylates avec $\text{KF}$ dans le triéthylène glycol

10 ml de TEG, 5 mmol de tosylate  $F$ -alkylé et 25 mmol de KF sont placés dans un Erlenmeyer de 50 ml muni d'un dispositif de distillation sous vide et soumis à une agitation magnétique. Le mélange réactionnel est porté à  $120^\circ\text{C}$  sous un vide partiel qui varie selon que la chaîne  $F$ -alkyle contient 4, 6 ou 8 atomes de carbone. La réaction est instantanée et les  $F$ -alkyl-méthylcétones distillent au fur et à mesure de leur formation.

$\text{R}_F-\overset{\underset{\text{O}}{  }}{\text{C}}-\text{CH}_3$	Pression réduite (mmHg)	Rdt. (%)	Eb. ( $^\circ\text{C}/\text{mmHg}$ )	$\nu_{\text{C}-\text{O}}(\text{CCl}_4)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\delta_{\text{CH}_3}(\text{CCl}_4)$ (ppm)
$\text{R}_F=\text{C}_8\text{F}_{17}$ [10]	25	95	70/25	1765	2.42
$\text{R}_F=\text{C}_6\text{F}_{13}$ [10]	200	95	66/70	1765	2.42
$\text{R}_F=\text{C}_4\text{F}_9$ [10]	300	90	69/760	1765	2.42

#### Réaction des tosylates ave KOH dans le triéthylène glycol

Le mode opératoire reste le même que précédemment; seul KF est remplacé par KOH et la température est portée à  $100^\circ\text{C}$ .

$R_FH$	Pression réduite (mmHg)	Rdt. (%)	Eb. ( $^{\circ}C/mmHg$ )	$\delta_H(CCl_4)$ (ppm)	$\delta_{CF_{2\alpha}}(CFCl_3)$ (ppm)	$^2J_{FH}$ (Hz)	$^3J_{FH}$ (Hz)
$C_8F_{17}H$	100	85	110/760	6.06	-141.3	51.7	5.0
$C_6F_{13}H$	300	80	71/760	6.07	-140.8	51.7	4.9

### Réaction des tosylates avec l'hydrazine

#### Réaction (4a)

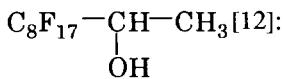
Dans un Erlenmeyer rodé, muni d'un réfrigérant et équipé d'un piège refroidi à  $-20^{\circ}C$ , on introduit sous atmosphère d'azote, 10 mmol de tosylate et 15 ml d'hydrate d'hydrazine. Le mélange est vigoureusement agité à  $60^{\circ}C$  ( $R_F = C_4F_9$ ,  $C_6F_{13}$ ) ou  $70^{\circ}C$  ( $R_F = C_8F_{17}$ ) pendant 24 h. Après refroidissement le mélange réactionnel est saturé avec NaCl. On effectue ensuite plusieurs extractions à l'éther. La phase organique est séchée sur  $MgSO_4$ . Après évaporation du solvant, le résidu est distillé sous pression réduite.

#### Réaction (4b)

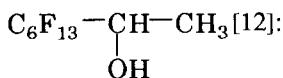
Le mode opératoire reste le même que précédemment; seul l'hydrate d'hydrazine est remplacé par 5 ml d'hydrazine anhydre.

#### Réaction (4c)

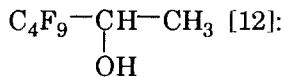
Dans un Erlenmeyer de 50 ml on introduit 2 mmol de tosylate, 1 ml d'hydrate d'hydrazine, 10 ml de pentane et 80 mg d'Aliquat 336 (10%). Le mélange est vigoureusement agité à reflux durant 24 h. Le traitement reste le même que précédemment.



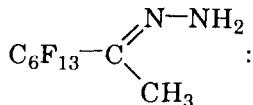
Eb./0.2 =  $42^{\circ}C$ . IR ( $CHCl_3$ ,  $cm^{-1}$ ):  $\nu_{OH} = 3440$ . RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$  ppm): 1.44 (3H, d,  $CH_3$ ); 2.60 (1H, s, OH); 4.33 (1H, m, CH). RMN  $^{19}F$  ( $CFCl_3$ ,  $\delta$  ppm): -81.5 (3F,  $CF_3$ ); -125.6 (2F, AB,  $J = 284.0$  Hz,  $CF_2 \alpha$ ); -122.5 (8F,  $(CF_2)_4 \beta$ ); -123.3 (2F,  $CF_2 \gamma$ ); -126.7 (2F,  $CF_2 \omega$ ). Masse  $m/z$  (intensité): 449 (1,  $M^+ - CH_3$ ); 169 (2,  $C_3F_7^+$ ); 119 (7,  $C_2F_5^+$ ); 69 (19,  $CF_3^+$ ); 45 (100,  $C_2H_5O^+$ ).



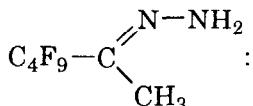
Eb./15 =  $64^{\circ}C$ . IR ( $CHCl_3$ ,  $cm^{-1}$ ):  $\nu_{OH} = 3440$ . RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$  ppm): 1.47 (3H, d,  $CH_3$ ); 2.73 (1H, s, OH); 4.33 (1H, m, CH). RMN  $^{19}F$  ( $CFCl_3$ ,  $\delta$  ppm): -81.6 (3F,  $CF_3$ ); -125.6 (2F, AB,  $J = 280.7$  Hz,  $CF_2 \alpha$ ); -122.5 (4F,  $(CF_2)_2 \beta$ ); -123.4 (2F,  $CF_2 \gamma$ ); -126.8 (2F,  $CF_2 \omega$ ). Masse  $m/z$  (intensité): 339 (1,  $M^+ - CH_3$ ); 169 (1,  $C_3F_7^+$ ); 119 (3,  $C_2F_5^+$ ); 69 (7,  $CF_3^+$ ); 45 (100,  $C_2H_5O^+$ ).



Eb./15 = 50 °C. IR (CHCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>): ν<sub>OH</sub> = 3430. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 1.43 (3H, d, CH<sub>3</sub>); 2.77 (1H, s, OH); 4.30 (1H, m, CH). RMN <sup>19</sup>F (CFCl<sub>3</sub>, δ ppm): -81.6 (3F, CF<sub>3</sub>); -125.8 (2F, AB, J = 280.7 Hz, CF<sub>2</sub> α); -123.3 (2F, CF<sub>2</sub> β); -127.0 (2F, CF<sub>2</sub> ω). Masse m/z (intensité): 249 (5, M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>); 169 (11, C<sub>3</sub>F<sub>7</sub><sup>+</sup>); 119 (5, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub><sup>+</sup>); 69 (38, CF<sub>3</sub><sup>+</sup>); 45 (100, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sup>+</sup>).



Eb./40 = 58 °C: IR (CHCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>): ν<sub>NH<sub>2</sub></sub> = 3380; ν<sub>C=N</sub> = 1650. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 1.89 (3H, s, CH<sub>3</sub>); 5.82 (2H, s, NH<sub>2</sub>). RMN <sup>19</sup>F (CFCl<sub>3</sub>, δ ppm): -81.3 (3F, CF<sub>3</sub>); -122.1 (2F, CF<sub>2</sub> α); -122.7 (2F, CF<sub>2</sub> β); -123.3 (4F, (CF<sub>2</sub>) γ); -126.6 (2F, CF<sub>2</sub> ω). Masse m/z (intensité): 376 (5, M<sup>+</sup>); 169 (1, C<sub>3</sub>F<sub>7</sub><sup>+</sup>); 119 (5, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub><sup>+</sup>); 69 (13, CF<sub>3</sub><sup>+</sup>); 57 (100, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>).



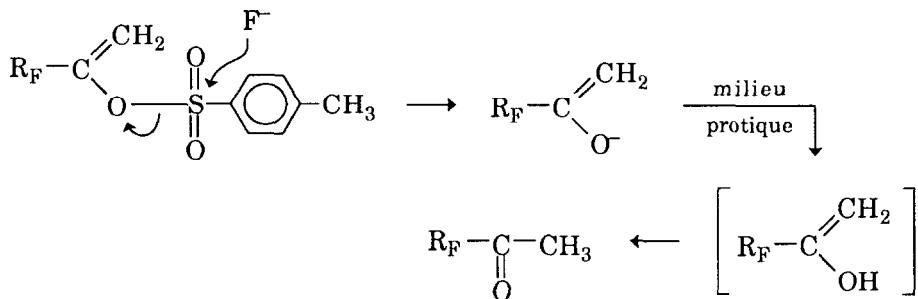
Eb./50 = 45 °C. IR (CHCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>): ν<sub>NH</sub> = 3370; ν<sub>C=N</sub> = 1640. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 1.80 (3H, s, CH<sub>3</sub>); 5.30 (2H, s, NH<sub>2</sub>). RMN <sup>19</sup>F (CFCl<sub>3</sub>, δ ppm): -81.4 (3F, CF<sub>3</sub>); -122.3 (2F, CF<sub>2</sub> α); -123.0 (2F, CF<sub>2</sub> β); -126.7 (2F, CF<sub>2</sub> ω). Masse m/z (intensité): 276 (8, M<sup>+</sup>); 57 (100, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>).

## Résultats et discussion

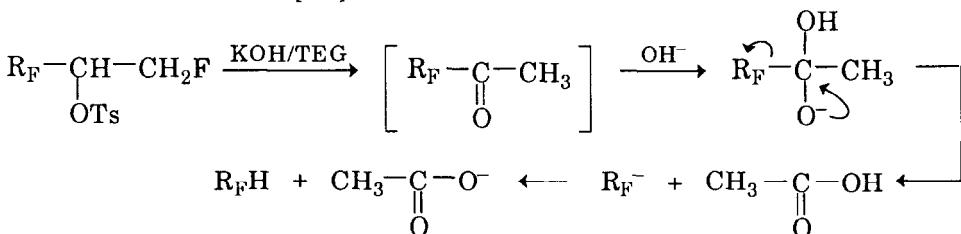
Dans la réaction (1) l'action de NaOH sur les 1-*F*-alkyl-2-fluoroéthyl *p*-toluènesulphonates dans l'éther à reflux ou en catalyse par transfert de phase [14] à température ordinaire se traduit par une élimination de HF pour donner les 1-*F*-alkylvinyl *p*-toluènesulphonates. L'élimination préférentielle de HF est due à la plus grande mobilité de l'hydrogène porté par le carbone *F*-alkylé [15, 16].

Dans la réaction (2) l'utilisation de KF comme base [17, 18] ne conduit pas aux acéténiques attendus (-HF, HOTs) mais aux *F*-alkylméthylcétones avec un très bon rendement (95%). La formation de la cétone ne peut pas être due à l'hydratation de l'alcyne intermédiaire, susceptible de se former suite à l'élimination simultanée de HF et de HOTs, pour trois raisons: (i) une double purification du solvant, pour éliminer les traces d'eau dans le TEG, ne modifie pas les résultats; (ii) comme dans le cas des alcynes hydrocarbonés l'addition de l'eau sur les *F*-alkyl acétényles n'a lieu qu'en milieu acide [10]; et (iii) pas action de KF dans le TEG, dans les mêmes conditions, sur les *F*-alkyl acétényles (C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>-C≡CH) nous avons récupéré dans son intégralité l'alcyne de départ.

Comme l'indique le schéma ci-après la formation de la cétone peut s'expliquer en admettant une attaque nucléophile de  $F^-$  sur l'atome de soufre du groupement tosylate après une élimination préalable de HF.



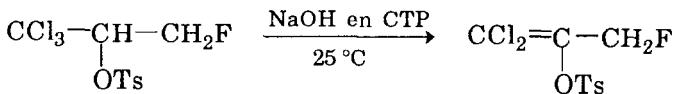
La réaction (3) relative à l'action de KOH dans le TEG conduit à la formation du 1-hydryl- $F'$ -alcane après décomposition de la  $F$ -alkylmethylcétone, formée ici comme intermédiaire, selon un mécanisme analogue à celui de la réaction haloforme [19].



Remarquons que:

1. Pour les structures du type  $R_F-CHBr-CH_2OTs$ , l'action de KF ou de KOH dans le triéthylène glycol fournit exclusivement les éthyleniques  $R_F-CBr=CH_2$  composés décrits et préparés à partir des dérivés dibromés par action de KOH and l'éthanol [11]. Ce résultat confirme le mécanisme proposé dans la réaction (2).

2. L'étude réalisée sur  $CCl_3-CHOTs-CH_2F$  montre qu'à haute température l'action de KF ou de KOH entraîne une décomposition alors que l'action de NaOH en catalyse par transfert de phase se traduit par une déchlorhydratation avec conservation de l'atome de fluor.



La réaction (4) appliquée aux 2-fluorotosylates hydrocarbonés fournit exclusivement les produits de substitution du groupement tosyle par l'hydrazine [6]. Avec les tosylates  $F$ -alkylés les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1.

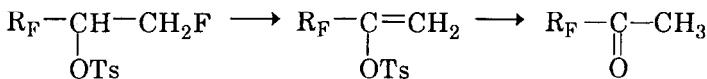
Ces résultats peuvent s'interpréter en admettant comme pour les réactions précédentes la série de transformations préalables suivante:

TABLEAU 1

Résultats obtenus par action de l'hydrazine sur  $\text{R}_F-\underset{\text{OTs}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{F}$

$\text{R}_F$	Produits obtenus	Réaction (4a)		Réaction (4b)		Réaction (4c)	
		(%)	Rdt. (%) <sup>a</sup>	(%)	Rdt. (%) <sup>a</sup>	(%)	Rdt. (%) <sup>a</sup>
$\text{C}_4\text{F}_9$	$\text{C}_4\text{F}_9-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	20		88		100	
	$\text{C}_4\text{F}_9-\text{C}=\text{N}-\text{NH}_2$	80	62	12	24	0	28
$\text{C}_6\text{F}_{13}$	$\text{C}_6\text{F}_{13}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	35		94		100	
	$\text{C}_6\text{F}_{13}-\text{C}=\text{N}-\text{NH}_2$	65	75	6	42	0	32
$\text{C}_8\text{F}_{17}$	$\text{C}_8\text{F}_{17}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	85		100		100	
	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{H}$	15	46	0	41	0	45

<sup>a</sup>Rendement global de la réaction.



La *F*-alkyl méthylcétone peut évoluer de différentes manières: (a) se réduire en alcool  $\text{R}_F-\text{CHOH}-\text{CH}_3$  [12] étant donné le caractère réducteur de l'hydrazine; (b) subir une addition nucléophile suivie d'élimination d'eau, analogue à celle observée avec les amines primaires [13], pour donner l'hydrazone correspondante; et (c) subir une réaction du type haloforme (constatée avec  $\text{R}_F=\text{C}_8\text{F}_{17}$ ) suite à l'attaque nucléophile de l'hydrazine pour donner  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{H}$ .

Notons qu'avec l'hydrazine anhydre [réaction (4b)] la proportion de l'alcool augmente notablement aux dépens de celle de l'hydrazone mais le rendement global de la réaction diminue.

En catalyse par transfert de phase [réaction (4c)], l'action de l'hydrate d'hydrazine dans le pentane à reflux sur les tosylates *F*-alkylés fournit au bout d'une heure le tosylate éthylénique  $\text{R}_F-\text{COTs}=\text{CH}_2$ . Le prolongement de la réaction pendant 24 h dans les mêmes conditions conduit exclusivement

aux alcools  $R_F-CHOH-CH_3$ . En l'absence de catalyseur de transfert de phase nous récupérons après 24 h de contact le tosylate saturé de départ.

## Références

- 1 M. M. Chaabouni, A. Baklouti, S. Szönyi et A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, **46** (1990) 307.
- 2 C. Coudures, R. Pastor, S. Szönyi et A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, **24** (1984) 105.
- 3 M. M. Chaabouni et A. Baklouti, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1989) 549.
- 4 A. Baklouti et R. El Gharbi, *J. Fluorine Chem.*, **13** (1979) 297.
- 5 A. Baklouti et M. M. Chaabouni, *J. Fluorine Chem.*, **19** (1981) 181.
- 6 A. Baklouti et A. Hedhli, *J. Fluorine Chem.*, **25** (1984) 151.
- 7 W. Ellouze, M. M. Chaabouni et A. Baklouti, *J. Fluorine Chem.*, **37** (1987) 61.
- 8 M. M. Chaabouni et A. Baklouti, *Synth. Commun.*, **19** (1989) 2683.
- 9 C. Toulgui, M. M. Chaabouni et A. Baklouti, *J. Fluorine Chem.*, **46** (1990) 385.
- 10 P. Moreau, N. Naji et A. Commeyras, *J. Fluorine Chem.*, **34** (1987) 421.
- 11 G. Santini, M. Le Blanc et J. G. Riess, *Tetrahedron*, **29** (1973) 2411.
- 12 N. Naji et P. Moreau, *J. Fluorine Chem.*, **38** (1988) 19.
- 13 N. Jaji et P. Moreau, *J. Fluorine Chem.*, **37** (1987) 289.
- 14 J. Dokx, *Synthesis*, (1973) 441.
- 15 M. M. Chaabouni et A. Baklouti, *J. Fluorine Chem.*, **47** (1990) 155.
- 16 C. Driss, M. M. Abdelkafi, M. M. Chaabouni et A. Baklouti, *Synth. Commun.*, **20** (1990) 2527.
- 17 J. H. Clark, *Chem. Rev.*, **80** (1980) 429.
- 18 G. G. Yakobson et N. E. Akhmetova, *Synthesis*, (1983) 169.
- 19 L. V. Saloutina, A. Ya. Zapevalov, M. I. Kodess, I. P. Kolenko et L. S. German, *Isv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1984) 1114.