

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication : **2 631 960**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **88 07086**

(51) Int Cl⁴ : C 07 C 33/42, 57/54, 69/653.

(12) **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

(22) Date de dépôt : 27 mai 1988.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 48 du 1^{er} décembre 1989.

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

(71) Demandeur(s) : *CENTRE NATIONAL DE LA RE-
CHERCHE SCIENTIFIQUE. — FR.*

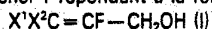
(72) Inventeur(s) : Claude Wakselman ; Thoai Nguyen ; Hu-
guette Molines.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Brevatome.

(54) Dihalogéno-3,3 fluoro-2 propénols-1, leur procédé de préparation et leur utilisation pour la synthèse d'acides
fluoro-2 acrylique et dihalogéno-3,3 fluoro-2 acryliques et de leurs dérivés.

(57) L'invention a pour objet des dihalogéno-3,3 fluoro-2 pro-
pénol-1 répondant à la formule :



dans laquelle X¹ et X² qui peuvent être identiques ou diffé-
rents, représentent un atome de fluor, de chlore ou de brome.
Ces composés peuvent être préparés par réaction d'un alcool
de formule :



dans laquelle X¹ et X² ont la signification donnée ci-dessus et
X³ est un atome de fluor, de chlore ou de brome, identique ou
différent de X¹ et/ou X², avec un composé organolithien. Ils
peuvent être utilisés pour préparer des halogénures de l'acide
fluoro-2 acrylique et des acides dihalogéno-3,3 fluoro-2 acryli-
ques ou leurs esters.

FR 2 631 960 - A1

DIHALOGENO-3,3 FLUORO-2 PROPENOLS-1, LEUR PROCEDE DE
PREPARATION ET LEUR UTILISATION POUR LA SYNTHESE
D'ACIDES FLUORO-2 ACRYLIQUE ET DIHALOGENO-3,3
FLUORO-2 ACRYLIQUES ET DE LEURS DERIVES

5

DESCRIPTION

La présente invention a pour objet de
nouveaux alcools qui sont les dihalogéno-3,3 fluoro-2
propénols-1, utilisables comme produits précurseurs de
10 l'acide fluoro-2 acrylique ou d'un halogénure de cet
acide en vue de la préparation des fluoro-2 acrylates.

Les fluoro-2 acrylates ont un grand intérêt
industriel car leurs polymères ou copolymères entrent
dans la composition de nombreux matériaux tels que des
15 peintures, des vernis, des résines dentaires et des
pare-brise spéciaux.

Les fluoro-2 acrylates peuvent être obtenus
par des méthodes classiques à partir de l'acide fluoro-
2-acrylique ou d'un halogénure de l'acide fluoro-2
20 acrylique.

On connaît aussi une méthode de préparation
des fluoro-2 acrylates qui fait appel à la fluoro-2
acroléine en tant que composé précurseur.

La fluoro-2 acroléine peut être préparée par
25 condensation du dichlorofluorométhane avec l'éther n-
butylvinyle, comme il est décrit par H. MOLINES et
al. dans "Synthesis" (1985) pages 754 à 756.

Un halogénure de l'acide fluoro-2 acrylique
par exemple le fluorure de l'acide fluoro-2 acrylique,
30 peut être préparé à partir du tétrafluoro-2,2,3,3-
oxétane par ouverture du cycle, comme il est décrit
dans le brevet européen EP-A-0 136 668.

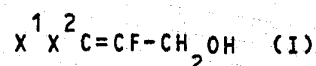
Les procédés décrits dans ce brevet européen
ont l'inconvénient d'être relativement difficiles à

mettre en oeuvre car ils exigent un certain nombre d'étapes pour arriver aux halogénures de l'acide fluoro-2 acrylique.

La présente invention a précisément pour
5 objet de nouveaux dihalogéno-3,3 fluoro-2 propénols-1 qui permettent de préparer les halogénures de l'acide fluoro-2 acrylique d'une manière beaucoup plus simple.

Ces dihalogéno-3,3 fluoro-2 propénols-1 répondent à la formule :

10



dans laquelle X^1 et X^2 qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome de fluor, de chlore
15 ou de brome.

Les composés décrits ci-dessus sont utilisables en particulier pour la préparation des halogénures de l'acide fluoro-2 acrylique qui peuvent être transformés en acide fluoro-2 acrylique ou en ses
20 dérivés.

Dans ce cas, lorsque le composé de formule (I) est destiné à la préparation du fluorure d'acide, l'un au moins des X^1 et X^2 représente le fluor et l'autre peut représenter le chlore ou le brome.

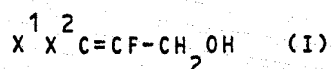
25

Lorsque le composé de formule (I) est destiné à la préparation du chlorure d'acide, l'un au moins des X^1 et X^2 représente le chlore et aucun des deux X^1 et X^2 ne représente le fluor.

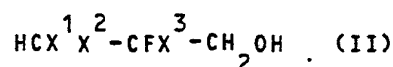
Lorsque le composé de formule (I) est destiné
30 à la préparation du bromure d'acide, X^1 et X^2 représentent le brome.

Les dihalogéno-3,3 fluoro-2 propénols-1 répondant à la formule :

35



dans laquelle X^1 et X^2 qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome de fluor, de chlore ou de brome, peuvent être préparés facilement à partir des alcools saturés halogénés correspondants. Dans ce cas on traite un alcool de formule :



dans laquelle X^1 et X^2 ont la signification donnée ci-dessus et X^3 est un atome de fluor, de chlore ou de brome, identique ou différent de X^1 et/ou X^2 , par un composé organométallique de formule R^1Li dans laquelle R^1 est un radical alkyle, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, et on sépare du milieu réactionnel le dihalogéno-3,3 fluoro-2 propénol-1 de formule (I) ainsi obtenu.

Cette réaction est généralement effectuée à une température de 0 à 40°C, dans un solvant organique anhydre tel que l'éther. Le composé organolithien peut être en particulier le méthyllithium.

Ce procédé est analogue à celui décrit par C. WAKSELMAN et al. dans J. Org. Chem., 1977, 42, pages 565 et 566, mais de façon surprenante il conduit à un résultat différent.

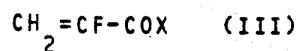
Dans cet article, la réaction d'un composé halogéné RCF_2-CF_2H avec un composé organolithien R^1NLi conduit à l'obtention du composé $R-CF=CF-NR^1$. Or, dans l'invention, en traitant l'alcool de formule (II) à la température ambiante avec un composé organolithien R^1Li on obtient l'alcool de formule (I) au lieu de former le composé $R-CX^1=CF-CH_2OH$. En effet, ce composé ne se forme qu'en faible proportion et la réaction conduit essentiellement au composé de formule (I) recherché, ce qui est un résultat surprenant.

Les alcools de formule (II) utilisés comme produit de départ pour cette réaction sont des composés du commerce ou des composés faciles à préparer par des méthodes classiques, par exemple par condensation radicalaire du méthanol sur les oléfines halogénées, comme il est décrit par J.D. La Zerte dans JACS (1955), vol.77, p.910.

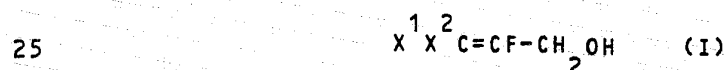
On peut préparer en particulier le tétrafluoropropanol selon R.M. Joyce - US 2 559 628 (1951).

Les alcools de formule (I) de l'invention peuvent être transformés en halogénures de l'acide fluoro-2 acrylique en une seule étape.

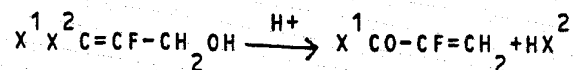
Aussi l'invention a également pour objet un procédé de préparation d'un halogénure de l'acide fluoro-2 acrylique de formule :



dans laquelle X est un atome de fluor, de chlore ou de brome, caractérisé en ce que l'on traite en milieu acide un dihalogéno-3,3 fluoro-2 propénol-1 de formule :



dans laquelle X^1 et X^2 qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome de fluor, de chlore ou de brome, pour obtenir par transposition allylique l'halogénure d'acide fluoro-2 acrylique de formule (III). Cette réaction correspond au schéma réactionnel suivant :



Cette réaction est effectuée en milieu acide tel que l'acide sulfurique, en solution dans un solvant organique par exemple dans du chlorure de méthylène ou du tétrachloroéthane. Dans ce dernier cas, après
 5 réaction, on distille généralement l'halogénure d'acide directement du milieu réactionnel sous un léger vide et on le piège dans un bain froid.

Pour obtenir l'halogénure d'acide voulu il convient de partir d'un dérivé de formule (I) dans
 10 laquelle X^1 et X^2 sont choisis dans ce but.

Ainsi, si l'on veut obtenir le fluorure d'acide l'un au moins des X^1 et X^2 est le fluor. Si l'on veut obtenir un chlorure d'acide, X^1 est le chlore et X^2 est le chlore ou le brome. Lorsqu'on veut obtenir
 15 le bromure d'acide, X^1 et X^2 sont le brome.

En effet, c'est l'halogène le plus lourd qui est éliminé préférentiellement.

Les halogénures d'acide de formule (III) peuvent être utilisés pour la préparation de l'acide fluoro-2 acrylique ou de ses dérivés, en particulier
 20 les esters.

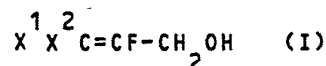
Aussi, l'invention a également pour objet un procédé de préparation de l'acide fluoro-2 acrylique ou de ses esters de formule :

25

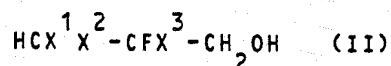


dans laquelle R^2 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle de 1 à 10 atomes de carbone ou un
 30 radical aryle, qui comprend les étapes suivantes :

a) - préparer un dihalogéno-3,3 fluoro-2 propénol-1 de formule :



dans laquelle X^1 et X^2 qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome de fluor, de chlore ou de brome, par traitement d'un alcool de formule :

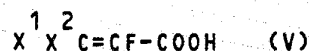


dans laquelle X^1 et X^2 ont la signification donnée ci-dessus et X^3 est un atome de fluor, de chlore ou de brome, identique ou différent de X^1 et/ou X^2 , par un composé organométallique de formule R^1Li dans laquelle R^1 est un radical alkyle, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, et par séparation du milieu réactionnel du dihalogéno-3,3 fluoro-2 propénol-1 de formule (I) ainsi obtenu,

b) - à traiter en milieu acide le dihalogéno-3,3 fluoro-2 propénol-1 de formule (I) ainsi obtenu pour obtenir par transposition allylique un halogénure d'acide fluoro-2 acrylique de formule $CH_2=CF-COX$ (III) dans laquelle X est un atome de fluor, de chlore ou de brome, et

c) - à hydrolyser ou estérifier l'halogénure d'acide de formule (III) par réaction avec un composé de formule R^2-OH dans laquelle R^2 a la signification donnée ci-dessus.

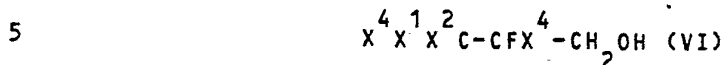
Les composés de formule (I) de l'invention peuvent aussi être utilisés pour la préparation d'acides dihalogéno-3,3 fluoro-2 acrylique de formule :



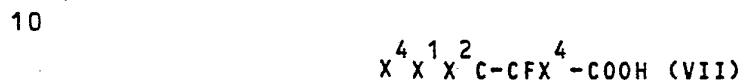
dans laquelle X^1 et X^2 qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome de fluor, de chlore ou de brome.

Dans ce cas on effectue les étapes suivantes :

- halogéner un dihalogéno-3,3 fluoro-2 propénol-1 de formule (I) par un halogène X_2^4 pour former un tétrahalogéno fluoro-2 propanol de formule :



- oxyder le tétrahalogéno fluoro-2 propanol de formule (VI) ainsi obtenu pour le convertir en acide .. tétrahalogéno fluoro-2 propanoïque de formule :



- convertir l'acide tétrahalogéno fluoro-2 propanoïque de formule (VII) ainsi obtenu en acide dihalogéno-3,3 fluoro-2 acrylique de formule (V) par réaction avec un métal réducteur.

Dans ce procédé, l'halogène X_2^4 utilisé pour former le tétrahalogéno fluoro-2 propanol est choisi de façon à être plus facilement éliminé que les halogènes X^1 et X^2 du composé de formule (I).

20 Lorsque X^1 et X^2 sont le fluor, X^4 peut être le chlore, le brome ou l'iode.

Lorsque l'un des X^1 et X^2 est du chlore, X^4 peut être du chlore, du brome ou de l'iode.

25 Lorsque l'un des X^1 et X^2 est du brome, X^4 peut être du brome ou de l'iode.

La réaction d'oxydation qui suit peut être effectuée en utilisant des réactifs d'oxydation spécifiques des alcools allyliques, comme MnO_2 , CrO_3 -pyridine, $CrO_3-H_2SO_4$. On peut aussi utiliser le permanganate de potassium dans l'acide acétique.

30 Pour la dernière étape de conversion de l'acide de formule (VII) en acide de formule (V), on effectue la réaction avec un métal réducteur tel que le zinc.

35

Ce procédé est très intéressant car les acides de formule (V) sont des monomères pouvant conduire à des polymères ayant des propriétés optiques intéressantes, qui ne présentent pas d'absorption notable dans le proche infrarouge, ce qui les rend utilisables pour la réalisation de fibres optiques, comme il est décrit par B. BOUTEVIN et al. dans J. Fluorine Chem., 1987, 37, 150 et 151 - 169.

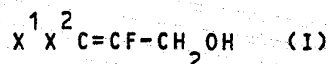
Les polymères des composés de formule (V) ou leurs esters peuvent aussi trouver des utilisations intéressantes comme membranes fonctionnelles résistantes.

Les esters des acides de formule (V) répondent à la formule :

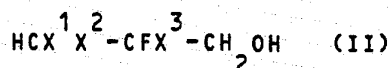


dans laquelle X^1 et X^2 qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome de fluor, de chlore ou de brome et R^3 est un radical alkyle ou aryle. Ils peuvent être préparés par un procédé analogue comprenant les étapes successives suivantes :

a) - préparer un dihalogéno-3,3 fluoro-2 propénol-1 de formule :



dans laquelle X^1 et X^2 ont la signification donnée ci-dessus, par traitement d'un alcool de formule :

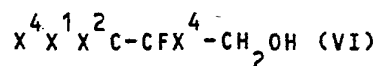


dans laquelle X^1 et X^2 ont la signification donnée ci-dessus et X^3 est un atome de fluor, de chlore ou de brome, identique ou différent de X^1 et/ou

5 X_1^2 , par un composé organométallique de formule $R_1 Li$ dans laquelle R_1 est un radical alkyle, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, et par séparation du milieu réactionnel du dihalogéno-3,3 fluoro-2 propénol-1 de formule (I) ainsi obtenu,

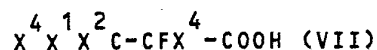
b) - halogéner le dihalogéno-3,3 fluoro-2 propénol-1 de formule (I) ainsi obtenu par un halogène X_2^4 pour former un tétrahalogéno fluoro-2 propanol de formule :

10



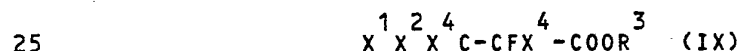
c) - oxyder le tétralogéno fluoro-2 propanol de formule (VI) ainsi obtenu pour le convertir en acide tétralogéno fluoro-2 propanoïque de formule :

15



d) - estérifier l'acide tétrahalogéno fluoro-2 propanoïque de formule (VII) ainsi obtenu par un alcool ou un phénol de formule $R_3 OH$ dans laquelle R_3 a la signification donnée ci-dessus pour former l'ester de formule :

20



dans laquelle X_1^1 , X_1^2 , X_1^4 et R_3^3 ont la signification donnée ci-dessus, et

e) - convertir l'ester de formule (IX) ainsi obtenu en ester d'acide dihalogéno-3,3 fluoro-2 acrylique de formule (VIII) par réaction avec un métal réducteur.

30

35 Dans l'invention, les radicaux aryle susceptibles d'être utilisés pour R_2^2 et R_3^3 sont par exemple les radicaux phényle, biphényle, naphthyle,

anthracényle non substitués ou substitués par un ou plusieurs substituants tels que les atomes d'halogène, les radicaux alkyle et éther.

Les composés de formule (I) de l'invention sont donc des composés très intéressants car ils permettent d'accéder, dans des conditions douces et par des procédés comportant peu d'étapes, aux fluoro-2 acrylates servant à la préparation de polymères et copolymères ayant un intérêt industriel important.

Les exemples suivants sont donnés bien entendu à titre non limitatif pour illustrer l'invention.

EXEMPLE 1 : Préparation d'alcool trifluoroallylique

$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CH}_2\text{OH}$ (composé n°1)

On utilise le procédé de l'invention pour préparer un composé de formule (I) avec $\text{X}^1=\text{X}^2=\text{F}$.

Dans un tricol muni d'une entrée d'azote, d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant et d'une garde au chlorure de calcium, refroidi à 0°C, on introduit 20g (151 mmol) de tétrafluoropropanol $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ et 20 ml d'éther. Sous agitation, on fait couler goutte à goutte 320 mmol de CH_3Li . Au bout de cinq heures à température ambiante, on refroidit à 0°C et on acidifie par un excès d'acide chlorhydrique concentré (18 ml environ). On essore sur célite, on sépare la phase étherée, on la lave au bicarbonate de sodium et on la sèche sur du sulfate de magnésium. Après élimination de l'éther, on distille sous un léger vide (100 Torr) 13 kPa. On recueille ainsi 17g d'un mélange bouillant à 60°C sous 13 kPa. Ce mélange contient 74% du composé n°1, 16% de $\text{CH}_3\text{CF}=\text{CF}-\text{CH}_2\text{OH}$ et 10% du tétrafluoropropanol de départ. Par rectification, on obtient 12,5g (112 mmol) du composé n°1 ayant un point d'ébullition de 98°C ; le rendement est de 74%.

L'analyse par résonance magnétique nucléaire

donne les résultats suivants :

^1H RMN CDCl_3/TMS : δ ppm : 4.4 (dxdxd, CH_2O , $J_{\text{HF}} = 2,3$ et 22 Hz).

5 ^{19}F RMN $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$: δ ppm : -104,5 (dxdxt,

$\text{CF} = ,^3J_{\text{FF}} = 32, ^2J_{\text{FF}} = 84, ^4J_{\text{HF}} = 2$ Hz) - 121 (dxdxt,

10 $\text{CF} = ,^3J_{\text{FF}} = 120, ^4J_{\text{HF}} = 3$ Hz), - 179 (dxdxd, $\text{CF} = ,^3J_{\text{HF}} = 22$ Hz).

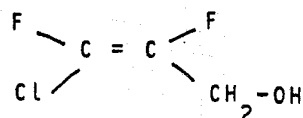
Analyse élémentaire $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_3\text{O}$. M=112

	C (%)	H (%)
15 - calculé	32,17	2,7
- trouvé	32,34	2,75

EXEMPLE 2 : Préparation de l'alcool chloro-3 difluoro-2,3 allylique, $\text{CFCl}=\text{CF}-\text{CH}_2\text{OH}$ (composé n°2).

On opère comme dans l'exemple 1 en introduisant 137 mmol de CH_3Li dans une solution de 10g (68,4 mmol) d'alcool $\text{HCFC}=\text{CF}-\text{CH}_2\text{OH}$ dans 10ml d'éther anhydre. Après cinq heures, on neutralise le milieu par l'acide chlorhydrique concentré (17 ml environ) après avoir ajouté 50ml d'eau salée. On décante la phase organique, on la lave et on la sèche sur du sulfate de magnésium. Quand l'éther est éliminé, on distille le produit de la réaction sous un vide partiel Eb:90-95°C (17 kPa, 125 Torr).

On recueille ainsi 7,86g de produit. Ce produit contient 74% du composé n°2 que l'on sépare soit par rectification, soit par chromatographie en phase vapeur. Le rendement est de 73%. Il s'agit d'un mélange des isomères E et Z dans un rapport E/Z égal à 45/55, qui bout à 116°C.

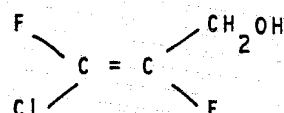
Isomère E

¹H RMN CDCl₃/TMS : δ ppm : 4,4 (dxt, CH₂, ³J_{HF}=22 Hz,

⁴J_{HF}=2 Hz)

¹⁹F RMN CDCl₃/CFCl₃ : δ ppm : -104 (dxt, CFCl,

³J_{FF}=14 Hz) - 141 (dxt, CFCH₂, ³J_{FF}=14 Hz).

Isomère Z

¹H RMN CDCl₃/TMS : δ ppm : 4,4 (dxt, CH₂, ³J_{HF}=22 Hz,

⁴J_{HF}=5 Hz)

¹⁹F RMN CDCl₃/CFCl₃ : δ ppm : -122 (dxt, CFCl,

³J_{FF}=138 Hz) - 152 (dxt, CFCH₂, ³J_{HF}=22 Hz).

IR(CDCl₃) : 3300 cm⁻¹ CH₂OH, 1710 cm⁻¹ CF=CFCl.

Analyse élémentaire C₃H₃ClF₂O (M=128,5)

	C (%)	H (%)
- calculé	28,04	2,35
- trouvé	28,18	2,48

EXEMPLE 3 : Préparation du fluorure de fluoro-2 acryloyle CH₂=CF-COF, (composé n°3)

Dans un appareil à distiller muni d'un récepteur taré et refroidi à -70°C, on introduit 10ml d'acide sulfurique concentré et un barreau aimanté.

Sous agitation, on fait tomber goutte à goutte sur cet acide 2,5g (22,5 mmol) d'alcool trifluoroallylique (composé n°1). La réaction est exothermique. A la fin de l'addition, on tire sous un léger vide (27kPa, 200 Torr). On recueille dans le récepteur 1,15g (12,5 mmol) de fluorure de fluoro-2 acryloyle. Le rendement est de 55%.

Analyse par RMN

¹H RMN CDCl₃/TMS : δ ppm : 5,6 (CH=) ;

10

6 (dxd, CH=, ²J_{HH} = 4 Hz)

¹⁹F RMN CDCl₃/CFCl₃ : δ ppm :

15 +14 (d, CF=O, ³J_{FF} = 18 Hz) - 117 (2dxd, CF=, ³J_{HF} = 12 et 46 Hz).

EXEMPLE 4 : Préparation du fluorure de fluoro-2 acryloyle CH₂=CF-COF (composé n°3)

20 On suit le même mode opératoire que dans l'exemple 3, mais en partant du composé n°2. Dans ce cas, on utilise 4,5g (35 mmol) du composé n°2 et 10ml d'acide sulfurique concentré. On recueille 2,7g (29 mmol) du composé n°3. Le rendement est de 82%.

25 On remarque l'absence de composé de formule : CH₂=CF-COCl.

EXEMPLE 5 : Préparation du fluoro-2 acrylate de phényle CH₂=CF-COOC₆H₅ (composé n°4)

30 Le distillat obtenu dans l'exemple 3 est dilué dans 10ml de CH₂Cl₂. On y ajoute 1,2g (12,7 mmol) de phénol et on laisse une nuit à température ambiante. On lave au bicarbonate de sodium, à l'eau et on sèche sur du sulfate de magnésium. Après élimination du solvant, on obtient 1,6g (10 mmol) du composé n°4. Le rendement est de 78%. On purifie par chromatographie

35

sur colonne de silice avec du CH_2Cl_2 . Le composé n°4 passe en tête. On obtient 0,9g (5,4 mmol) de composé n°4 pur.

Analyse par RMN

5 ^1H RMN CDCl_3/TMS : δ ppm : 5,37 (dxd, $\text{CH}=\text{}$, $^3J_{\text{HF}}=14$, $^2J_{\text{HH}}=4$ Hz) 5,8 (dxd, $\text{CH}=\text{}$, $^3J_{\text{HF}}=45\text{Hz}$) ; 7,3 (n, C_6H_5).

10 ^{19}F RMN $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$: δ ppm : -117 (dxd, CF).

IR(CCl_4) : 1745 cm^{-1} (COOR) ; 1660 cm^{-1} ($\text{CH}_2=\text{CF}$).

Analyse élémentaire : $\text{C}_9\text{H}_7\text{FO}_2$ (M=160)

	C (%)	H (%)
15 - calculé	65,08	4,24
- trouvé	64,94	4,31

EXEMPLE 6 : Préparation du fluoro-2 acrylate d'éthyle, $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COOC}_2\text{H}_5$ (composé n°5)

20 On suit le même mode opératoire que dans l'exemple 5 en remplaçant le phénol par l'éthanol. On obtient ainsi le composé n°5 de point d'ébullition : 101°C . Le rendement est de 70%.

Analyse RMN

25 ^1H RMN CDCl_3/TMS : δ ppm : 1,3 (t, CH_3 , $^3J_{\text{HF}}=7$ Hz) ; 4,3 (q, CH_2) ; 5,25 (dxd, $\text{CH}=\text{}$, $^3J_{\text{HF}}=14\text{Hz}$, $^2J_{\text{HH}}=3$ Hz) ; 5,67 (dxd, $\text{CH}=\text{}$, $^3J_{\text{HF}}=45$ Hz).

30 ^{19}F RMN $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$: δ ppm : -97 (dxd, CF=).

IR(CCl_4) : 1745 cm^{-1} (COOR) ; 1660 cm^{-1} ($\text{CH}_2=\text{CF}$).

35 Analyse élémentaire : $\text{C}_5\text{H}_7\text{FO}_2$ (M=118)

	C (%)	H (%)
- calculé	50,89	5,97
- trouvé	50,25	5,82

5 EXEMPLE 7 : Préparation de dibromo-2,3 trifluoro-2,3,3 propanol, $\text{BrCF}_2\text{-CFBr-CH}_2\text{OH}$ (composé n°6).

On introduit 7ml (21g, 134 mmol) de brome dans une solution de 15g (134 mmol) de composé n°1 dans 150 ml de CH_2Cl_2 . On chauffe à reflux pendant 1h et on laisse pendant une nuit sous agitation. On lave deux
10 fois à l'eau, on sèche sur du sulfate de magnésium et on évapore le solvant. On obtient 27g de produit brut. Après rectification, on obtient 23g (84,5 mmol) de composé n°6 Eb : 80° (2,7 kPa, 20 Torr). Le rendement est de 62%.

15 Analyse par RMN

^1H RMN CDCl_3/TMS : δ ppm : 4,25 (d, CH_2O , $^3\text{J}_{\text{HF}} = 16$ Hz).

^{19}F RMN $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$: δ ppm : -55,4 (dxd, CF_2Br ,

20 $^3\text{J}_{\text{FF}} = 18$ et $^2\text{J}_{\text{FF}} = 184$ Hz) ; -55,6 (dxd, CF_2Br ,

$^3\text{J}_{\text{FF}} = 18$ Hz) ; -124 (dxd, CFBr).

IR(CCL_4) : 3600 cm^{-1} .

Analyse élémentaire : $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_2\text{F}_3\text{O}$ (M=272)

	C (%)	H (%)
- calculé	13,24	1,11
- trouvé	13,46	1,02
	Br (%)	F (%)
- calculé	58,82	20,95
30 - trouvé	58,21	20,81

EXEMPLE 8 : Préparation de l'acide dibromo-2,3 trifluoro-2,3,3 propanoïque, $\text{BrCF}_2\text{CFBrCOOH}$ (composé n°7)

On introduit par portions et sous agitation, 20,5g (129 mmol) de KMnO_4 dans une solution de 22,9g
35 (84 mmol) du composé n°6 dans 80ml d'acide acétique. On

agite pendant 24 heures et on termine par un chauffage vers 60°C pendant une heure. Alternativement, on ajoute par portions dans le milieu, 40ml de bisulfite de sodium à 37,5% et 170ml d'acide sulfurique à 20%. On obtient une solution limpide incolore. On introduit 15g de sel avant d'extraire 3 fois au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée, séchée sur du sulfate de magnésium et distillée pour éliminer les solvants et l'acide acétique. Les produits lourds sont ensuite distillés sous vide de trompe à eau. Le composé n°7 est recueilli dans la fraction bouillant sous 20 Torr (2,7 kPa) à 120°C, ce qui donne 12g (42 mmol) de composé n°7, soit un rendement de 51%.

Analyse par RMN

¹⁹F RMN $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$: δ ppm : -55 (dxd, CF_2Br , $^2J_{\text{FF}}=184$, $^3J_{\text{FF}}=16$ Hz) ; -58 (dxd, CF_2Br , $^3J_{\text{FF}}=18$ Hz) ; -124 (dxd, CFBr).

EXEMPLE 9 : Préparation du dibromo-2,3 trifluoro-2,3,3 propanoate de méthyle, $\text{CF}_2\text{Br}-\text{CFBrCOOCH}_3$ (composé n°8)

On porte à reflux pendant 5h une solution contenant 5g (17,4 mmol) de composé n°7, 15ml de méthanol absolu et 2ml d'acide sulfurique concentré. On laisse refroidir, on verse dans 100ml d'eau salée et on extrait à l'éther. La phase étherée est lavée au bicarbonate de sodium, à l'eau, et séchée. La rectification donne 4,0g (13,3 mmol) du composé n°8 bouillant sous 15 Torr, 2 kPa à 70°C. Le rendement est de 76%.

Analyse par RMN

¹H RMN CDCl_3/TMS : δ ppm : 4,1 (s, CH_3).

¹⁹F RMN $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$: δ ppm : -53 (dxd, CF_2Br ,

$^2J_{FF} = 192 \text{ Hz}$, $^3J_{FF} = 17 \text{ Hz}$) -57 (dxd, CF_2Br , $^3J_{FF} = 17 \text{ Hz}$) -
-123 (t, CFBr).

EXEMPLE 10 : Préparation de trifluoroacrylate de méthyle
le $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{COOCH}_3$ (composé n°9)

Dans une colonne à distiller munie d'un récepteur refroidi à -70°C , on introduit 7ml d'éther anhydre, 1,3g (20 mmol) de Zn en poudre et une pincée d'hydroquinone. On fait tomber sous agitation sur ce mélange une solution de 4,3g (14,3 mmol) du composé n°8 dans 4ml d'éther anhydre. La réaction est exothermique. On agite pendant une heure, puis tire sous un léger vide (20,2 kPa, 150 Torr) pour distiller jusqu'à sec. Le distillat est rectifié en présence d'hydroquinone. On obtient 1,7g (12 mmol) du composé n°9, Eb:80-85°. Le rendement est de 83%.

Analyse par RMN

^1H RMN CDCl_3/TMS : δ ppm : 4,1 (s, CH_3).

^{19}F RMN $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$: δ ppm : -86 (dxd, $\text{CF}=$,

$^2J_{FF} = 28 \text{ Hz}$, $^3J_{FF} = 36 \text{ Hz}$) ; -98 (dxd, $\text{CF}=$, $^3J_{FF} = 120 \text{ Hz}$) ;

-184 (dxd, $\text{CF}=$).

EXEMPLE 11 : Préparation de l'acide trifluoroacrylique,
 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{COOH}$ (composé n°10).

Dans une colonne à distiller munie d'un agitateur, d'un récepteur refroidi à -70°C , on introduit 7ml d'éther anhydre, 1,5g (23 mmol) de zinc en poudre et une pincée d'hydroquinone. On fait tomber goutte à goutte, sous agitation, dans ce mélange une solution de 6,5g (22,7 mmol) du composé n°7 dans 4ml d'éther anhydre. La réaction est exothermique. On agite pendant une heure puis on tire sous vide de trompe à eau pour distiller à sec. Le distillat est rectifié en

présence d'hydroquinone, ce qui donne 2,4g (19 mmol) du composé n°10. Eb : environ 80°C sous 15 Torr. Le rendement est de 85%.

Analyse par RMN

5 ¹⁹F RMN CDCl₃/CFCl₃ : δ ppm : -88 (dxd, CF=, $^2J_{FF}$ =30Hz, $^3J_{FF}$ =36 Hz) ; -97 (dxd, CF=, $^3J_{FF}$ =120 Hz) ;
-182,5 (dxd, CF=).

REVENDECATIONS

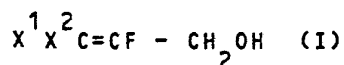
1. dihalogéno-3,3 fluoro-2 propénol-1
répondant à la formule :



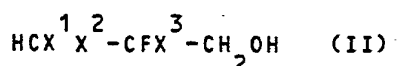
dans laquelle X^1 et X^2 qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome de fluor, de chlore ou de brome.

10 2. dihalogéno-3,3 fluoro-2 propénol-1 selon la revendication 1, caractérisé en ce que X^1 est un atome de fluor et X^2 est un atome de chlore ou de brome.

15 3. Procédé de préparation d'un dihalogéno-3,3 fluoro-2 propénol-1 répondant à la formule :



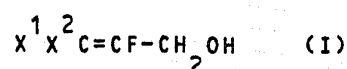
20 dans laquelle X^1 et X^2 , qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome de fluor, de chlore ou de brome, caractérisé en ce qu'il consiste à traiter un alcool de formule :



25 dans laquelle X^1 et X^2 ont la signification donnée ci-dessus et X^3 est un atome de fluor, de chlore ou de brome, identique ou différent de X^1 et/ou X^2 , par un composé organométallique de formule $R Li$ dans laquelle
30 R est un radical alkyle, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, et à séparer du milieu réactionnel le dihalogéno-3,3 fluoro-2 propénol-1 de formule (I) ainsi obtenu.

35 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que R est le radical méthyle.

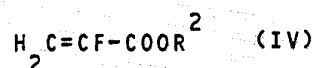
5 5. Procédé de préparation d'un halogénure de l'acide fluoro-2 acrylique de formule $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COX}$ (III) dans laquelle X est un atome de fluor, de chlore ou de brome, caractérisé en ce que l'on traite en milieu acide un dihalogéno-3,3 fluoro-2 propénol-1 de formule:



10 dans laquelle X^1 et X^2 qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome de fluor, de chlore ou de brome, pour obtenir par transposition allylique l'halogénure d'acide fluoro-2 acrylique de formule (III).

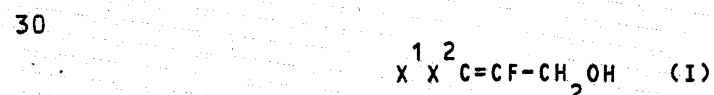
15 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que X représente un atome de fluor et en ce que l'un au moins des X^1 et X^2 est un atome de fluor.

20 7. Procédé de préparation de l'acide fluoro-2 acrylique ou de ses esters de formule :



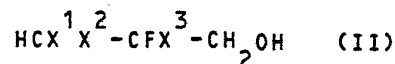
25 dans laquelle R^2 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle de 1 à 10 atomes de carbone, ou un radical aryle, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

a) - préparer un dihalogéno-3,3 fluoro-2 propénol-1 de formule :



35 dans laquelle X^1 et X^2 qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome de fluor, de chlore ou de brome, par traitement d'un alcool de

formule :



- 5 dans laquelle X^1 et X^2 ont la signification donnée ci-dessus et X^3 est un atome de fluor, de chlore ou de brome, identique ou différent de X^1 et/ou X^2 , par un composé organométallique de formule R^1Li dans laquelle R^1 est un radical alkyle, de
- 10 préférence de 1 à 4 atomes de carbone, et par séparation du milieu réactionnel du dihalogéno-3,3 fluoro-2 propénol-1 de formule (I) ainsi obtenu,
- b) - à traiter en milieu acide le dihalogéno-3,3 fluoro-2 propénol-1 de formule (I) ainsi obtenu
- 15 pour obtenir par transposition allylique un halogénure d'acide fluoro-2 acrylique de formule $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COX}$ (III) dans laquelle X est un atome de fluor, de chlore ou de brome, et
- c) - à hydrolyser ou estérifier l'halogénure d'acide de
- 20 formule (III) par réaction avec un composé de formule R^2-OH dans laquelle R^2 a la signification donnée ci-dessus.

8. Procédé de préparation d'un acide dihalogéno-3,3 fluoro-2 acrylique de formule :

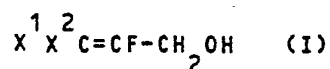
25



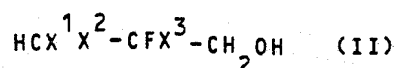
30 dans laquelle X^1 et X^2 qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome de fluor, de chlore ou de brome, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes :

- a) - préparer un dihalogéno-3,3 fluoro-2 propénol-1 de formule :

35



dans laquelle X^1 et X^2 ont la signification donnée ci-dessus, par traitement d'un alcool de formule :



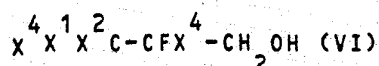
5

dans laquelle X^1 et X^2 ont la signification donnée ci-dessus et X^3 est un atome de fluor, de chlore ou de brome, identique ou différent de X^1 et/ou X^2 , par un composé organométallique de formule R^1Li dans laquelle R^1 est un radical alkyle, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, et par séparation du milieu réactionnel du dihalogéno-3,3 fluoro-2 propénol-1 de formule (I) ainsi obtenu,

10

15

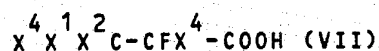
b) - halogéner le dihalogéno-3,3 fluoro-2 propénol-1 de formule (I) ainsi obtenu par un halogène X^4 pour former un tétrahalogéno fluoro-2 propanol de formule :



20

c) - oxyder le tétrahalogéno fluoro-2 propanol de formule (VI) ainsi obtenu pour le convertir en acide tétrahalogéno fluoro-2 propanoïque de formule :

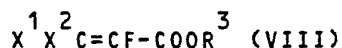
25



30

d) - convertir l'acide tétrahalogéno fluoro-2 propanoïque de formule (VII) ainsi obtenu en acide dihalogéno-3,3 fluoro-2 acrylique de formule (V) par réaction avec un métal réducteur.

9. Procédé de préparation d'un ester d'acide dihalogéno-3,3 fluoro-2 acrylique de formule :

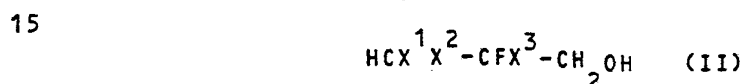


dans laquelle X^1 et X^2 qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome de fluor, de chlore ou de brome, et R^3 est un radical alkyle ou aryle, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes :

a) - préparer un dihalogéno-3,3 fluoro-2 propénol-1 de formule :

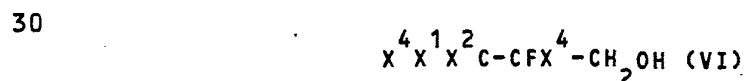


dans laquelle X^1 et X^2 ont la signification donnée ci-dessus, par traitement d'un alcool de formule :



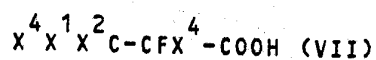
dans laquelle X^1 et X^2 ont la signification donnée ci-dessus et X^3 est un atome de fluor, de chlore ou de brome, identique ou différent de X^1 et/ou X^2 , par un composé organométallique de formule $R^1 Li$ dans laquelle R^1 est un radical alkyle, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, et par séparation du milieu réactionnel du dihalogéno-3,3 fluoro-2 propénol-1 de formule (I) ainsi obtenu,

b) - halogéner le dihalogéno-3,3 fluoro-2 propénol-1 de formule (I) ainsi obtenu par un halogène X^4 pour former un tétrahalogéno fluoro-2 propanol de formule :



c) - oxyder le tétrahalogéno fluoro-2 propanol de formule (VI) ainsi obtenu pour le convertir en acide tétrahalogéno fluoro-2 propanoïque de

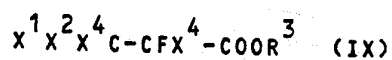
formule :



5

- d) - estérifier l'acide tétrahalogéno fluoro-2 propa-
noïque de formule (VII) ainsi obtenu par un alcool
ou un phénol de formule $R^3 OH$ dans laquelle R^3 a la
signification donnée ci-dessus pour former l'ester
de formule :

10



15

dans laquelle X^1 , X^2 , X^4 et R^3 ont la
signification donnée ci-dessus, et

- e) - convertir l'ester de formule (IX) ainsi obtenu en
ester d'acide dihalogéno-3,3 fluoro-2 acrylique de
formule (VIII) par réaction avec un métal
réducteur.