

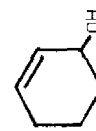
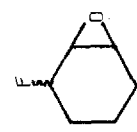





Tableau 1 : Résultats des réactions de fluorobromation et de déshydrobromation.

N°	Alcool allylique	Fluorobromhydrine	$\phi$ $^{19}\text{F}$ ppm	Eb °C/torr	Rdt %	Produits de déshydrobromation	Eb °C/torr	Rdt %
1	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHF}-\text{CH}_2\text{OH}$ 90 % $\text{CH}_2\text{F}-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{OH}$ 10 %	- 194,0 - 225,0	55-58/15	52	 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}-\text{CH}_2$ traces	52/760	25
2	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ (E)	$\text{CH}_3-\text{CHF}-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{OH}$ 82 % $\text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{CHF}-\text{CH}_2\text{OH}$ 18 %	- 181,5 - 196,5	58-60/15	80	 $\text{CH}_3-\text{CHF}-\text{CH}-\text{CH}_2$ 90 % 10 %	58/760	60
3	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ (E)	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHF}-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{OH}$ erythro	- 160,0	100/0,4	54	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHF}-\text{CH}-\text{CH}_2$	100/15	52
4	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{CH}_3$ (Z) + (E)	$\text{CH}_3-\text{CHF}-\text{CHBr}-\text{CHOH}-\text{CH}_3$ erythro + thréo	- 176,5 - 180,0	70/15	70	$\text{CH}_3-\text{CHF}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3$	60/55	41
5	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_2\text{F}-\text{CHBr}-\text{COH}(\text{CH}_3)_2$ 53 % $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHOH}-\text{CF}(\text{CH}_3)_2$ 47 %	- 222,5 - 155,2	59-82/15	75	$\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 53 % $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CF}(\text{CH}_3)_2$ 47 %	67/180	66
6		mélange de trois isomères	- 183,5 - 180,0 - 197,0	52-55/0,3	75	 cis + trans	63/20	45



obtenue en ajoutant à 0°C et goutte à goutte 20 mmole de fluorobromhydrine à 3 ml d'une solution aqueuse de NaOH 40%. Après 15 mn à 0°C, la réaction est laissée sous agitation à température ambiante entre 12 et 24 heures.

15 - Données spectroscopiques relatives aux produits de déshydrobromation :

 : RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 5,50 (dq, 1H,  $J = 58,0$  Hz,  $J = 5,25$  Hz, -CHF-); 4,80 (m, 5H, - $\text{CH}_2$ -). RMN  $^{19}\text{F}$  (60 MHz,  $\text{CFCl}_3$ ) : - 188,0 (dq,  $J = 58,0$  Hz,  $J = 21,2$  Hz).


$\text{CH}_3\text{-CHF-CH-CH}_2$  : RMN  $^1\text{H}$  (60 MHz,  $\text{CCl}_4$ ) : 1,40 (dd, 3H,  $J = 24,0$  Hz,  $J = 6,0$  Hz, - $\text{CH}_3$ ); 4,38 (dq, 1H,  $J = 48,0$  Hz,  $J = 6,0$  Hz, -CHF-); 3,0 (partie X d'un ABX, 1H, -CHO-); 2,5-2,9 (partie AB d'un ABX, 2H, - $\text{CH}_2\text{O}$ -). RMN  $^{19}\text{F}$  : -190,9 (m). Masse  $m/z$  (intensité): 90(3,  $\text{M}^+$ ); 89(10); 75(3); 71(2,  $\text{M}^+ - \text{F}$ ); 61(10); 60(100); 57(16); 43(18).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHF-CH-CH}_2$  : RMN  $^1\text{H}$  : 7,38 (s, 5H, arom.); 5,05 (dd, 1H,  $J = 48,0$  Hz,  $J = 6,0$  Hz, -CHF-); 3,20 (partie X d'un ABX, 1H, -CHO-); 2,67 (partie AB d'un ABX, 2H, - $\text{CH}_2\text{O}$ -). RMN  $^{19}\text{F}$  : - 190,9 (dm,  $J = 48,0$  Hz). Masse: 152(14,  $\text{M}^+$ ); 131(11); 122(19); 109(100); 103(16); 91(24); 77(22); 75(12); 57(18); 51(36); 50(23); 43(5).

$\text{CH}_3\text{-CHF-CH-CH-CH}_3$  : RMN  $^1\text{H}$  : 4,36 (dq, 1H,  $J = 48,0$  Hz,  $J = 6,75$  Hz, -CHF-); 2,81(m, 2H, -CHO-); 1,35 (dd, 3H,  $J = 22,5$  Hz,  $J = 6,75$  Hz, - $\text{CH}_3$ ); 1,20 (d, 3H,  $J = 6,3$  Hz, - $\text{CH}_3$ ). RMN  $^{19}\text{F}$  : - 191,0 (m). Masse : 89(2); 75(4); 74(27); 69(5); 61(9); 60(41); 59(50); 58(100); 57(55); 47(37); 45(30); 43(24); 41(32).

$\text{CH}_2\text{F-CH-C(CH}_3)_2$  : RMN  $^1\text{H}$  : 4,37 (dd, 2H,  $J = 47,5$  Hz,  $J = 5,2$  Hz, - $\text{CH}_2\text{F}$ ); 2,87(dt, 1H,  $J = 9,0$  Hz,  $J = 5,2$  Hz, -CHO-); 1,33 (s, 3H, - $\text{CH}_3$ ); 1,27 (s, 3H, - $\text{CH}_3$ ). RMN  $^{19}\text{F}$  : -239,0 (dt,  $J = 47,5$  Hz,  $J = 9,0$  Hz).

$(\text{CH}_3)_2\text{CF-CH-CH}_2$  : RMN  $^1\text{H}$  : 1,32 (d, 6H,  $J = 21,0$  Hz, - $\text{CH}_3$ ); 3,0 (partie X d'un ABX, 1H, -CHO-); 2,70 (partie AB d'un ABX, 2H, - $\text{CH}_2\text{O}$ -). RMN  $^{19}\text{F}$  : - 158,2 (dh,  $J = 21,0$  Hz,  $J = 12,7$  Hz).

 cis + trans : RMN  $^{19}\text{F}$  : - 190,2 (dm,  $J = 48,0$  Hz) (80%); - 183,5 (m) (20%).  
Masse : 101(17); 96(34,  $\text{M}^+ - \text{HF}$ ); 74(11); 68(100); 67(15); 59(29); 57(28); 55(19); 45(10); 43(11); 41(32).

(Received in France 1 March 1989)