

## Condensation du chloroforme avec des oléfines fluorées en milieu basique

Thoai Nguyen et Claude Wakselman

CERCOA-CNRS, 2 rue Henri Dunant, Thiais 94320 (France)

(Reçu le 27 février 1991; accepté le 15 Août 1991)

### Abstract

The condensation of  $\text{CHCl}_3$  with  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$  under phase-transfer catalysis leads mainly to  $\text{CF}_3\text{CFH}-\text{CF}=\text{CCl}_2$  (**1a**). In the case of  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ , a cyclopropane adduct **3b** is obtained along

with  $\text{CHClF}-\text{CF}=\text{CCl}_2$  (**1b**). The yields of adducts **1a,b** or **3b** are *ca.* 30%. As the working conditions are simple and the starting materials are readily available, the method could provide an interesting route to some perhalogeno-cyclopropanes and to short-chain hydro-halogeno alkenes.

### Introduction

Des réactions d'addition des dihalogénocarbènes sur les oléfines fluorées ont été décrites. Ces carbènes ont été générés par décomposition thermique des sels ou esters des acides polyhalogéno-acétiques, des fluorophosphoranes, des polyhalogénométhyl mercures, ou silanes [1]. Ces réactifs sont de nature élaborée; ils offrent cependant l'avantage d'éviter l'emploi d'un milieu fortement basique. En effet, la procédure classique de formation du carbène par action d'une base forte sur un haloforme s'applique difficilement dans le cas des oléfines faiblement nucléophiles, tel le tétrachloroéthylène [2]. De plus, les oléfines fluorées sont très sensibles aux attaques nucléophiles sur le carbone vinylique le plus activé [3]. Il nous est apparu que cette dernière réaction pourrait être limitée dans des conditions de transfert de phase où la condensation pourrait avoir lieu à l'interface ou dans la phase organique. Notre étude a eu pour but d'explorer ce champ encore vierge que constitue l'emploi du chloroforme pour faire des condensations avec le perfluoropropène et le chlorotrifluoroéthylène en milieu basique.

### Partie expérimentale

Les spectres  $^1\text{H}$ -RMN,  $^{13}\text{C}$ -RMN et  $^{19}\text{F}$ -RMN ont été effectués sur un appareil Varian EM 360L et Bruker AC 200e. Les déplacements chimiques

sont exprimés en ppm positivement vers les champs décroissants avec comme références le TMS ( $\delta$ ) et le  $\text{CFCl}_3$  ( $\phi$ ). Les spectres IR ont été effectués sur un appareil Perkin-Elmer 1420. Les spectres de masse ont été effectués sur un appareil AEI MS 902. Les analyses élémentaires ont été effectuées au Laboratoire Central d'Analyse du CNRS à Vernaison.

### Condensation à partir du $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$

#### Par transfert de phase

Dans un réacteur en Pyrex fermé hermétiquement on introduit une solution concentrée de potasse (6 g de KOH dans 5 ml d'eau), 0,2 g d'hydrogénosulfate de tétrabutyl-ammonium, 0,5 ml de triéthylamine, 3 ml de  $\text{CHCl}_3$ , 10 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et 3 g (20 mM) de  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ . On agite le mélange réactionnel refroidi par un bain d'eau pendant une nuit. On ouvre le réacteur sur un piège plongé dans un mélange acétone-carboglance pour recueillir le  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$  n'ayant pas réagi (0,5 g). On dilue avec 20 ml d'eau pour mieux séparer la phase organique. Celle-ci contient principalement les produits  $\text{CF}_3\text{CFH}-\text{CF}=\text{CCl}_2$  (**1a**) et  $\text{CF}_3\text{CFH}-\text{CF}_3$  [10] dans la proportion 60:40 (proportion évaluée d'après les intégrations du spectre  $^{19}\text{F}$ -RMN). On répète la réaction encore six fois. Les phases organiques sont réunies, lavées à l'eau, séchées sur du  $\text{MgSO}_4$  et distillées rapidement jusqu'à 100 °C pour éliminer les résidus lourds. Le distillat est ensuite fractionné sur une grande colonne à bande tournante Perkin-Elmer 251. La première fraction est du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Eb = 40 °C), la deuxième fraction est du  $\text{CHCl}_3$  (Eb = 60 °C). Après une petite fraction intermédiaire, on recueille le produit principal **1a** (Eb = 75 °C), 8 g (37 mM). Il reste dans le ballon 3,5 g de produit. Ce résidu contient encore 4,7 mM de **1a**, avec 8 mM de  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}-\text{CCl}_3$  (**2a**) et 2 mM de  $\text{CF}_3\text{CFH}-\text{CF}_2-\text{CCl}_3$  (**4a**). Ces quantités sont évaluées d'après un dosage par  $^{19}\text{F}$ -RMN en utilisant une quantité connue de  $\text{CFCl}_3$  comme référence. On sépare ces produits purs par une chromatographie en phase vapeur sur une colonne SE 30 chauffée à 80 °C (Aérograph Shimadzu GC 8A). Compte tenu de la quantité de  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$  récupérée, les rendements en produits condensés sont de 36% pour le produit **1a**, 7% pour le produit **2a** et 2% pour le produit **4a**.

Remarque: si on emploie 13 ml de  $\text{CHCl}_3$  à la place du mélange  $\text{CHCl}_3-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , le résultat ne change pas. On passera seulement plus de temps à séparer le  $\text{CHCl}_3$  sur la bande tournante. Si on emploie d'autres agents de transfert de phase comme le bromure de tétraéthyl-ammonium, le bromure de cétyle-triméthyl-ammonium, on obtient les mêmes produits mais les rendements sont généralement plus faibles.

$\text{CF}_3\text{CFH}-\text{CF}=\text{CCl}_2$  (**1a**):  $^1\text{H}$ -RMN:  $\delta$  (ppm): 5,3 (CHF, ddq,  $^2J_{\text{HF}}=43$ ,  $^3J_{\text{HF}}=20$  et 7 Hz).  $^{19}\text{F}$ -RMN:  $\phi$  (ppm): -76 ( $\text{CF}_3$ , m,  $^3J_{\text{HF}}=7$ ,  $^3J_{\text{HF}}=16$ ,  $^4J_{\text{FF}}=8$  Hz), -120 (=CF, ddq,  $^3J_{\text{HF}}=20$ ,  $^3J_{\text{FF}}=30$ ,  $^4J_{\text{FF}}=8$  Hz), -202 (CHF, ddq,  $^2J_{\text{HF}}=43$ ,  $^3J_{\text{FF}}=30$ ,  $^3J_{\text{FF}}=16$  Hz). IR ( $\text{CCl}_4$ ): 1690 et 1640  $\text{cm}^{-1}$ . Analyse: Calc. pour  $\text{C}_4\text{HCl}_2\text{F}_5$ : C, 22,34; H, 0,46; Cl, 33,02%. Tr.: C, 22,31; H, 0,45; Cl, 32,52%.

$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}-\text{CCl}_3$  (**2a**):  $^{19}\text{F}$ -RMN:  $\phi$  (ppm):  $-78,5$  ( $\text{CF}_3$ , dd,  $^3J_{\text{FF}}=9$ ,  $^4J_{\text{FF}}=8$  Hz),  $-106$  ( $=\text{CF}$ , dq,  $^3J_{\text{FF}}=9$ ,  $^3J_{\text{FF}}=17$  Hz),  $-127$  ( $=\text{CF}$ , dq,  $^3J_{\text{FF}}=17$ ,  $^4J_{\text{FF}}=8$  Hz). IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $1630\text{ cm}^{-1}$ . Analyse: Calc. pour  $\text{C}_4\text{Cl}_3\text{F}_5$ : C, 19,29; F, 38,15; Cl, 42,63%. Tr.: C, 19,93; F, 37,85; Cl, 42,12%.

$\text{CF}_3\text{CFH}-\text{CF}_2\text{CCl}_3$  (**4a**):  $^1\text{H}$ -RMN:  $\delta$  (ppm):  $5,5$  ( $\text{CHF}$ , dddq,  $^2J_{\text{HF}}=41$ ,  $^3J_{\text{HF}}=2,3$ ,  $16$  et  $6$  Hz).  $^{19}\text{F}$ -RMN:  $\phi$  (ppm):  $-73$  ( $\text{CF}_3$ , m),  $-108$  ( $\text{CF}$ , ddq,  $^2J_{\text{FF}}=265$ ,  $^3J_{\text{HF}}=2,3$ ,  $^4J_{\text{FF}}=14$  Hz),  $-117$  ( $\text{CF}$ , ddq,  $^2J_{\text{FF}}=265$ ,  $^3J_{\text{HF}}=16$ ,  $^4J_{\text{FF}}=9$  Hz),  $-203$  ( $\text{CHF}$ , dq,  $^2J_{\text{HF}}=41$ ,  $^3J_{\text{FF}}=8$  Hz). Masse:  $m/e$ :  $264$  ( $\text{M}^+$ ),  $248$  ( $\text{M}^+ - \text{HF}$ ),  $233$  ( $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ),  $117$  ( $\text{CCl}_3^+$ ). Ces spectres sont en tous points identiques aux spectres du produit **4a** préparé par la méthode de Haszeldine *et al.* [5].

#### *Par le tertiobutylate de potassium*

On enferme dans un tube en Pyrex  $3,5\text{ g}$  ( $23\text{ mM}$ ) de  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ ,  $5\text{ ml}$  ( $62,5\text{ mM}$ ) de  $\text{CFCl}_3$ ,  $5\text{ ml}$  de sulfolane,  $2,8\text{ g}$  ( $25\text{ mM}$ ) de  $\text{Bu}^t\text{OK}$ . On chauffe sous agitation à  $50\text{ }^\circ\text{C}$  pendant  $5\text{ h}$ . On laisse revenir à la température ambiante, on ouvre le tube sur un piège refroidi à  $-70\text{ }^\circ\text{C}$ . On récupère  $1,5\text{ g}$  ( $10\text{ mM}$ ) de  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ . On distille rapidement le mélange réactionnel sur un récepteur refroidi à  $-70\text{ }^\circ\text{C}$ .  $8\text{ g}$  de distillat sont recueillis dans lesquels il y a  $2,6\text{ mM}$  de  $\text{CF}_3\text{CFH}-\text{CF}_3$ ,  $3,6\text{ mM}$  de **1a** et  $1,2\text{ mM}$  de **2a**. Ces quantités sont évaluées par un dosage par  $^{19}\text{F}$ -RMN en utilisant une quantité connue de  $\text{CFCl}_3$  comme référence.

#### *Condensation à partir du $\text{CF}_2=\text{CFCl}$*

##### *Par transfert de phase avec du bromure de cétyl-triméthyl-ammonium*

On enferme dans un autoclave en acier de  $125\text{ ml}$  refroidi à  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  une solution concentrée de soude ( $21\text{ g}$  de  $\text{NaOH}$  en pastilles dans  $35\text{ ml}$  d'eau),  $0,5\text{ ml}$  d'isopropanol,  $0,45\text{ g}$  de bromure de cétyl-triméthyl-ammonium et une solution contenant  $12\text{ g}$  ( $103\text{ mM}$ ) de  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ ,  $15\text{ ml}$  de  $\text{CHCl}_3$  et  $12\text{ ml}$  de tétrachloroéthane. On chauffe l'autoclave à  $80\text{ }^\circ\text{C}$  pendant  $48\text{ h}$  sous agitation. On laisse refroidir à température ambiante, puis on procède à une détente de l'autoclave sur un piège refroidi à  $-70\text{ }^\circ\text{C}$ . On recueille dans le piège environ  $2\text{ g}$  ( $10\text{ mM}$ ) de  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ . On dilue le mélange réactionnel par  $100\text{ ml}$  d'eau pour laisser décanter la phase organique. Celle-ci est séparée, séchée sur du  $\text{MgSO}_4$  et distillée rapidement jusqu'à un point d'ébullition d'environ  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . On recueille  $24\text{ g}$  de distillat. On redistille sur une colonne à bande tournante pour séparer d'abord le chloroforme, puis le produit cyclopropanique **3b** ( $E_b=75-76\text{ }^\circ\text{C}$ ),  $4\text{ g}$  ( $20\text{ mM}$ ). Le résidu dans le ballon contient encore  $9\text{ mM}$  de produit **3b** et  $4\text{ mM}$  de produit  $\text{CHFCl}-\text{CF}=\text{CCl}_2$  (**1b**) (évalué par  $^{19}\text{F}$ -RMN). Compte tenu de la quantité de  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$  récupérée, le rendement de **3b** est de  $29\%$  et celui de **1b** est de  $4\%$ .

##### *Par transfert de phase avec du bromure de tétraéthyl-ammonium*

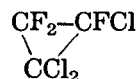
On enferme dans un tube en Pyrex fermé hermétiquement une solution concentrée de soude ( $3,5\text{ g}$  de  $\text{NaOH}$  en pastilles dans  $4,5\text{ ml}$  d'eau),  $0,3$

g de bromure de tétraéthyl-ammonium, une solution de 4 g (34 mM) de  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$  dans 5 ml de  $\text{CHCl}_3$  et 5 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . On chauffe sous agitation à 60 °C pendant une nuit. On laisse revenir à la température ambiante puis on procède à une détente sur un piège refroidi à -70 °C. On récupère 1,5 g (13 mM) de  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ . On répète encore 5 fois la même opération. On réunit les liquides réactionnels dans un ballon pour effectuer une distillation rapide sur un récepteur refroidi à -70 °C. La phase organique distillée est séparée de l'eau. Elle est ensuite fractionnée sur une grande colonne à bande tournante. On recueille 2,1 g (10,5 mM) de produit **3b**, une faible fraction intermédiaire, puis une fraction  $E_b=90$  °C, 6,2 g (34 mM) qui est du produit **1b** pur. Il reste dans le résidu 5 mM de **1b**. Compte tenu de la quantité de  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$  récupérée, le rendement est de 31% en **1b** et de 8% en **3b**.

#### *Par le tertiobutylate de potassium*

On enferme dans un tube en Pyrex fermé hermétiquement 3 g (25 mM) de  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ , 2,8 g (25 mM) de  $\text{Bu}^t\text{OK}$ , 5 ml de  $\text{CHCl}_3$  et 5 ml de sulfolane. On agite pendant une nuit, puis on ouvre le tube sur un piège refroidi à -70 °C. On récupère 1,5 g (12 mM) de  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ . Le contenu du tube est distillé rapidement sur un récepteur refroidi à -70 °C, d'abord à pression ordinaire jusqu'à un point d'ébullition de 90 °C puis sous vide de trompe à eau. Dans le distillat il y a 4 mM de produit **1b**. Il n'y a pas de produit **3b**. Compte tenu de la quantité de  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$  récupérée, le rendement en produit **1b** est de 30%.

$\text{CHClF}-\text{CF}=\text{CCl}_2$  (**1b**):  $E_b=88-90$  °C.  $^1\text{H-RMN}$ :  $\delta$  (ppm): 6,9 ( $\text{CHClF}$ , dd,  $^2J_{\text{HF}}=47$ ,  $^3J_{\text{HF}}=18$  Hz).  $^{19}\text{F-RMN}$ :  $\phi$  (ppm): -122 (=CF, dd,  $^3J_{\text{FF}}=9$  et 18 Hz), -139 ( $\text{CHF}$ , dd,  $^2J_{\text{HF}}=47$ ,  $^3J_{\text{FF}}=9$  Hz).  $^{13}\text{C-RMN}$ :  $\delta_{\text{C}}$  (ppm): 91,6 ( $\text{CHClF}$ , ddd,  $^1J_{\text{CH}}=187$ ,  $^2J_{\text{CF}}=25$ ,  $^1J_{\text{CF}}=242$  Hz), 113,8 (=CF, ddd,  $^1J_{\text{CF}}=267$ ,  $^2J_{\text{CF}}=21$ ,  $^2J_{\text{CH}}=6,8$  Hz), 149,1 ( $\text{CCl}_2$ , d,  $^2J_{\text{CF}}=40$  Hz). IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $1630\text{ cm}^{-1}$ . Analyse: Calc. pour  $\text{C}_3\text{HCl}_3\text{F}_2$ : C, 19,9; H, 0,55; F, 20,99; Cl, 58,83%. Tr.: C, 20,4; H, 0,58; F, 20,58; Cl, 59,73%.



(**3b**):  $E_b=75$  °C [6].  $^{19}\text{F-RMN}$ :  $\phi$  (ppm): -134 (CF, d,  $^2J_{\text{FF}}=180$  Hz), -141 (CF, d,  $^2J_{\text{FF}}=180$  Hz), -157 (CF, s).  $^{13}\text{C-RMN}$ :  $\delta_{\text{C}}$  (ppm): 60,6 ( $\text{CCl}_2$ , dt,  $^2J_{\text{CF}}=15,8$  Hz), 88 ( $\text{CFCl}$ , dt,  $^1J_{\text{CF}}=320$ ,  $^2J_{\text{CF}}=13,5$ ,  $^2J_{\text{CF}}=13,5$  Hz), 100,7 ( $\text{CF}_2$ , td,  $^1J_{\text{CF}}=320$ ,  $^2J_{\text{CF}}=13,5$  Hz). Analyse: Calc. pour  $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{F}_3$ : C, 18,02; F, 28,5; Cl, 55,56%. Tr.: C, 18,05; F, 29,0; Cl, 53,61%.

## Résultats et discussions

Par l'attaque d'une base sur le chloroforme, on obtient tout d'abord l'anion  $\text{CCl}_3^-$  qui peut réagir de deux manières sur l'oléfine fluorée: (i)

attaque nucléophile de cet anion; et (ii) perte de  $\text{Cl}^-$  et réaction d'addition du dichlorocarbène pour donner un composé cyclopropanique.

Comme base nous avons employé la potasse ou la soude concentrée dans des conditions d'une réaction de transfert de phase avec comme solvant organique le chlorure de méthylène, le tétrachloroéthane ou le chloroforme en excès [7]. Nous avons utilisé différents agents de transfert de phase comme le bromure de cétyl-triméthyl-ammonium, le bromure de didodécyl-diméthyl-ammonium, le bromure de tétraéthyl-ammonium, l'hydrogénosulfate de tétrabutyl-ammonium. Ces agents sont employés seuls ou avec des cosurfactants pour leurs effets synergiques connus [8]. Nous avons aussi utilisé des agents de transfert de phase en milieu aprotique [4], et le tertibutylate de potassium dans le sulfolane [9]. Ces procédés donnent des résultats sensiblement analogues qui ont été groupés dans le Tableau 1.

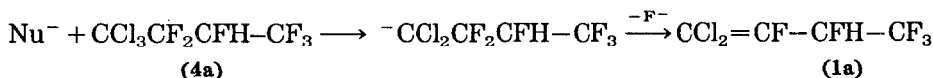
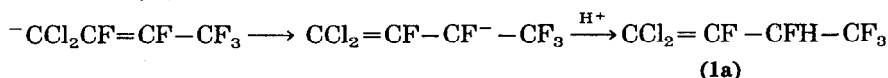
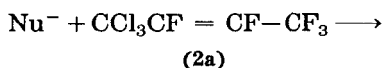
Dans le cas de l'hexafluoropropène le produit principal obtenu est  $\text{CF}_3\text{CHF}-\text{CF}=\text{CCl}_2$  (**1a**); vient après l'heptafluoropropane  $\text{CF}_3\text{CHF}-\text{CF}_3$  [10] dans un rapport de 2/3 par rapport à **1a**. Ce produit résulte probablement de l'attaque sur l'oléfine de l'ion fluorure; celui-ci est probablement formé lors de la condensation de la base sur cet alcène, laquelle conduit aux dérivés de l'acide fluoromalonique [3]. Les produits  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}-\text{CF}_3$  (**2a**) et  $\text{CF}_3\text{CHF}-\text{CF}_2\text{CCl}_3$  (**4a**) [5] provenant d'une attaque de l'anion  $\text{CCl}_3^-$  sur l'oléfine sont minoritaires. La formation de **1a** (**1b** dans le cas de  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ ) en quantité est tout à fait inattendue. On pourrait penser que **1a** s'est formé à partir de **2a** ou **4a** par une réaction de type halophile [11] représentée dans le schéma suivant:

TABLEAU 1

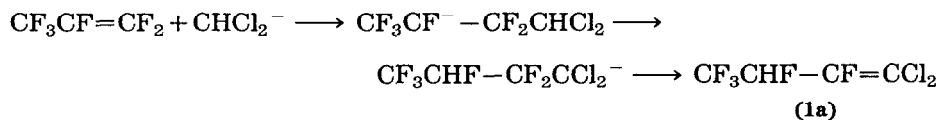
Condensation du chloroforme avec les fluorooléfines en milieu basique

Fluorooléfines $\text{RCF}=\text{CF}_2$	Mode	Produits obtenus (%) <sup>a</sup>			Observations
		$\text{RCFH}-\text{CF}=\text{CCl}_2$ ( <b>1a, b</b> )	$\text{RCF}=\text{CF}-\text{CCl}_3$ ( <b>2a</b> )	$\text{RCF}-\text{CF}_2$ $\text{CCl}_2$ ( <b>3b</b> )	
$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$	$\text{Bu}_4\text{N}^+$ $\text{HSO}_4^-$	36	7	0	20% $\text{CF}_3\text{CFH}-\text{CF}_3$ 2% $\text{CF}_3\text{CFH}-\text{CF}_2\text{CCl}_3$ ( <b>4a</b> )
	$\text{Bu}^t\text{OK}$	28	9	0	
$\text{ClCF}=\text{CF}_2$	cétyl $\text{Me}_3$ $\text{N}^+\text{Br}^-$	4	0	29	
	$\text{Et}_4\text{N}^+\text{Br}^-$	31	0	8	
	$\text{Bu}^t\text{OK}$	30	0	0	

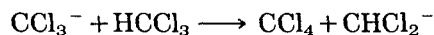
<sup>a</sup>Suffixe: **a**,  $\text{R}=\text{CF}_3$ ; **b**,  $\text{R}=\text{Cl}$ .



Les produits **2a** et **4a** pourraient bien se prêter à ce type de réaction par l'encombrement présenté par les trois atomes de chlore qui gênerait l'approche du carbone par le réactif nucléophile. Pour tester cette hypothèse nous avons soumis **2a** aux conditions de la réaction de transfert de phase. Le produit **2a** est récupéré intact. Dans les mêmes conditions, **4a** donne le produit **2a**. Ainsi l'hypothèse d'une réaction de type halophile sur **4a** ou **2a** n'est pas démontrée. Nous avons alors envisagé la présence possible de l'anion  $\text{CHCl}_2^-$  dans le milieu [12]; l'attaque de cet ion sur le perfluoropropène pourrait conduire à **1a**:



Nous avons effectué deux réactions de condensation par transfert de phase dans l'exemple du  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ , l'une avec  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  seul, l'autre avec  $\text{CHCl}_3$  seul. Dans le premier cas le perfluoropropène reste intact, dans le deuxième cas, on obtient des résultats analogues à ceux relevés dans le Tableau 1. Il apparaît que l'ion  $\text{CHCl}_2^-$  qui peut résulter d'une réaction secondaire, ne s'est pas formé d'une manière importante à partir du chlorure de méthylène, lorsque celui-ci est utilisé comme solvant. Cette réaction secondaire du chloroforme se manifeste lorsque l'oléfine est peu réactive [2b]:



Avec le chlorotrifluoroéthylène on obtient aussi bien le produit  $\text{CHClF}-\text{CF}=\text{CCl}_2$  (**1b**) que le produit cyclopropanique (**3b**). On peut même orienter la réaction vers une obtention préférentielle de l'un ou de l'autre produit. Quand on emploie un agent de transfert de phase à longue chaîne comme le bromure de cétyl-triméthyl-ammonium on obtient presque exclusivement le composé cyclique **3b**. Ce composé a déjà été préparé avec un rendement de 8% à partir du  $\text{CCl}_3\text{COONa}$  comme générateur de dichlorocarbène [13]. Notre rendement de 30%, quoique modeste, constitue donc une amélioration. Si on emploie un agent de transfert de phase à courtes chaînes comme le bromure de tétraéthyl-ammonium, on obtient presque exclusivement le produit **1b**. Celui-ci est aussi obtenu quand on opère avec du tertio-butylate de potassium dans le sulfolane.

La compétition entre la réaction de cyclopropanation des oléfines fluorées et leur attaque par des carbanions polyhalogénés est donc dépendante de

la nature de l'agent de transfert de phase utilisé. Cette influence a déjà été observée dans le cas des cétones et esters  $\alpha$  insaturés [7b]. Cependant l'ammonium à longue chaîne carbonée favorise la cyclopropanation du  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$  alors qu'il la défavorise en série acrylique, plus réactive vis-à-vis des nucléophiles [6].

## Conclusion

Nonobstant les mécanismes engagés dans ces réactions, notre étude a montré qu'il est possible d'employer le  $\text{CHCl}_3$  pour faire des réactions simples de condensation en milieu basique sur les oléfines fluorées. Ces réactions conduisent à des cyclopropanes halogénés ou à des polychloro-fluoro-alcènes pouvant servir de point de départ à d'autres synthèses. La méthode est simple à mettre en oeuvre et elle fait appel à des matières premières très courantes dans la chimie des composés fluorés.

## Remerciements

Nous remercions la Société ATOCHEM France pour un soutien financier.

## References

- 1 D. Seyferth, en R. A. Moss et J. Maitland Jr. (eds.), *Carbenes*, Wiley, New York, 1975, p. 101; G. A. Wheaton et D. J. Burton, *J. Fluorine Chem.*, 9 (1977) 25; R. M. Flynn, R. G. Manning, R. M. Kessler, D. J. Burton et S. W. Hansen, *J. Fluorine Chem.*, 18 (1981) 525; H. Koroniak, *J. Fluorine Chem.*, 24 (1984) 503; H. Lange et D. Naumann, *J. Fluorine Chem.*, 27 (1985) 299.
- 2 (a) D. Seyferth, J. M. Burlitch, R. J. Minasz, J. Y. P. Mui, H. D. Simmons Jr., A. J. H. Treiber et S. R. Dowd, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 4259; (b) E. V. Dehmlow et M. Lissel, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 3873; (c) M. S. Baird, W. Nethercott et P. D. Slowley, *J. Chem. Res.*, (1985) 370.
- 3 N. Ishikawa et A. Takaoka, *Chem. Lett.*, (1981) 107 et références citées.
- 4 R. Le Goaller, S. Slaoui, J. L. Pierre et J. L. Luche, *Synth. Commun.*, 12 (1982) 1163; J. Yamawaki, T. Kawata, T. Ando et T. Hanafusa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56 (1983) 1885; E. V. Dehmlow et W. Leffers, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) C41; X. T. Ting et C. P. Liu, *Youji Hua Xue*, 8 (1988) 511.
- 5 R. N. Haszeldine, R. Rowland, A. E. Tipping et G. Tyrrell, *J. Fluorine Chem.*, 21 (1982) 253.
- 6 Yu. Sh. Golberg et M. V. Shimanskaya, *Zh. Org. Khim.*, 20 (1984) 1332; [*Chem. Abstr.*, 101 (1984) 151 259w].
- 7 (a) E. V. Dehmlow et S. S. Dehmlow, *Phase Transfer Catalysis*, 2nd Ed., Verlag Chemie, Weinheim, 1983; (b) E. V. Dehmlow et J. Wilkenloh, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 583; (c) L. V. Chau et M. Schlosser, *Synthesis*, (1973) 112.
- 8 M. Makosza, A. Kacprowiez et M. Fedorynski, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 2119; S. M. Shostakovskii, V. N. Mochalov, V. M. Shostakovskii, Yu. Z. Karasev et O. M. Nefedov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 302 (5) (1988) 1122 [*Chem. Abstr.*, 110 (1989) 212 190b].
- 9 M. Lissel et J. Heider, *Tetrahedron*, 33 (1979) 363; A. F. Khlevnikov, M. S. Nosikov et R. R. Kostikov, *Zh. Org. Khim.*, 22 (1986) 1706 [*Chem. Abstr.*, 107 (1987) 6851a].

- 10 S. Andreades, *J. Am. Chem. Soc.*, *86* (1964) 2003.
- 11 R. Seve, G. Morel et A. Foucauld, *Tetrahedron*, *31* (1975) 1335; N. S. Zefirov et D. I. Makhon'kov, *Chem. Rev.*, *82* (1982) 615; C. Wakselman et C. Kaziz, *J. Fluorine Chem.*, *33* (1986) 347.
- 12 A. Jon'czyk et P. Balcerzak, *Tetrahedron Lett.*, *30* (1989) 4697.
- 13 K. L. Williamson et B. A. Braman, *J. Am. Chem. Soc.*, *89* (1967) 6183; G. Cammagi et F. Gozzo, *J. Chem. Soc. C*, (1970) 178.