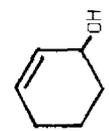
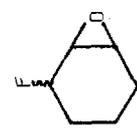


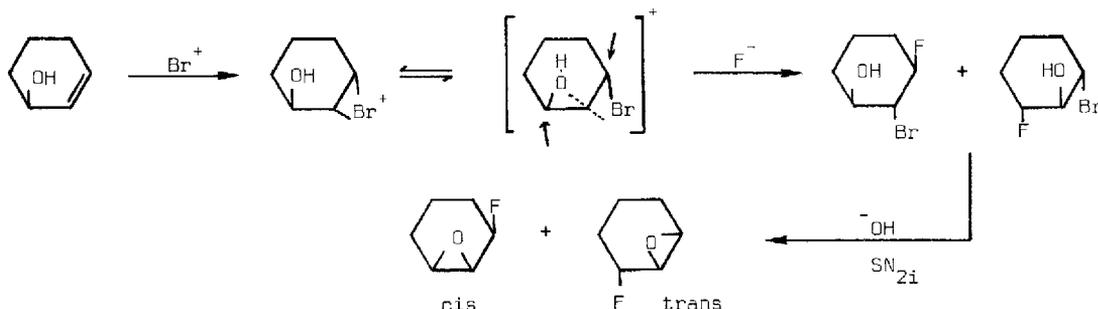


Tableau 1 : Résultats des réactions de fluorobromation et de déshydrobromation.

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 + threo	- 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

a partir du fluoro-2 bromo-3 propanol-1.

Dans le cas du composé cyclohexanique 6 nous observons la formation de deux épifluorhydrines isomères géométriques. L'addition trans de FBr sur l'alcool allylique de départ suivie de la déshydrobromation selon un mécanisme  $SN_{2i}$  du composé d'addition fournit uniquement l'épifluorhydrine cis. La formation de l'épifluorhydrine trans en mélange avec l'isomère cis ne peut s'expliquer qu'en admettant le phénomène d'assistance rencontré pour l'alcool allylique 5. La réaction peut être schématisée ainsi :



Ainsi, deux des trois isomères du mélange de fluorobromocyclohexanols sont identifiés.

#### Références et Notes :

- 1 - F.L.M. Pattison, D.A.Peters et F.H. Dean, *Can.J.Chem.*, **43**, 1689 (1965).
- 2 - F.H. Dean et F.L.M. Pattison, *Can.J.Chem.*, **43**, 2415 (1965).
- 3 - M. Zupan et A. Pollak, *J.Chem.Soc.Perkin I*, 971 (1976).
- 4 - M. Zupan, *J.Fluorine Chem.*, **9**, 177 (1977).
- 5 - L.S.Boguslavskaya, N.B.Melnikova, A.P.Voronin et V.R. Kartashov, *J.Fluorine Chem.*, **12**, 257 (1978).
- 6 - G.A.Olah, J.T.Walch, Y.D.Vankar, M.Nojima, I.Kerekes et J.A.Olah, *J.Org.Chem.*, **44**, 3872 (1979).
- 7 - V.L. Heasley, R.K. Gipe, J.L.Martin, H.C.Wiese, M.L.Oakes, D.F.Shelhamer, G.E.Heasley et B.L.Robinson, *J.Org.Chem.*, **48**, 3195 (1983).
- 8 - A. Gregorcic et M. Zupan, *J.Fluorine Chem.*, **24**, 291 (1984).
- 9 - D.Y.Chi, D.O.Kiesewtter, J.A.Katzenellenbogen, M.R. Kilbourn et M.J. Welch, *J.Fluorine Chem.*, **31**, 99 (1986).
- 10 - M.Maeda, M.Abe et M.Kojima, *J.Fluorine Chem.*, **34**, 337 (1987).
- 11 - G. Alvernhe, A. Laurent et G. Haufe, *Synthesis*, 562 (1987).
- 12 - Y. Kawakami et Y.Yamashita, *J.Org.Chem.*, **45**, 3930 (1980).
- 13 - F. Latif, A. Malik et W.Woelter, *Liebigs Ann.Chem.* 617 (1987).
- 14 - Mode opératoire : A une suspension de 28 mmole de NBS dans 10 ml de  $CH_2Cl_2$  anhydre on ajoute à 0°C et goutte à goutte 50 mmole de  $Et_3N$ , 3HF puis 25 mmole d'alcool allylique. L'agitation est maintenue, tout en laissant le mélange revenir lentement à 10°C, jusqu'à disparition de NBS (5 à 8 h). Le mélange réactionnel est dilué à l'eau glacée et extrait à l'éther. La phase étherée est lavée avec une solution de  $Na_2CO_3$  puis à l'eau et séchée sur  $MgSO_4$ . Après évaporation de l'éther le produit est distillé. L'épifluorhydrine est

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)