

TELOMERISATION PAR CATALYSE REDOX—VIII

ADDITION DU TETRACHLORURE DE CARBONE SUR DES MONOMERES DIETHYLENIQUES NON CONJUGUES

M. CORALLO et Y. PIETRASANTA*

Laboratoire de Chimie Appliquée, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier,
8 Rue Ecole Normale, 34075 Montpellier Cédex, France

(Received in France 9 February 1976; Received in the UK for publication 11 March 1976)

Résumé—La réaction de télomérisation par catalyse redox nous a permis de réaliser la synthèse de composés d'addition 2:1 du tétrachlorure de carbone sur monomères diéthyléniques à doubles liaisons non conjuguées. Nous observons cependant dans certains cas la formation prépondérante de composés de monoaddition, ainsi que l'existence de réactions de dégradation ou de polymérisation.

Abstract—The syntheses of 2:1-adducts from carbon tetrachloride with non-conjugated dienes were realised by redox catalysis. However, in some cases, predominant 1:1-adduct formation was observed, as well as degradation and polymerisation reactions.

Nous effectuons la synthèse des composés d'addition 2:1 du tétrachlorure de carbone avec des monomères diéthyléniques du type $\text{CH}_2=\text{CH}-[\text{Q}]-\text{CH}=\text{CH}_2$, Q étant un groupement alkyle ou aryle possédant diverses fonctions ou hétéroatomes. Les produits d'addition attendus ont pour formule générale $\text{CCl}_3-\text{CH}_2-\text{CHCl}-[\text{Q}]-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_3$. Ce travail représente la première partie d'une étude sur la synthèse directe d'oligomères téléchéliques par télomérisation de monomères avec des agents télogènes fonctionnels renfermant un groupement trichlorométhyle. Les monomères diéthyléniques ont été très peu étudiés en télomérisation. Nous pouvons citer l'étude de quelques réactions d'addition d'halogénométhane sur des dioléfines chlorées,¹ et sur des éthers diallyliques^{2,3} et divinyls.⁴ Ces réactions ont été effectuées par amorçage radicalaire.

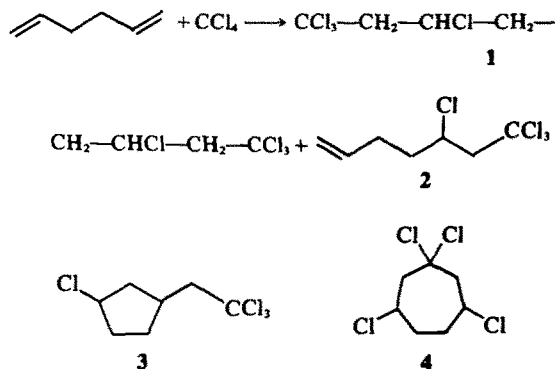
Pour réaliser la synthèse des composés d'addition 2, nous avons préféré mettre en oeuvre la réaction de télomérisation par catalyse redox. L'avantage de ce type d'amorçage sur les autres, qu'ils soient thermiques, radicalaires, ou par rayonnements UV et γ , est qu'il permet une meilleure orientation de la réaction vers de faibles degrés de polymérisation.^{5,6} En particulier, l'utilisation de sels de cuivre oriente sélectivement la réaction vers la formation du composé de monoaddition du télogène sur la double liaison du taxogène.^{5,13} Le mécanisme de la réaction proposé par Vofsi⁹ a été repris par Zvezdin *et al.*,¹⁶ ces auteurs insistent sur l'importance de la coordination autour du métal et sur le caractère concerté du mécanisme.

Nous avons donc étudié de manière systématique le comportement de divers monomères diéthyléniques au cours de la réaction de télomérisation avec le tétrachlorure de carbone, catalysée par les sels de cuivre. Nous avons en particulier, isolé et identifié dans chaque cas tous les télomères d'ordre 1. Les télomères d'ordre supérieur, formés dans des proportions très faibles compte tenu du système catalytique utilisé, n'ont pas été étudiés.

RESULTATS ET DISCUSSION

La réaction de l'hexadiène 1,5 avec le tétrachlorure de carbone conduit à un mélange de plusieurs composés,

résultant principalement de la diaddition 1, mais aussi de la monoaddition 2 et de réactions de cyclisation 3 et 4:



Les composés aliphatiques 1 et 2 sont ceux normalement attendus. Le composé cyclopentanique 3 résulte du réarrangement d'un intermédiaire réactionnel. La formation du produit 4 peut s'expliquer par cyclisation du composé de monoaddition 2; tout se passe comme s'il y avait addition d'une extrémité de la molécule jouant le rôle de télogène sur l'autre extrémité contenant la double liaison et jouant le rôle de taxogène. Il s'agirait donc d'une réaction de télomérisation intramoléculaire.

Il existe également divers autres produits secondaires dont le principal est le composé oléfinique 5, $\text{CCl}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_3$, résultant de la monodéshydrochloration du composé 1.

La réaction précédente est effectuée à 120°C pendant 20 h en utilisant comme catalyseur, soit le chlorure cuivreux anhydre, soit le chlorure cuivrique avec chlorhydrate de triéthylamine comme co-catalyseur. C'est le premier système catalytique qui conduit aux taux de transformation les plus élevés, les produits formés restant dans les mêmes proportions respectives. Bien que l'hexadiène 1,5 soit un monomère donnant de nombreuses réactions de réarrangement,¹⁷ il est possible de contrôler sa réactivité vis-à-vis du tétrachlorure de carbone dans les conditions de catalyse redox. Ainsi on peut orienter la synthèse vers la formation du composé 1 par rapport aux composés 2, 3 et 4 en faisant varier le rapport initial r_0 des

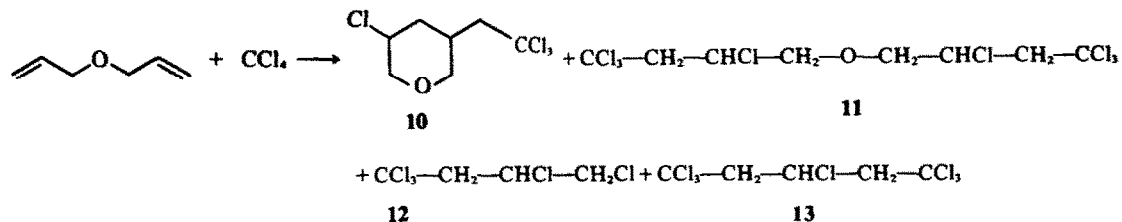
quantités relatives de taxogène et de télégène: lorsque $r_0 = 1$ les composés de monoaddition représentent 40% des produits formés et lorsque $r_0 = 0.5$, on en obtient 10%.

Nous avons ensuite étudié la réaction du tétrachlorure de carbone sur le divinylbenzène. Nous disposions en réalité comme réactif d'un mélange équimoléculaire de divinylbenzène et d'éthylvinylbenzène, chaque produit comportant lui même en mélange les isomères méta et para. La réaction se fait de façon pratiquement quantitative; on obtient en effet respectivement le composé de monoaddition sur l'éthylvinylbenzène: $\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, 6, et celui de diaddition sur le divinylbenzène: $\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl-C}_6\text{H}_4\text{-CHCl-CH}_2\text{-CCl}_3$, 7. Ces produits ont pu être isolés. La structure rigide du divinylbenzène empêche ici la formation de produits cycliques.

Dans la série des monomères divinylques, nous avons ensuite mis en oeuvre l'adipate de divinyle et le diéthylèneglycol divinyléther. Le premier monomère donne des réactions de dégradation dans les conditions de la réaction. Le second conduit à un polymère réticulé 8 sans réaction de télomérisation. Ces essais confirment la mauvaise réactivité des liaisons éthyléniques portant un hétéroatome, par exemple un atome d'oxygène, dans la réaction de télomérisation par catalyse redox aux sels de cuivre. Cette réaction n'a en effet jamais été décrite à notre connaissance. Il est préférable d'utiliser pour ce type de monomères, dont nous n'avons pas poursuivi l'étude compte tenu de la faible réactivité, un système catalytique à base de sels de fer, qui nécessite un seuil de température moins élevé.¹⁸

Les monomères diallyliques étudiés se répartissent en deux catégories: d'une part, ceux qui renferment deux doubles liaisons situées en β d'un hétéroatome et d'autre part, des diesters de l'acool allylique.

Le diallylether donne avec CCl_4 un mélange de plusieurs composés:



Le produit principal de la réaction est le composé 10. Un autre composé de monoaddition cyclique 9, qui n'a pas pu être isolé à l'état pur, se forme dans des proportions très faibles. La formation préférentielle du composé de monoaddition 10 est expliquée dans la Fig. 1 à partir du mécanisme de Zvezdin et en considérant en outre que l'effet donneur de l'atome d'oxygène favorise une stéréochimie particulière à l'intérieur de la sphère de coordination (complexe C).

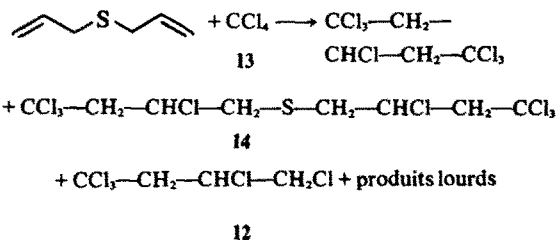
Le transfert d'un atome de chlore sur le radical (réaction (a)) est défavorisé au profit de l'addition de la deuxième liaison éthylénique du monomère sur le radical (réaction b). La réaction de transfert s'effectue alors sur le nouveau radical formé pour donner le composé 10. (Le mécanisme de cyclisation permet également d'expliquer la formation du composé 3 à partir de l'hexadiène 1,5; cependant, dans ce dernier cas l'absence d'un hétéroatome favorisant la coordination de la deuxième liaison éthylénique, diminue la probabilité d'existence de

ce processus et le pourcentage de monoadduct cyclique est alors très faible).

Le pourcentage de composé de diaddition 11 par rapport au composé de monoaddition 10 est indépendant du rapport r_0 , mais augmente sensiblement par dilution du mélange réactionnel; ainsi, ce pourcentage passe de 6 à 15% lorsque le rapport $R = (\text{solvant})/(\text{télégène})$ passe de 1.2 à 2. Nous n'avons cependant pas pu améliorer ce résultat et obtenir sélectivement le composé de diaddition 11.

Les autres produits de la réaction 12 et 13, mis en évidence par CPV ne se forment qu'à l'état de traces. Leur formation est cependant caractéristique des monomères allyliques (Fig. 2). Nous pouvons également signaler la présence d'acétate de tétrachloro-2,4,4,4 butyle, formé à partir d'acétate d'allyle contenu dans le monomère.

Le deuxième monomère diallylique envisagé est le diallylthioéther qui donne la réaction suivante:



Les taux de transformation du monomère en composés 13, 14 et 12 sont respectivement de 50%, 5% et 3%; le reste de monomère est combiné sous forme de télomères d'ordre supérieur et de produits lourds. La formation prépondérante du composé 13, et l'importance des produits lourds sont expliquées par la rupture homolytique de la liaison C-S d'un intermédiaire réactionnel,

donnant une oléfine qui va additionner le tétrachlorure de carbone et un radical amorçant une réaction de polymérisation (Fig. 2).

Ce processus de dégradation a déjà été observé dans le cas des monomères allyliques tels que les chlorures d'allyle¹⁹ et de méthallyle.^{20,21} Nous constatons cependant qu'il est très amplifié dans le cas d'un thioéther allylique.

Nous avons enfin étudié dans cette série, la réactivité de la diallylamine. Une réaction très exothermique est observée lorsque les réactifs sont mis en contact. Cette réaction est attribuée à la formation d'un complexe entre la fonction amine et le tétrachlorure de carbone²² catalysée par les sels de Cu(I). Si l'on maintient le mélange réactionnel à l'ébullition, nous constatons la formation de polymères. Nous isolons en particulier après précipitation dans l'éther éthylique un polymère de formule brute $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{N})_n$ 15. Plusieurs réactions simultanées ont donc eu lieu: une réaction de télomérisation entre le monomère et tétrachlorure de carbone; une réaction de

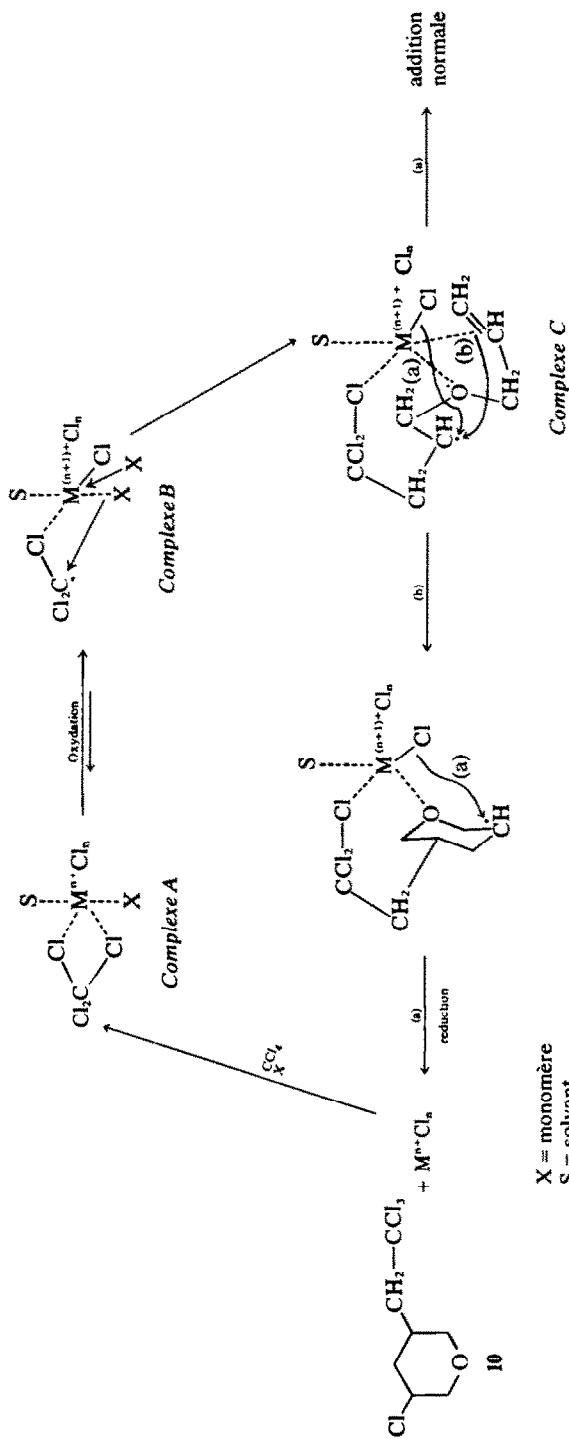


Fig. 1. Mécanisme de formation de 10.

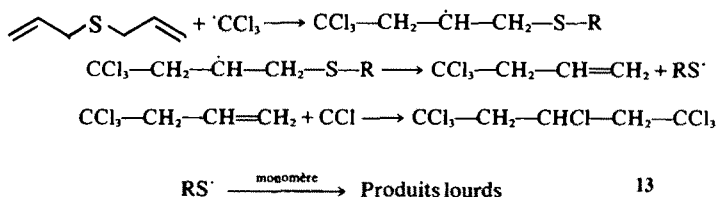


Fig. 2. Mécanisme de formation de 13.

déshydrogénation de la fonction amine (des liaisons imines sont mises en évidence par spectroscopie IR); une réaction de polymérisation amorcée par un groupement $\cdot\text{CCl}_3$ formé, soit à partir du système catalytique, soit par décomposition du complexe amine-tétrachlorure de carbone. Cette dernière réaction est en effet décrite par Biaselle *et al.*²³ dans le cas du complexe *n*-butylamine-

tétrachlorure de carbone: $\text{RNH}_2-\text{CCl}_4 \rightarrow \text{RNH}_2^+\text{Cl}^- + \cdot\text{CCl}_3$.

Cette réaction de polymérisation sera favorisée du fait que le catalyseur, coordonné par la fonction amine, ne pourra pas donner de réaction de transfert d'atome de Cl. Compte tenu de ces nombreuses réactions parasites, l'utilisation de la diallylamine est à rejeter pour la synthèse de composés de diaddition.

Nous constatons donc que les monomères renfermant un hétéroatome en β des liaisons éthyléniques conduisent très difficilement à des composés de diaddition avec le tétrachlorure de carbone par catalyse redox.

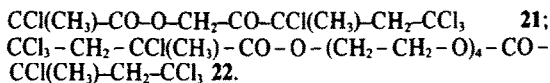
Les diesters allyliques donnent par contre le produit recherché sans réactions de dégradation. Ainsi le succinate de diallyle donne le composé de diaddition $\text{CCl}_3-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_3$, 16; le composé de monoaddition $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_3$, 17 peut également être isolé lorsque le rapport r_0 est supérieur à 1.

De même, le maléate de diallyle donne préférentiellement le composé de diaddition $\text{CCl}_3-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_3$, 18; il est intéressant de noter, dans ce cas, la mauvaise réactivité de la double liaison située à l'intérieur de la chaîne, qui montre que la réaction est très sensible aux gênes stériques.

Le phtalate de diallyle donne une réaction de dégradation avec formation prépondérante d'anhydride phtalique 19 à partir d'un intermédiaire réactionnel; en effet, un essai à blanc, sans télégène, ne provoque pas la formation de 19.

Nous pouvons cependant conclure de ces études que la présence d'une fonction carboxylique en β d'une liaison éthylénique modifie peu la réactivité de cette liaison vis-à-vis du tétrachlorure de carbone.

La dernière série des monomères étudiés est celle des composés diacryliques et diméthacryliques. D'après Freidlina et Chukovskaya⁵ les liaisons acryliques ne donnent pas de réactions d'addition ou de télomérisation avec des télégènes trichlorométhylés si l'on utilise un procédé d'amorçage radicalaire pur (peroxydes, composés azoïques). L'étude bibliographique confirme qu'aucune réaction de ce type n'a été décrite. La catalyse aux sels de cuivre nous a cependant permis de préparer les composés d'addition 2:1 du tétrachlorure de carbone sur les monomères diacryliques et diméthacryliques avec de très bons rendements. Ainsi, le diacrylate de butanediol et les diméthacrylates d'éthylène glycol et de tétraéthylène glycol conduisent respectivement aux composés d'addition suivants: $\text{CCl}_3-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CO}-\text{O}(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_3$, 20; $\text{CCl}_3-\text{CH}_2-$



Les quantités de composés de monoaddition obtenues avec ces monomères sont très faibles. La vitesse d'addition du tétrachlorure de carbone sur ce type de liaison éthylénique est donc plus grande que dans le cas des liaisons allyliques. Ceci a été vérifié en effectuant la réaction sur le méthacrylate d'allyle. Ce dernier monomère donne principalement le composé de diaddition $\text{CCl}_3-\text{CH}_2-\text{CCl}(\text{Me})-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_3$, 23; le composé de monoaddition sur la double liaison acrylique $\text{CCl}_3-\text{CH}_2-\text{CCl}(\text{Me})-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$, 24 est isolé en quantité importante (15%); les composés de dégradation 12 et 13, déjà observés avec les autres monomères allyliques, ainsi que des télomères d'ordre supérieur sont également mis en évidence.


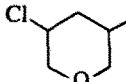
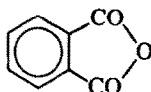
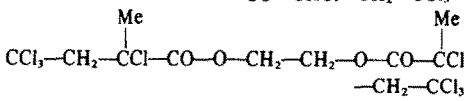
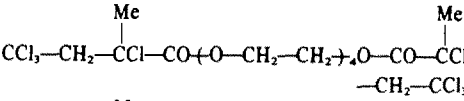
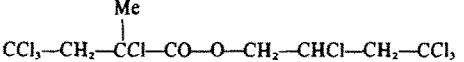
CONCLUSION

L'ensemble des résultats obtenus est résumé dans Tableau 1. Cette étude nous a permis d'établir les conditions nécessaires, concernant la formule des monomères diéthyléniques, pour obtenir les composés de diaddition du tétrachlorure de carbone, lorsqu'on effectue la réaction de télomérisation par catalyse aux sels de cuivre; (a) la proximité des deux liaisons éthyléniques est à éviter. Ce peut être réalisé en particulier par la présence de groupements qui augmentent la rigidité de la molécule (noyaux aromatiques, fonctions carboxyliques); et (b) afin de limiter les réactions de cyclisation, de dégradation de chaîne ou de polymérisation, il est préférable que le monomère ne comporte pas d'hétéroatomes susceptibles de se coordonner avec le catalyseur.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les analyses ont été effectuées au service central de microanalyse du C.N.R.S. division Montpellier E.N.S.C.M. Les points de fusion non corrigés ont été déterminés en capillaire à l'aide de l'appareil du Dr Totoli. Les spectres de masse ont été réalisés avec un appareil CEC 21.100C à double focalisation ou un appareil JEOL (JMF 100). Le courant d'ionisation est de 100 ou 300 μA et l'énergie d'ionisation 70 ou 75 eV. La température de la source varie selon le produit à analyser. Nous donnons les valeurs *m/e* des pics. La masse de tous les fragments contenant *n* atomes de chlore a été calculée à partir de ^{35}Cl après vérification de l'allure caractéristique des *n* + 1 pics donnés par ce fragment. La chromatographie en phase vapeur a été réalisée sur un appareil Perkin-Elmer F.30. Les colonnes utilisées ont les caractéristiques suivantes: L = 1 m, $\phi = 1/8''$, phase stationnaire: graisse de silicone OV1 ou OV17 (25%) sur Chromosorb G. Le gaz vecteur est de l'azote (débit 30 cm^3/min). La programmation de température est de 20°/min entre 60° et 290°. Les chromatographies sur colonne sont effectuées sur support de silice 0.02 = 0.5 mm). Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectrographe Varian A 60. La référence interne est le TMS; les déplacements chimiques sont exprimés en ppm et les constantes de couplage en Hz. Tous les télomères présentent un système ABX pour la partie $-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_3$; la résolution de ces systèmes a montré que les constantes J_{AX} et J_{BX} sont du même signe dans tous les cas.

Tableau 1. Telomerisation de monomeres diethyleniques avec CCl₄

Type de monomère	Monomere	Produit principal	
Dioléfinique	Hexadiene 1-5	CCl ₃ -CH ₂ -CHCl-CH ₂ -CH ₂ -CHCl-CH ₂ -CCl ₃	1
	Divinylbenzene	CCl ₃ -CH ₂ -CHCl-  -CHCl-CH ₂ -CCl ₃ (o, m, p)	7
Diallylique	Diallylether	 -CH ₂ -CCl ₃	10
	Diallylthioether	CCl ₃ -CH ₂ -CHCl-CH ₂ -CCl ₃	13
	Diallylamine	Polymerisation	
	Succinate de diallyle	CCl ₃ -CH ₂ -CHCl-CH ₂ -O-CO-CH ₂ -CH ₂ -CO -O-CH ₂ -CH ₂ -CHCl-CH ₂ -CCl ₃	16
	Maleate de diallyle	CCl ₃ -CH ₂ -CHCl-CH ₂ -O-CO-CH=CH-CO -O-CH ₂ -CHCl-CH ₂ -CCl ₃	18
	Phtalate de diallyle		19
Divinylique	Adipate de divinyle	Degradation	
	Diethyleneglycoldivinylether	Polymerisation	
Diacyrique	Diacylate de butanediol	CCl ₃ -CH ₂ -CHCl-CO-O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O- CO-CHCl-CH ₂ -CCl ₃	20
	Diméthacrylate d'éthyléneglycol		21
	Diméthacrylate de tétraéthyléneglycol		22
Acrylique- Allylique	Méthacrylate d'allyle		23

D'une façon générale la réaction de télomérisation est effectuée dans des tubes de Carius en verre Pyrex ($\phi = 23$ mm L = 260 mm). Ils sont placés dans un autoclave "Prolabo" à agitation par balancement et à régulation de température. Les systèmes catalytiques utilisés sont constitués soit par le chlorure cuivreux (système A) soit par le chlorure cuivrique en présence de chlorhydrate de triéthylamine (système B). Le solvant est l'acétonitrile. Les conditions stoechiométriques sont définies par les grandeurs: $r_0 = 2$ (monomère)/(télomère), $R = (\text{Solvant})/(\text{télomère})$ et $C = (\text{catalyseur})/(\text{télomère}) = 10^{-2}$. Les valeurs de r_0 , R , ainsi que la température et la durée de la réaction sont précisées dans chaque cas. Lorsque la réaction est terminée, le mélange réactionnel est lavé avec une solution d'acide chlorhydrique à 10%, puis une solution saturée de carbonate de sodium, puis à l'eau. Les produits sont ensuite séparés et purifiés par distillation, chromatographie solide-liquide ou recristallisation.

Telomerisation de l'hexadiene 1-5 avec CCl₄

La réaction est effectuée à 120°C pendant 20 h avec les deux systèmes catalytiques et pour différentes valeurs de r_0 comprises entre 0.5 et 1 et de R entre 2 et 4. Après traitement, nous obtenons par distillation une fraction légère ($E_b^{100} = 80^\circ\text{C}$) constituée du mélange des produits 2, 3, 4 et 5, séparés ultérieurement par chromatographie sur colonne. La fraction lourde ($E_b^{100} = 145^\circ\text{C}$) est constitué du composé 1.

Octachloro-1,1,1,3,6,8,8,8,octane 1. $E_b^{100} = 145^\circ\text{C}$; $F = 68^\circ\text{C}$; (éther de pétrole); CCM (éther de pétrole) Rf: 0.2 (Trouvé: C, 24.62; H, 2.62; Cl, 72.89. Calc. pour $C_8H_{10}Cl_8$: C, 24.62; H, 2.36; Cl, 72.82%). RMN (CDCl₃): massif complexe centré à δ 2.25 (4H), système ABX (6H) à δ 3.25, 3.42, 4.43, $J_{AB} = 16$, $J_{AX} = J_{BX} = 5$. Spectre de masse: (M-Cl)⁺ 351 (0.1), 315 (1), 279 (0.5), 254 (5), 243 (17), 219 (20), 207 (13), 183 (17), 171 (10), 147 (25), 135 (10), 123

(25), 117 (15), 111 (60), 109 (100), 107 (2), 99 (10), 87 (21), 75 (36), 51 (20), 41 (20), 39 (20).

Tétrachloro-5,7,7,7,heptène 1-2. CCM (éther de pétrole) R_f: 0.8 (Trouvé: C, 36.21; H, 4.26; Cl, 59.98. Calc. pour $C_7H_{10}Cl_4$: C, 36.63; H, 4.27; Cl, 60.20%). RMN (CCl₄): multiplet non résolu entre δ 3.9 et 5.7 (3H), massif centré à δ 2.15 (4H), système ABX (3H) à δ 3.3, 3.13 et 4.25, $J_{AB} = 15.5$, $J_{AX} = J_{BX} = 5$. Spectre de masse: M⁺ 234 (3), 199 (7), 163 (20), 127 (40), 109 (27), 102 (27), 91 (33), 81 (30), 78 (33), 68 (63), 55 (100), 41 (63), 39 (60).

Chloro-1, trichloro-2,2,2-éthyl -4, cyclopentane 3 et tétrachloro-1,1,3,6-cycloheptane 4. CCM (éther de pétrole) R_f: 0.6. Composés isolés en mélange et identifiés par spectrométrie de masse. (Trouvé: C, 36.03; H, 4.29; Cl, 59.75. Calc. pour $C_7H_{10}Cl_4$: C, 36.63; H, 4.27; Cl, 60.20%). Spectre de masse: pics attribués à 3: M⁺ 234 (0.3), 117 (9) 1 Cl, 81 (43), 67 (9). Pics attribués à 4: 234 (0.3), 199 (16), 163 (100), 127 (42), 91 (45). Autres pics: 185 (1), 149 (15), 113 (15), 77 (21).

Telomerisation du divinylbenzene avec CCl₄

La réaction est effectuée avec le système catalytique A à 150°C pendant 7h ($r_0 = 0.9$ et $R = 3.9$). Les produits 6 et 7 sont isolés par distillation.

Di(tétrachloro-1,3,3,3-propyl)benzène 7. $E_b^{100} = 155^\circ\text{C}$. (Trouvé: C, 32.6; H, 2.38; Cl, 65.10. Calc. pour $C_{12}H_{10}Cl_4$: C, 32.9; H, 2.3; Cl, 64.8%). RMN (CCl₄): massif centré à δ 7.41 (4H), système ABX (6H) à δ 3.57, 3.48, 5.26, $J_{AB} = 15.5$, $J_{AX} = 5.33$, $J_{BX} = 6.67$.

Tétrachloro-1,3,3,3-propyl éthyl benzène 6. $E_b^{100} = 125^\circ\text{C}$. RMN (CCl₄): triplet à δ 1.24 (3H) $J = 7.5$, quadruplet à δ 2.66 (2H) $J = 7.5$, massif centré à δ 7.18 (4H), triplet à δ 5.2 (1H) $J = 5.5$, doublet à δ 3.52 (2H) $J = 5.5$ (seul adduct ne présentant pas de système ABX).

Telomerisation du diallylether avec CCl₄

La réaction est effectuée avec le système catalytique A à 120°C pendant 20–24 h et pour différentes valeurs de r_0 comprises entre 0.5 et 1 et de R entre 2 et 4. Les produits sont séparés sur colonne de silice en éluant avec un mélange éther-éther de pétrole 10–90.

Chloro-2 trichloro-2,2,2-éthyl-4-tétrahydropyranne 10. CCM (éther-éther de pétrole 10–90) R_f : 0.45. (Trouvé: C, 33.40; H, 4.03; Cl, 56.39. Calc. pour C₇H₁₀Cl₃: C, 33.37; H, 4.00; Cl, 56.28%). RMN (CCl₄): multiplets à δ 2.85 (4H), δ 3.5–3.9 (5H), δ 4.05 (1H). Spectre de masse: M⁺ 240 (4), 249 (8), 233 (2), 220 (5), 215 (18), 214 (6), 213 (10), 185 (22), 184 (20), 179 (15), 157 (18), 149 (42), 143 (10), 135 (28), 124 (38), 121 (1), 118 (66), 117 (30), 113 (50), 109 (50), 101 (48), 96 (48), 89 (72), 88 (64), 85 (20), 83 (5), 79 (100), 77 (68), 75 (62), 69 (68), 67 (50), 63 (36), 61 (36), 55 (46), 53 (68), 49 (36), 41 (68), 39 (72), 29 (60), 27 (46).

Di-tétrachloro-2,4,4,4-butyl éther 11

CCM (éther-éther de pétrole 10–90) R_f : 0.9. (Trouvé: C, 24.33; H, 2.45; Cl, 69.94. Calc. pour C₈H₁₀Cl₄O: C, 23.68; H, 2.48; Cl, 69.89%). RMN (CDCl₃): système ABX et XMN à δ 3.13 (1H), 3.40 (1H), 4.37 (1H), 3.76 (1H), 3.86 (1H), $J_{AX} = 3.57$, $J_{BX} = 6.43$, $J_{AB} = 16$, $J_{MX} = 3.1$, $J_{NX} = 8.4$, $J_{MN} = 11$. Spectre de masse: (M–HCl)⁺ 366 (1), 330 (1), 249 (2), 223 (12), 213 (5), 193 (24), 187 (74), 157 (100), 139 (17), 121 (71), 117 (38), 109 (43), 97 (55), 87 (36), 85 (48), 83 (33), 75 (28), 63 (24), 61 (38), 51 (40), 49 (28), 41 (24), 39 (28), 29 (19), 27 (24).

Telomerisation du diallylethioether avec CCl₄

La réaction est effectuée avec le système catalytique A à 130°C pendant 22 h ($r_0 = 1$, R = 1.3). Les produits de la réaction sont isolés par chromatographie sur silice en éluant tout d'abord avec de l'éther de pétrole, pour séparer 12 et 13, puis avec de l'éther éthylique pour obtenir 14 et des produits lourds. Les taux de transformation du monomère en 12, 13 et 14 sont respectivement de 3, 50 et 5%.

Heptachloro-1,1,1,3,5,5,5 pentane 13. CCM (éther de pétrole) R_f : 0.4. (Trouvé: C, 19.41; H, 1.89; Cl, 79.28. Calc. pour C₇H₅Cl₇: C, 19.17; H, 1.61; Cl, 79.22%). RMN (CCl₄): système (AB)₂X à δ 3.32 (2H), 3.42 (2H), 4.71 (1H), $J_{AB} = 16$, $J_{AX} = 3.65$, $J_{BX} = 7.85$. Spectre de masse: (M–Cl)⁺ 275 (7), 239 (8), 203 (10), 193 (2), 179 (13), 167 (4), 157 (9), 143 (100), 131 (7), 121 (16), 117 (18), 109 (24), 97 (10), 96 (13), 83 (38), 82 (5), 73 (12), 61 (16), 49 (10).

Pentachloro-1,1,1,3,4 butane 12. CCM (éther de pétrole) R_f : 0.45. RMN (CCl₄): systèmes ABX et XMN à δ 3.18 (1H), 3.49 (1H), 4.5 (1H), 3.75 (1H), 3.92 (1H), $J_{AB} = 16$, $J_{AX} = 3$, $J_{BX} = 7$, $J_{MN} = 12$, $J_{MX} = 3.7$, $J_{NX} = 8.3$. Spectre de masse: (M–Cl)⁺ 193 (58), 179 (5), 157 (100), 143 (36), 121 (28), 117 (17), 111 (18), 109 (18), 107 (4), 96 (40), 83 (33), 75 (16), 61 (23), 49 (20).

Di-tétrachloro-4,4,4,2 butyl thioether 14. CCM (éther de pétrole) R_f : 0.1. Ce composé est isolé en présence d'une impureté de formule brute C₁₁H₁₅Cl₆S₂, identifié en spectrométrie de masse ($m/e = 526$ (9Cl)) et dont la structure supposée est CCl₃–CH₂–CHCl–CH₂–S–CH₂–CHCl–CH₂–S–CH₂–CHCl–CH₂–CCl₃. La structure de 14 a été établie par spectrométrie de masse (fragmentation identique à celle de l'homologue oxygéné 11). Spectre de masse: (M–Cl)⁺ 383 (5), 347 (30), 333 (30), 323 (10), 311 (5), 301 (30), 275 (5), 265 (60), 251 (40), 249 (40), 239 (10), 229 (15), 216 (70), 213 (55), 203 (25), 193 (15), 181 (90), 167 (88), 157 (75), 143 (65), 140 (50), 131 (60), 121 (70), 117 (30), 109 (75), 105 (60), 95 (60), 91 (50), 85 (60), 75 (95), 73 (95), 59 (55), 49 (10), 45 (100), 41 (90), 27 (30).

Reaction de la diallylamine avec CCl₄

Une réaction très exothermique est observée lorsque les réactifs sont mis en contact. Le mélange est maintenu à l'ébullition pendant 40 h ($r = 1$, R = 1.3, système catalytique A). Un polymère brun brillant 15 est obtenu par précipitation dans l'éther (F = 90–130°C). Trouvé: C, 33.83; H, 3.92; N, 5.4; Cl, 52.66. Calc. pour C₇H₁₀Cl₄N: C, 33.6; H, 4.00; N, 5.6; Cl, 56.71%. RMN (CDCl₃) massif non résolu entre δ 2.5–5.5. IR (KBr) cm⁻¹: 3400, 1920, 1675, 1510, 1400–1460, 780, 750, 700.

Telomerisation du succinate de diallyle avec CCl₄

La réaction est effectuée avec le système catalytique A à 130°C pendant 22 h ($r = 1$, R = 1.3). Les produits sont séparés par

chromatographie sur colonne (éluant éther-éther de pétrole 10–90). On obtient respectivement les produits 12, 13, 17 et 16, avec des taux de transformation du monomère de 4,4,10 et 60%.

Succinate de di-tétrachloro-2,4,4,4 butyle 16. CCM (éther-éther de pétrole 30–70) R_f : 0.65. (Trouvé: C, 28.51; H, 2.90; Cl, 55.89. Calc. pour C₁₂H₁₄Cl₄O₄: C, 28.49; H, 2.79; Cl, 56.07%). RMN (CCl₄), singulet à δ 2.65 (2H), système ABXY₂ à δ 3.19, 3.27, 4.25, 4.45, $J_{AB} = 10.5$, $J_{AX} = 2.74$, $J_{BX} = 5.26$, $J_{XY} = 9$, $J_{AY} = J_{BY} = 1$).

Telomerisation du maleate de diallyle avec CCl₄

La réaction est effectuée avec le système catalytique A à 130°C pendant 22 h ($r = 1$, R = 1.3). Le composé de diaddition 18 formé avec un taux de transformation du monomère de 55% est purifié par chromatographie sur colonne (éluant éther-éther de pétrole 10–90).

Maléate de di-tétrachloro-2,4,4,4 butyle 18. CCM (éther) R_f : 0.6. (Trouvé: C, 29.20; H, 2.37; Calc. pour C₁₂H₁₂Cl₄O₄: C, 28.6; H, 2.40. RMN (CCl₄), massif centré à 3.25 (2H), massif centré à δ 4.5 (3H), singulet à δ 6.9 (1H). Spectre de masse 500 (0.2), 465 (0.5), 429 (1), 307 (1), 291 (22), 275 (10), 253 (10), 238 (10), 193 (40), 157 (100), 143 (90), 135 (20), 121 (65), 117 (40), 109 (65), 98 (75), 85 (66), 83 (55), 73 (78), 61 (70), 50 (50), 48 (50), 41 (99).

Reaction du phthalate de diallyle avec CCl₄

La réaction est effectuée à 130°C pendant 22 h avec le système catalytique A (R = 2, $r = 0.5$ –1). La formation de plusieurs composés volatiles est mise en évidence par CPV, ainsi que l'anhydride phthalique F = 130°C (éther éthylique (Trouvé: C, 24.69; H, 2.72; Calc. C, 64.86; H, 2.70). Un essai à blanc sans télogène ne provoque pas la dégradation du phthalate de diallyle.

Telomerisation du diacrylate de butane diol avec CCl₄

Préparation du monomère: un mélange de 9 g (0.1 m) de butane diol 1,4, 21.6 g (0.3 m) d'acide acrylique, 2 g d'acide paratoluène sulfonique, 2 g de cuivre en poudre, dans 50 ml de benzène, est porté à reflux en absence de lumière. La réaction est arrêtée après obtention de 3.6 g (0.2 m) d'eau dans le séparateur (4 h). La télomérisation est effectuée sur le mélange brut obtenu après distillation du benzène et de l'acide acrylique en excès sur colonne chargée de lamelles de cuivre. La réaction est faite avec le système catalytique B à 110°C pendant 22 h ($r = 1$, R = 1.3). Le composé de diaddition est purifié par chromatographie sur colonne (éluant éther-éther de pétrole 50–50).

Di-tétrachloro-2,4,4,4 butanoate de butane diol 20. CCM (éther-éther de pétrole 40–60) R_f : 0.95. RMN (CCl₃), multiplets centrés à δ 1.8 (2H) et 4.26 (2H); système ABX à δ 3.21, 3.76, 4.60 (3H), $J_{AB} = 15$, $J_{AX} = 8.2$, $J_{BX} = 3.8$. Spectre de masse: (M–C₂H₄Cl₂O₂)⁺ 279 (9), 251 (6), 245 (1), 243 (1), 217 (7), 215 (2), 207 (15), 189 (6), 179 (6), 173 (50), 171 (25), 153 (27), 143 (60), 137 (12), 125 (11), 117 (24), 109 (100), 91 (40), 85 (9), 83 (12), 73 (10), 63 (5), 55 (66).

Telomerisation du diméthacrylate d'éthylene glycol avec CCl₄

La réaction est effectuée avec le système catalytique B à 110°C pendant 24 h ($r = 1$, R = 2).

Di-tétrachloro-2,4,4,4 méthyl-2 butanoate d'éthylene glycol 21. F = 85°C (éther éthylique). (Trouvé: C, 28.25; H, 2.65; Cl, 56.14. Calc. pour C₁₂H₁₄Cl₄O₄: C, 28.49; H, 2.79; Cl, 56.07%). RMN (CDCl₃): singulet à δ 2.03 (3H), singulet à δ 4.46 (2H), système AB (2H) à δ 3.47, 4.01, $J_{AB} = 14.5$. Spectre de masse: (M–C₂H₄Cl₂O₂)⁺ 265 (20), 251 (2), 239 (0.1), 229 (8), 22 (40), 203 (5), 193 (48), 185 (14), 167 (8), 157 (16), 149 (8), 131 (4), 123 (40), 121 (14), 117 (18), 113 (8), 97 (100), 85 (22), 74 (26), 63 (38), 59 (30), 51 (20), 45 (34), 43 (25), 41 (25).

Telomerisation du diméthacrylate de tetraethylene glycol avec CCl₄

La réaction est effectuée avec le système catalytique B à 90°C pendant 48 h ($r = 1$, R = 3.8). Le composé de diaddition 22 est purifié par chromatographie sur colonne (éluant-éther-éther de pétrole 50–50).

Di-tétrachloro-2,4,4,4, méthyl -2 butanoate de tétraéthylene glycol 22. CCM (éther-éther de pétrole 50–50) R_f : 0.5. (Trouvé: C, 34.58; H, 4.39; Cl, 43.84. Calc. pour C₁₆H₂₆Cl₄O₇: C, 33.89; H, 4.11;

Cl, 44.45%). RMN (CDCl₃), singulet à δ 2.02 (3H), singulet à δ 3.65 (4H), système -B (2H) à δ 3.5, 4.03, $J_{AB} = 15.5$, multiplets centrés à δ 3.72 (2H) et δ 4.38 (2H). Spectre de masse: M^+ 634 (0.2), 5.17 (0.3), 473 (0.3), 397 (4), 383 (1.5), 353 (3), 339 (0.5), 318 (3), 309 (2), 295 (0.6), 265 (100), 229 (40), 221 (4), 193 (10), 183 (9), 157 (7), 147 (13), 134 (17), 121 (12), 113 (21), 97 (33), 87 (42), 73 (20), 69 (22), 63 (15), 58 (10), 51 (10), 45 (33), 43 (28), 41 (20).

Telomerisation du methacrylate d'allyle avec CCL₄

La réaction est effectuée avec le système catalytique A à 130°C pendant 22 h ($r = 1$, $R = 1.3$). Les produits sont séparés par chromatographie sur colonne. Les taux de transformation du monomère en composés 12, 13, 23 et 24 sont respectivement de 3, 1, 50 et 15%.

Tétrachloro-2,4,4,4 méthyl-2 butanoate de tétrachloro-2,4,4,4 butyl 23. CCM (éther-éther de pétrole 20-80) R_f: 7.5 RMN(CCL₄): singulet à δ 2.03 (3H), système AB à δ 3.45, 4.05, $J_{AB} = 15$, massifs centrés à δ 3.31 (2H) et δ 4.45 (3H). Spectre de masse: M^+ 430 (0.1), 394 (0.1), 359 (2.5), 323 (0.3), 313 (3), 287 (0.5), 277 (1), 251 (1.5), 239 (3.5), 221 (26), 203 (6), 193 (26), 185 (11), 179 (1), 167 (11), 157 (60), 143 (8), 131 (11), 123 (60), 121 (60), 117 (30), 109 (20), 101 (25), 97 (100), 85 (41), 61 (33), 51 (38), 41 (40).

Remerciements—Nous remercions la D.G.R.S.T. pour l'aide financière qu'elle nous a apportée (contrat No. 72.7.0768).

BIBLIOGRAPHIE

- ¹S. Murahashi, S. Nosakura et K. Yasufuku, *Bull. Chem. Soc. Japan* **38**, 2082 (1965).
- ²W. S. Friedlander, *Am. chem. Soc. Meeting Abstr. (Spring 1958)*, 18-N, p. 133.
- ³M. F. Shostakovskii, A. V. Bogdanova, *Bull. Acad. Sci. USSR* **756** (1958).
- ⁴N. V. Kruglova et R. Kh. Freidlina, *Ibid.* **22**, 220 (1973).
- ⁵R. Kh. Freidlina et E. Ts. Chukovskaya, *Synthesis* **477** (1974).
- ⁶M. Asscher, Thèse, Weizmann Institute Rehovoth (1967).
- ⁷M. Asscher et D. Vofsi, *J. Chem. Soc.* **1887** (1963).
- ⁸M. Asscher et D. Vofsi, *Ibid.* **3921** (1963).
- ⁹M. Asscher et D. Vofsi, *Ibid.* **4962** (1964).
- ¹⁰M. Asscher et D. Vofsi, *Ibid.* **947** (1968).
- ¹¹Y. Pietrasanta, J. P. Rabat et J. L. Vernet, *Europ. Polymer J.* **10**, 633 (1974).
- ¹²B. Boutevin et Y. Pietrasanta, *Tetrahedron Letters* **887** (1973).
- ¹³B. Boutevin, Y. Pietrasanta et A. Sideris, *C.R. Acad. Sci.* **281**, 405 (1975).
- ¹⁴S. Murai, N. Sonoda et S. Tsutsumi, *J. Org. chem.* **29**, 2104 (1964).
- ¹⁵Y. Mori et J. Tsuji, *Tetrahedron* **29**, 827 (1973).
- ¹⁶V. L. Zvezdin, G. A. Domrachev, Yu. A. Sangalov et coll., *Zh. Org. Khim.* **8**, 2452 (1972).
- ¹⁷M. J. Goldstein et M. R. Decamp, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7356 (1974).
- ¹⁸A. Sideris, Thèse de spécialité, Montpellier, 1975.
- ¹⁹R. A. Kamysheva, E. C. Chukovskaya et R. Kh. Freidlina, *Bull. Acad. Sci. USSR* **22**, 1782 (1973).
- ²⁰B. A. Englin, R. D. Ismailov et R. Kh. Freidlina, *Ibid.* **21**, 1282 (1972).
- ²¹R. Kh. Freidlina, R. D. Ismailov et B. A. Englin, *Ibid.* **21**, 2251 (1972).
- ²²W. J. Lautenberger, E. N. Jones et J. G. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1110 (1968).
- ²³G. I. Biaselle et J. G. Miller, *Ibid.* **96**, 3813 (1974).