

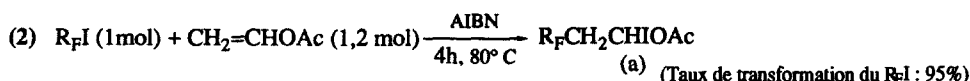
TABLEAU 1 : Conditions de formation majoritaire des composés (c) et (d)⁹

Conditions	% ^a en produits formés			
	(a)	(b)	(c)	(d)
poudre de zinc (granulométrie : 80 -125 µm) < 5 CH ₂ Cl ₂ , 25°C, 5h		15	65	15
poudre de zinc (granulométrie : ≥ 300 µm) 10 sans solvant, 25°C, 5h	10	10	40	40

^a déterminés par RMN¹H

Dans cette réaction, nous avons supposé que l'aldéhyde (d) était susceptible de provenir de la transformation de l'espèce gem iodo-acétylée (a).

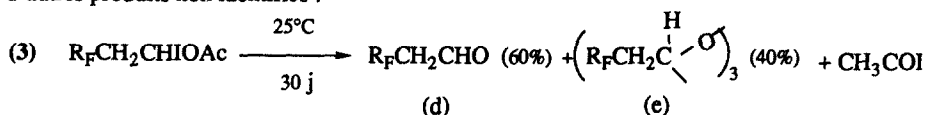
Pour vérifier cette hypothèse, nous avons synthétisé de manière univoque l'espèce (a) par un procédé déjà décrit dans la littérature¹⁰, en améliorant sensiblement le taux de transformation du R_FI, (CH₂=CHOAc en excès, ajout fractionné d'AIBN), selon le schéma réactionnel (2) décrit ci-dessous :



Quelle que soit la nature de la chaîne R_F du composé (a), celui-ci peut être obtenu pur, sans dégradation notable, par distillation (Eb_{0,1} : 65°C (C₄F₉), 75°C (C₆F₁₃), 85°C (C₈F₁₇)). Le travail précédemment évoqué¹⁰ ne décrit pas l'obtention d'aldéhyde (d) à partir de (a). En effet les produits (d), (e) et l'acylal R_FCH₂CH(OAc)₂ (cf., tableau 2, exp. 1) n'apparaissent qu'après plus de 5h de réaction.

2) Application : préparation de R_FCH₂CHO par transformation de R_FCH₂CHIOAc.

A température ambiante, l'iodo-acétate (a), conduit après 30 jours à un mélange d'aldéhyde (d) et de son trimère (e) (Masse FAB positif : 1087 [M+H]⁺, (C₆F₁₃CHO)₃) avec un rendement de 50% dans des proportions mentionnées ci-dessous, en libérant de l'iodure d'acétyle qui se décompose en iode et en d'autres produits non identifiés :



De façon à optimiser les rendements en aldéhyde (d), nous avons été amenés à utiliser divers solvants et à opposer divers réactifs à (a) (hormis le zinc utilisé dans la réaction (1)) (cf., tableau 2). Nous noterons, dans plusieurs cas, l'identification de produits secondaires remarquables.

Sans solvant, à 80°C pendant 48 h (Exp. 1), (a) conduit à l'aldéhyde (d) avec un rendement de 30%, à son trimère (e) ainsi qu'à l'acylal R_FCH₂CH(OAc)₂.

Dilué dans des solvants chlorés (Exp. 2), le dérivé gem iodo-acétylé (a) ne réagit que dans le 1,2-dichloro-éthane à reflux pour produire l'aldéhyde (d) et l'acylal R_FCH₂CH(OAc)₂.

En milieu basique (Exp. 3), la stabilité de l'aldéhyde (d) ou de son précurseur est faible. Nous avons, néanmoins, identifié des oléfines provenant de l'élimination d'un atome de fluor de la chaîne R_F .

En solvant alcoolique, nous obtenons avec un rendement quasi-quantitatif les acétals correspondants (Exp.5-1) à partir desquels l'aldéhyde est régénéré par un traitement en milieu acide (rdt : 50%). En présence d'un alcool tertiaire insaturé (Exp. 5-3), l'aldéhyde (d) ainsi qu'un gem iodo-alcool stable (rdt : 50%) ont été identifiés.

Les solvants ou autres réactifs insaturés sont employés dans le but de favoriser le départ de l'atome d'iode de (a) par addition de I_2 à leur liaison $C=C$. Dans le cas du cyclohexène (Exp. 6), les rendements obtenus en aldéhyde (d) sont satisfaisants. Toutefois, le meilleur rendement en aldéhyde libre est obtenu en portant à reflux l'espèce (a) dans de l'acide acrylique dilué (Exp. 4-3)⁹.

TABLEAU 2 : Synthèse⁹ de R_FCH_2CHO à partir de $R_FCH_2CHIOAc$

Exp.	Solvants/réactifs	T (°C)	%** en (d)	Autres produits fluorés ⁹	%**	
1	sans solvant	80°C, 48 h	30	* R _F CH ₂ CH(OAc) ₂ + *(e)	45 + 10	
2-1	CH ₂ Cl ₂	40°C, 48 h	0	pas de réaction		
2-2	CH ₂ ClCH ₂ Cl	80°C, 48 h	50	R _F CH ₂ CH(OAc) ₂	40	
3	KOH / MeOH	60°C, 2 h	20	R' _F CF=CHCHO (E/Z)	60 (45/15)	
4-1	HCl, H ₂ SO ₄	20°C, 12 h 60°C, 1-2 h	50 "	R _F CH ₂ CHIOAc "	30 "	
4-2	RCO ₂ H {	R = Me, Et	80°C, 5 h	40 - 60	* R _F CH ₂ CH(O ₂ CR) ₂	20-40
4-3		R = vinyl	80°C, 12 h	85	* R _F CH ₂ CH(O ₂ CR) ₂	10
5-1	ROH {	R = Me, (Et)	60°C, (75°C), 5 h	0 - 5	* R _F CH ₂ CH(OR) ₂	95
5-2		R = CH(CH ₃) ₂	80°C, 5 h	0 - 5	* R _F CH ₂ CH(OR) ₂ R _F CH ₂ CHIOH	70 20
5-3		R = HC≡C-C(Me) ₂ t Bu	80°C, 12 h "	50 "	* R _F CH ₂ CHIOH "	50 15
6	CH ₂ CH ₂ CH=CHCH ₂ CH ₂	80°C, 48 h	70	R _F CH ₂ CH(OAc) ₂	15	

** déterminés par RMN ^{19}F et 1H , dans le milieu réactionnel

* produits séparés avec des puretés $\geq 95\%$ et identifiés par spectroscopie

$$R'_F = C_{n-1}F_{2n-1}$$

n = 4, 6 et 8

Ces travaux ont bénéficié du soutien de la Société ATOCHEM. Nous remercions tout particulièrement MM Schirmann J.P., Lantz A. et Durual P., pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Références et Notes

1. M. Katsuyoshi, I. Takashi et N. Toru, *Ger. Offen.* DE 3 729 734, 10 Mars 1988, C. A. 109, 148885g.
 2. B.T. Golding, P.T. Sellars et W.P. Watson, *J. Fluorine Chem.* 1985, 30, 153.
 3. R. Braden et E. Klauke, *Ger. Offen.* DE 3 129 274, 10 Fév. 1983, C. A. 98, 160439b.
 4. D. Cantacuzène et R. Dorme, *Tetrahedron Lett.* 1975, 2031.
 5. S.V. Pazenok, E.A. Chaika et P.M. Yagupolskii, *Zhur. Org. Kh.* 1989, 7, 1376, C. A. 112, 157618m.
 6. K. Uneyama et K. Kitazume, *Tetrahedron Lett.* 1991, 32, 3385.
 7. S. I. Sasaoka, M. Uno, T. Joh, H. Imazaki et S. Takahashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1991, 86.
 8. P. Laurent, H. Blancou et A. Commeyras, *J. Fluorine Chem.*, à paraître.
 9. **Modes opératoires. Tableau 1** : les différents perfluoroiodoalcanes (C_4F_9I : 17,3 g, $C_6F_{13}I$: 22,3 g, $C_8F_{17}I$: 27,3 g) (0,05 mol) sont mis en réaction avec 0,05 mole de zinc en poudre (3,27 g) (caractéristiques suivant tableau 1) et 0,05 mole d'acétate de vinyle (4,3 g) dans 20 ml de solvant CH_2Cl_2 ou sans solvant. Le milieu réactionnel est analysé par RMN ^{19}F et 1H et les produits sont caractérisés par comparaison avec des échantillons authentiques préparés suivant (a)¹⁰, (b)¹¹, (c)¹¹. **Tableau 2** : le produit (a) (0,02 mol) est dissous : 1/ dans 25 ml de solvant et mis en présence de quantités équimolaires respectivement de KOH (Exp. 3), HCl ou H_2SO_4 (Exp. 4-1). 2/ dans les solvants réactifs : 25 ml d'acide acétique ou propionique (ligne IV-2), d'alcool primaire, secondaire ou tertiaire (Exp. 5), de cyclohexène (Exp. 6), dans les conditions de température et de durée précisées dans le tableau 2.
- Caractéristiques spectrales RMN 1H** , (Bruker A.C. 250) : R_FCH_2CHO ($CDCl_3$) δ R_FCH_2 = 3,1 (t, 2H, J_{HF} = 18 Hz), CHO = 9,8 (s, 1H) ; $R_FCH_2CH(OAc)_2$ ($CDCl_3$) δ CH_3CO_2 = 2,1 (s, 6H), R_FCH_2 = 2,6 (td, 2H, J_{HF} = 17,9 Hz, J_{HH} = 5,5 Hz), $CH(OAc)_2$ = 7,2 (t, 1H) ; $R_FCH_2CH(O_2CCH_2CH_3)_2$ ($CDCl_3$) δ $CH_3CH_2CO_2$ = 1,2 (t, 6H, J_{HH} = 7,5 Hz), $CH_3CH_2CO_2$ = 2,4 (q, 4H), R_FCH_2 = 2,6 (td, 2H, J_{HF} = 18 Hz, J_{HH} = 5,4 Hz), $CH(O_2CR)$ = 7,2 (t, 1H) ; $R_FCH_2CH(O_2CCH=CH_2)_2$ ($CDCl_3$) δ R_FCH_2 = 2,7 (td, 2H, J_{HF} = 18 Hz, J_{HH} = 5 Hz), $CH=CH_2$ = 6,6-5,8 (m, 6H), $CH(O_2CH=CH_2)_2$ = 7,3 (t, 1H) ; $(R_FCH_2CHO)_3$ ($F113/CDCl_3$) δ R_FCH_2 = 2,6 (td, 6H, J_{HF} = 18 Hz, J_{HH} = 4,4 Hz), $CH-O$ = 5,5 (t, 3H) ; $R'_FCH=CHCHO$ ($CDCl_3$) (E) δ $HC=C$ = 5,7 (m, 1H, J_{HF} = 7,2 Hz), CHO 9,9 (d, 1H, J_{HH} = 7,1 Hz), (Z) $HC=C$ = 5,9 (m, 1H, J_{HF} = 6,8 Hz), CHO 10,2 (d, 1H, J_{HH} = 7,1 Hz) ; $R_FCH_2CH(OMe)_2$ ($CDCl_3$) δ R_FCH_2 = 2,4 (td, 2H, J_{HF} = 18 Hz, J_{HH} = 5 Hz), OCH_3 = 3,3 (s, 6H), $CH(OCH_3)_2$ = 4,8 (t, 1H) ; $R_FCH_2CH(OEt)_2$ ($CDCl_3$) δ CH_3CH_2 = 1,2 (t, 6H, J = 7,1 Hz), R_FCH_2 = 2,4 (td, 2H, J_{HF} = 18 Hz, J_{HH} = 6 Hz), $O(CH_2CH_3)_2$ = 3,6 (m, 4H), $CH(OEt)_2$ = 4,9 (t, 1H) ; $R_FCH_2CH(OCH(CH_3)_2)_2$ ($CDCl_3$) δ $CH(CH_3)_2$ = 1,2 (m, 12H), R_FCH_2 = 2,4 (td, 2H, J_{HF} = 19 Hz, J_{HH} = 5 Hz), $CH(CH_3)_2$ = 3,9 (m, 2H), $\delta CH(OCH(CH_3)_2)_2$ = 5 (t, 1H) ; R_FCH_2CHIOH (acétone d_6) δ R_FCH_2 = 2,5 (td, 2H, J_{HF} = 19 Hz, J_{HH} = 5 Hz), $CHIOH$ = 5,4 (m, 1H), OH = 5,7 (d, 1H, J_{HH} = 9 Hz).
- Synthèse optimale de R_FCH_2CHO** : le composé (a) (0,01 mol) est dissous dans un mélange 1 : 1 (v : v) de $CHCl_2-CHCl_2$ et $CH_2=CHCO_2H$ (10 ml), le milieu est porté à reflux pendant 12 h, puis lavé à l'eau. La phase organique est récupérée, séchée avec Na_2SO_4 anhydre et distillée à pression ambiante pour $R_F = C_4F_9$, sous pression réduite pour $R_F = C_6F_{13}$ et C_8F_{17} . Les points d'ébullition sont mesurés au moyen de la méthode de Siwoloboff, $C_4F_9CH_2CHO$ Eb_{760} : 75°C ; $C_6F_{13}CH_2CHO$ Eb_{760} : 142°C ; $C_8F_{17}CH_2CHO$ Eb_{760} : 176°C. Analyse $C_{10}H_9F_9O_4$, calc C : 32,98, H : 2,49, F : 46,95 ; tr C : 32,2, H : 2,5, F : 47,0.
10. N.O. Brace, *J. Org. Chem.* 1962, 97, 3033.
 11. H. Blancou, A. Commeyras et R. Teissèdre, *Brevet Français* n° 2480742, 8 Mars 1982.

(Received in France 18 November 1991)