

L'objectif principal de ce travail est l'obtention des composés diéniques dont les microstructures reproduisent respectivement des enchaînements 1,4-4,1 de polyisoprènes, 1,4-1,4 de polyisoprène cobutadiène et 1,4-1,4 de polybutadiènes et qui constituent par là des modèles très représentatifs de ces polymères.

L'application au système méthyl-4 octène-4 / cyclooctadiène-1,5 des conditions expérimentales permettant la synthèse du dodécadiène-4,8 5 par métathèse entre l'octène-4 et le cyclooctadiène-1,5 (4,7) avec les meilleurs rendements conduit à la récupération des produits de départ. Par contre, les conditions restant égales par ailleurs, l'utilisation de quantités de catalyseurs plus importantes conduit à la formation des produits de métathèse escomptés.

Les réactions sont conduites sous atmosphère inerte et à température ambiante. Le méthyl-4 octène-4 est préparé à partir de pentanone-2 par réaction de WITTIG et purifié par distillation sur sodium.

Le cyclooctadiène-1,5 est purifié par distillation sur sodium.

Le système catalytique $WCl_6/EtAlCl_2$ (8) est préparé par adjonction d'une solution benzénique d' $EtAlCl_2$ dans la solution benzénique d'alcènes contenant WCl_6 . Les quantités respectives des différents constituants sont telles que :

$$\frac{Al}{W} = 4 \quad a = \frac{[alcènes]}{[WCl_6]} = 320 \quad 1,5 < b = \frac{[méthyl-4 octène-4]}{[cyclooctadiène]} < 2,2$$

$$c = [alcènes] = 1 M \text{ dans le benzène}$$

Pour des valeurs de a égales à 2 000 ou 1 000 habituellement utilisées, les résultats sont négatifs. La préparation du catalyseur en présence des alcènes permet d'éviter l'évolution du système vers les alkylations du benzène.

Le système catalytique est détruit après 30 mn de réaction par adjonction de traces de méthanol. Les mélanges réactionnels sont analysés par chromatographie en phase vapeur (colonne 30% SE 30 à 170°C) en utilisant le décane comme référence interne (Tableau I) Aucun alkylbenzène dérivé du méthyl-4 octène-4 ou des diènes n'a été décelé dans les mélanges par cette méthode, ni par spectrographie de RMN. Ce résultat révèle une sélectivité totale de l'évolution de la réaction vers la métathèse.

Le diméthyl-4,9 dodécadiène-4,8 3 et le méthyl-4 dodécadiène-4,8 4 ont été isolés par distillation et caractérisés par spectrographie dans l'Infra-Rouge et de RMN (Tableau II). Les proportions relatives de structures cis et trans des doubles liaisons méthylées sont déterminées par référence aux intégrations des pics de résonance magnétique nucléaire correspondants aux groupements méthyles. La spectrographie dans l'Infra-Rouge met

Tableau I : Influence du rapport $b = [\text{méthyl-4 octène-4}] / [\text{cyclooctadiène}]$ sur les rendements en diènes obtenus évalués par C.P.V.








b	Rdt % diène <u>3</u>		Rdt % diène <u>4</u>		Rdt % diène <u>5</u>		Rdt % global en diènes	
	Rdt/COD	Rdt / 	Rdt/COD	Rdt / 	Rdt/COD	Rdt / 	par rapport au cyclo-octadiène	par rapport au méthyl-4 octène-4
1,66	15	17	24	28,6	13	14,6	52	60
1,93	18	18,6	25	25,5	14,5	15	58	59
2,14	22	20	31	28	15	13	68	61

Tableau II : caractéristiques physiques et spectrographiques des produits nouveaux isolés

Produits	Points d'ébullition	Indices	Déplacements chimiques en RMN (a)			
						
diméthyl-4,9			1,57 (trans)			
dodécadiène-4,8	$Eb_{2mm} = 72^\circ C$	$n_D^{20} = 1,457$		2 (m)	5,18 (m)	
<u>3</u>			1,67 (cis) (35%)			
méthyl-4			1,57 (trans)			
dodécadiène-4,8	$Eb_{2mm} = 59^\circ C$	$n_D^{20} = 1,454$		2 (m)	5,18 (m)	5,4 (m)
<u>4</u>			1,67 (cis) (33%)			

(a) solvant = C_6D_6 - référence : TMS - (m) = multiplet

en évidence pour le méthyl-4 dodécadiène-4,8 et le dodécadiène-4,8 une forte prédominance de doubles liaisons disubstituées de structure trans (forte absorption à 970 cm^{-1} et pas d'absorption à 1400 et 725 cm^{-1})

Les résultats obtenus montrent que, par utilisation de quantités de catalyseurs suffisamment importantes, la formation de diènes par réaction croisée de métathèse entre le méthyl-4 octène-4 et le cyclooctadiène-1,5 est réalisable sélectivement avec des rendements comparables à ceux obtenus au cours de l'étude de la réaction croisée entre l'octène-4 et le cyclooctadiène-1,5. Les rendements observés montrent une conversion du méthyl-octène par transalkylidénation avec un taux au moins égal à 60%. Par ailleurs, l'analyse stéréochimique des produits formés montre que pour ces exemples, la stéréospécificité de la réaction de métathèse pour la formation des doubles liaisons disubstituées trans n'est pas observée pour la formation des doubles liaisons trisubstituées.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A.UCHIDA, Y.HAMANO, Y.MUKAI, S.HATSUDA
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 10 N°4 372 (1971)
- (2) G.DOYLE - J.Catalysis 30 118 (1973)
- (3) R.ROSSI, P.DIVERSI, A.LUCHERINI, L.PORRI
Tetrahedron Letters 11 879 (1974)
- (4) C.PINAZZI, D.REYX
C.R.Acad.Sci. Sér. C 276 1077 (1973)
- (5) R.L.BANKS et R.B.REGIER, Ind.Eng. Chem.; Prod.Res.Develop. 10, 46 (1971)
- (6) E.A.OFSTEAD - Syn.Rubber Symp. 4 n°2, 42 (1969)
- (7) C.PINAZZI, I.GUILMET, D.REYX, Bull.Soc.Chim. à parafre
- (8) N.CALDERON, H.Y.CHEN, K.W.SCOTT, Tetrahedron Letters 34 3327 (1967)
et N.CALDERON, E.A.OFSTEAD, J.P.WARD, W.A.JUDY, K.W.SCOTT
J.Am.Chem.Soc. 90 4133 (1968)