

Laboratoire de Chimie et Physicochimie Organique et Macromoléculaire,
Equipe de Recherche Associée au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences, Route de Laval, Le Mans, France

Réaction de Fries appliquée aux poly(vinyl-4 benzoates de phényle)

Christian Pinazzi et Alain Fernandez

En hommage au Professeur Kämmerer à l'occasion de son 65ème anniversaire

(Date de réception: 19 février 1976)

RÉSUMÉ:

Les vinyl-4 benzoates de phényle (**3a**) et de méthoxy-3 phényle (**3b**) ont été synthétisés et polymérisés par voie radicalaire. Leur copolymérisation avec le styrène montre une aptitude plus grande à la polymérisation que ce dernier. Les polymères de **3a** et **3b** ont été traités dans les conditions de la réaction de Fries chimique. Les caractéristiques spectrales des structures attendues dans la réaction de réarrangement ont été déterminées à l'aide d'homopolymères modèles. L'étude de la réaction dans les deux cas a été réalisée en couplant les données des spectres d'absorption UV avec une méthode programmée de calcul. Les résultats traduisent un mécanisme intermoléculaire avec une formation d'acide plus importante que dans le cas de molécules organiques. La réaction du poly(vinyl-4 benzoate de méthoxy-3 phényle) (**4b**) conduit à un polymère contenant une forte proportion de groupes hydroxy-2 benzoyl phényle.

SUMMARY:

Phenyl 4-vinylbenzoate (**3a**) and 3-methoxyphenyl 4-vinylbenzoate (**3b**) were prepared and polymerized radically. Their copolymerizations with styrene indicates a greater ability towards polymerization than that of styrene. The polymers **3a** and **3b** were treated under the conditions of the Fries reaction. Spectroscopic characteristics of the expected structures created in the rearrangement reaction were determined on model homopolymers. Studies of the reaction were realized by coupling the data of UV spectra with a computation procedure. The results reveal an intermolecular mechanism with more important acid formation than in the case of low molecular weight organic compounds. The reaction of poly(3-methoxyphenyl vinylbenzoate) (**4b**) leads to a polymer containing 2-hydroxybenzoylphenyl groups in a high proportion.

Introduction

Lors d'un précédent travail nous avons réalisé la synthèse de substances macromoléculaires possédant en chaîne latérale des structures hydroxy-2 benzophénone connues pour leurs propriétés d'absorbants U.V.¹⁾. À cet effet, nous avons préparé et polymérisé différentes vinyl-4 benzophénone méthoxylées. Une réaction de modification ultérieure sur les polymères nous avait permis d'obtenir les poly(hydroxy-2 vinyl-4' benzophénone) et poly(hydroxy-2 méthoxy-4 vinyl-4' benzophénone). Une autre méthode de synthèse de phénones hydroxylées réside dans l'utilisation de la réaction de réarrangement d'esters aromatiques étudiée par Fries²⁾. Plus précisément, lorsque l'ester de départ est un benzoate de phényle les produits de la réaction sont des benzophénone hydroxylées. Dans la littérature, plusieurs articles font le point sur la réaction de Fries³⁻⁷⁾. Mais si les travaux sont nombreux il est difficile d'en tirer des enseignements bien précis étant donnée la diversité des conditions opératoires utilisées et des résultats obtenus. Toutefois, l'application de cette réaction à des polymères de structure convenablement choisie peut constituer une autre voie d'accès à des macromolécules possédant des structures *o*-hydroxybenzophénone. Dans cette optique, nous avons synthétisé de tels polymères et étudié les possibilités de réarrangement de type Fries qu'ils offraient.

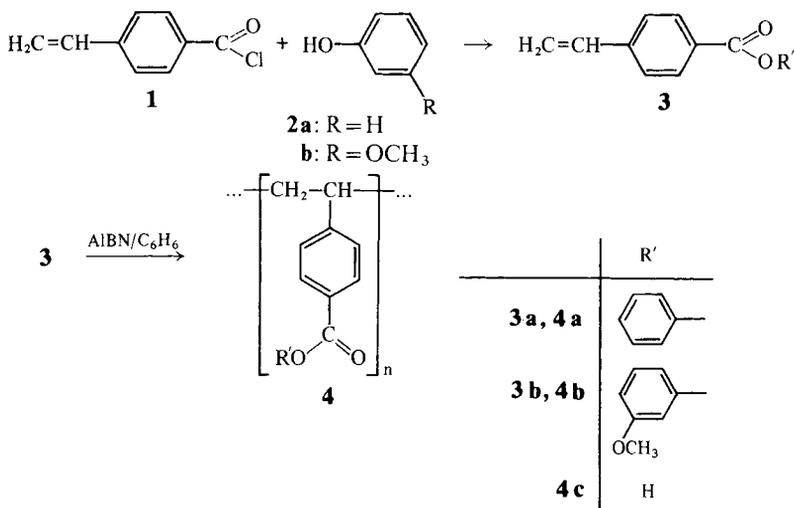
Choix et synthèse de polymères

Des polymères porteurs de groupes hydroxybenzophénone peuvent être obtenus par modification de poly(vinyl-4 benzoates de phényle) dans les conditions de la réaction de Fries. La détermination de la composition des polymères modifiés peut être réalisée à l'aide des caractéristiques spectrales des différentes structures formées dans la réaction.

Synthèse des monomères

Les polymères dont nous voulions étudier le comportement dans la réaction de Fries ont été synthétisés par polymérisation de monomères originaux dérivés de l'acide vinyl-4 benzoïque qui est facilement accessible⁸⁾. Le chlorure de vinyl-4 benzoyle (**1**) est obtenu par action du chlorure de thionyle et son traitement par le phénol et le méthoxy-3 phénol conduit aux vinyl-4 benzoates de phényle (**3a**) et de méthoxy-3 phényle (**3b**).

Les caractéristiques spectrales des esters **3a** et **3b** sont présentées dans la partie expérimentale.



Polymérisation des vinyl-4 benzoates **3a** et **3b**

Des essais de polymérisation par voie anionique se sont révélés négatifs, la cause principale étant la très faible solubilité des monomères dans les solvants usuels à basse température (tétrahydrofurane, hexane, ...). Les esters ont été polymérisés par voie radicalaire en solution dans le benzène. L'amorceur est l'azo-2,2' isobutyronitrile (AIBN) utilisé à des concentrations en poids de l'ordre de 2 à 3%. Les meilleurs rendements sont obtenus en travaillant au reflux du benzène pendant 16h avec des concentrations en ester de 170 g/dm³. Dans ce cas, les taux de conversion de **3a** et **3b** atteignent respectivement 80 et 90% pour des masses moyennes en nombre de 5 500. Les caractéristiques spectrales des polymères sont présentées dans la partie expérimentale.

Copolymérisation avec le styrène

Les esters **3a** et **3b** ont été copolymérisés radicalairement avec le styrène. Le choix de ce monomère est imposé par les conditions expérimentales requises par la réaction de Fries lorsqu'elle est réalisée sur le copolymère. En effet, le chlorure d'aluminium, catalyseur de la réaction de Fries, forme seulement

des associations avec les motifs polystyréniques⁹⁾ et aucune réaction parasite n'est à craindre, ce qui doit permettre, à priori, l'application du Fries à ce copolymère. Nous avons évalué la réactivité des monomères dans des copolymérisations conduites en solution benzénique avec des concentrations en amorceur de 0,5% par mole de monomère à 60°C. Les compositions des copolymères sont obtenues à partir de l'analyse spectrographique de NMR. Lorsqu'il s'agit du copolymère contenant l'ester non méthoxylé, le calcul est basé sur l'intégration correspondant aux 2 protons aromatiques situés en *ortho* par rapport au carbonyl (protons H₂ du Tab. 10) et résonant entre $\delta=7,6$ et $8,0$ ppm, ainsi que les intégrations des pics correspondant aux autres protons aromatiques ($\delta=6,2-7,5$ ppm) et aux protons de chaîne ($\delta=0,9-2,4$ ppm). Dans le cas des copolymères contenant des unités méthoxylées la détermination peut être également faite à partir de la résonance à $\delta=3,6$ ppm des protons du groupe méthyle. Ce sont les moyennes établies

Tab. 1. Composition des produits de copolymérisation radicalaire du styrene (M₁) avec les vinyl-4 benzoates de phényle **3a** ou **3b** (M₂). Solvant: benzène; durée: 2h; amorceur: AIBN (0,5% en mol)

Numéro de référence ^{a)}	$F = \frac{M_1}{M_2}$	$f = \frac{m_1}{m_2}$ ^{b)}	Rendement en %
CP ₁	0,461	0,32 ± 0,05	10
CP ₂	0,550	0,37 ± 0,00	11
CP ₃	1,183	0,66 ± 0,00	11
CP ₄	1,851	0,90 ± 0,03	9
CP ₅	2,694	0,84 ± 0,10	9
CP ₆	4,217	1,60 ± 0,02	6,5
CP ₇	7,345	2,78 ± 0,00	7
CP ₈	14,760	5,3 ± 0,80	7
CR ₁	0,570	0,45 ± 0,1	10
CR ₂	0,937	0,53 ± 0,09	10
CR ₃	1,536	0,60 ± 0,13	8,5
CR ₄	2,016	1,20 ± 0,15	10
CR ₅	3,537	1,50 ± 0,15	8,2
CR ₆	5,014	2,20 ± 0,20	11
CR ₇	10,679	4,50 ± 0,20	6,8
CR ₈	20,422	8,10 ± 0,50	4,7

^{a)} CP: copolymère styrene avec **3a**; CR: copolymère styrene avec **3b**.

^{b)} f: rapport des unités de M₁ et M₂ (m₁, m₂) dans le copolymère.

par ces différentes mesures basées sur plusieurs intégrations qui sont présentées dans le Tab. 1.

Les rapports de réactivité ont été déterminés par la méthode de *Finemann et Ross* en utilisant la méthode des moindres carrés¹⁰⁾, les écarts représentant des moyennes arithmétiques. Les expériences CP₅, CP₈, CR₂, CR₃ et CR₇, dans lesquelles les écarts à la moyenne sont trop importants, sont éliminés lors des calculs. Les valeurs r_1 et r_2 obtenues par cette méthode sont données dans le Tab. 2.

Tab. 2. Constantes de réactivité (r_1 et r_2)

Monomère	r_1 (styrène)	r_2 (esters)
3a	$0,27 \pm 0,01$	$1,30 \pm 0,2$
3b	$0,33 \pm 0,03$	$1,29 \pm 0,3$

Les valeurs des constantes de réactivité sont du même ordre de grandeur que celles trouvées précédemment pour les vinyl-4 benzophénones^{1b)}. Là encore, le styrène montre une moins grande aptitude à la copolymérisation. Il est normal de trouver un comportement semblable des esters **3a** et **3b** vis-à-vis du styrène, la présence d'un substituant sur la partie phénoxyne ne pouvant pas, ou très peu, modifier la réactivité du monomère.

Réaction chimique de Fries sur les polymères issus des 3a et 3b

Les polymères issus des **3a** et **3b** sont traités en solution dans les conditions de la réaction de Fries.

Le réactif est le chlorure d'aluminium avec le nitrobenzène pour solvant. Une première série de manipulations a été réalisée avec des quantités de réactif proches de la stoechiométrie afin d'examiner l'influence de la température sur la transposition. Ces manipulations ont été reprises en utilisant des quantités doubles de réactif. Dans tous les cas, la concentration des polymères était de 16,5 g/dm³. Les réactions ont été faites sous azote, les solutions étant portées à la température désirée à l'aide d'un bain thermostaté. Après traitement des polymères par l'acide de Lewis dans le nitrobenzène, les solutions ont été versées sur de la glace contenant de l'acide chlorhydrique;

Détermination de la composition des polymères modifiés

En supposant que les seules structures présentes dans les polymères modifiés sont l'ester de départ **4a**, l'acide **4c** et les deux benzophénones hydroxylées **6** et **7**, la détermination du taux de modification et la composition des polymères obtenus peuvent être envisagées à partir des données spectrographiques dans l'UV en notre possession. Les valeurs utilisées représentant les différences entre les coefficients d'absorption pris à six longueurs d'onde différentes et ceux calculés à 360 nm sont rapportées dans le Tab. 3 (valeur réelle de **4c** à 245 nm). Les absorbances à six longueurs d'onde différentes de solutions dans le THF des polymères modifiés ainsi que les coefficients d'absorption des différentes structures permettent d'établir des systèmes d'équations dont les solutions représentent les concentrations des motifs d'ester, de benzophénones et d'acide. Le traitement mathématique a été effectué sur ordinateur à l'aide d'un programme utilisant la méthode de triangulation de la matrice associée au système¹³⁾.

Tab. 3. Différences ($\epsilon_\lambda - \epsilon_{360}$) des coefficients d'absorption obtenus dans le THF des poly(vinyl-4 benzoate de phényle) (**4a**), poly(hydroxy-2 vinyl-4' benzophénone) (**6**), poly(hydroxy-4 vinyl-4' benzophénone) (**7**) et acide poly(vinyl-4 benzoïque) (**4c**)

λ /nm	$(\epsilon_\lambda - \epsilon_{360})$ pour			
	4a	6	7	4c
335	80	2100	420	60
300	240	-380	12000	160
285	1230	5860	16600	570
267	5080	10900	14500	1530
260	9260	9690	13400	2370
245	18100	4140	8240	11550 ^{a)} 15880 ^{b)}

a) Valeur réelle.

b) Valeur corrigée.

Afin de vérifier si la loi de Beer-Lambert était au moins applicable au mélange d'homopolymères nous avons procédé à des mélanges de solutions de concentrations connues et contrôlées. La comparaison des valeurs d'absor-

bances calculées et expérimentales montre que, dans ce cas précis, l'erreur commise ne dépasse pas 15%. Nous avons appliqué aux résultats expérimentaux le système d'équations que nous avons déduit des spectres électroniques des homopolymères. Les valeurs calculées sont rassemblées dans le Tab. 4 et font apparaître des concentrations trop élevées en acide dans les deux cas. Nous avons alors repris la valeur utilisée pour l'acide à 245 nm en la modifiant de façon à obtenir la concentration réelle dans un cas. Cette même valeur a été utilisée dans une deuxième série de calculs et a conduit à des résultats satisfaisants. De plus, lors d'une étude préliminaire du même genre effectuée dans le cas du poly(vinyl-4 benzoate de méthoxy-3 phényle) cette même valeur a conduit à des résultats satisfaisants (voir plus bas). C'est donc la valeur corrigée dans le Tab. 3 que nous avons utilisée dans la suite des calculs. L'erreur maximale commise est alors de l'ordre de 20%. Les résultats obtenus par cette méthode sont exploitables; aussi l'avons nous appliquée aux valeurs données par plusieurs expériences.

Tab. 4. Comparaison de concentrations réelles et calculées de différents constituants des mélange A et B

Mé- lange	Concentrations en mol l ^{-1a)} de							
	4a		6		7		4c	
	réelle	calc.	réelle	calc.	réelle	calc.	réelle	calc.
A	3,53	{3,43	1,14	{0,89	0	{-0,06	1,47	{2,48
A ^{b)}		{3,63		{0,92		{-0,05		{1,58
B	3,53	{3,35	1,14	{0,89	0,89	{0,74	1,47	{2,73
B ^{b)}		{3,56		{0,92		{0,75		{1,74

a) Conc. d'unité dans le polymère en mol l⁻¹.

b) Calc. en utilisant la valeur corrigée de Tab. 3.

Interprétation des résultats

Les résultats retirés de ces manipulations sont rassemblés dans le Tab. 5. Les causes d'erreur sont nombreuses. En effet, le but original de ce travail était la synthèse de polymères contenant des motifs *o*-hydroxybenzophénone. Les expériences n'ont pas été réalisées sur un même lot de polymère initial

avec une même solution de chlorure d'aluminium. Mais si les conditions utilisées ne sont pas idéales et ne permettent pas de procéder à une étude détaillée de la réaction, quelques remarques peuvent être faites à la lecture de ces résultats.

Tab. 5. Composition des produits de réarrangement de Fries du poly(vinyl-4 benzoate de phényle) (**4a**) (2,2 mmol) dans 30 cm³ de nitrobenzène sous azote aux températures $T(\pm 1^\circ\text{C})$ pendant 30 min

[4a]/[AlCl ₃]	$T/^\circ\text{C}$	Pourcentage (en mole) ^{a)} de					<i>o/p</i>
		4a (ester)	6 (<i>o</i> -OH)	7 (<i>p</i> -OH)	4c (acide)	6+7 (<i>o+p</i>)	
0,5	80	67,0	0,80	8,80	23,3	9,60	0,09
	90	42,4	6,4	19,4	31,9	25,8	0,3
	100	20,0	11	24,4	44,6 ^{b)}	35,4	0,5
	100 ^{c)}	31,8	9,1	15,2	43,9	24,3	0,6
1,0	60 ^{d)}	48,5	1,5	15,5	34,6	17,0	0,1
	80	53,2	2,4	6,80	37,7	9,20	0,4
	90	54,9	2,3	12,0	30,8	14,3	0,2
	90 ^{e)}	47,4	3,5	18,1	31,0	21,6	0,2
	100	54,0	1,3	15,4	29,1	16,7	0,08

a) Calc. sur la concentration en unités ester.

b) Le polymère a été récupéré par précipitation dans l'hexane.

c) Poly(styrène-co-vinyl-4 benzoate de phényle) 1:1,25.

d) 24 h.

e) 2 h.

Tout d'abord, le taux de coupure (entre 20 et 45%) est bien plus élevé que celui constaté sur le benzoate de phényle: entre 9 et 24% à 110°C⁵⁾, 5% à 60°C⁶⁾. Plusieurs observations confirment pourtant ce fait:

a) Les mêmes calculs repris en omettant la présence d'acide conduisent à des résultats absurdes dans tous les cas (concentrations très fortement négatives)

b) L'analyse élémentaire des polymères modifiés en supposant comme formule brute $(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2)_{1-x}(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2)_x$, x étant le pourcentage de motifs acide calculé par spectroscopie, confirme le taux d'acide. Ainsi, par exemple à 80 et 90°C (1 équivalent AlCl₃) et à 100°C (2 équivalents AlCl₃):

Réaction de Fries appliquée aux poly(vinyl-4 benzoates de phényl)

	Pourcentage en acide 4c	Analyse de carbone calc.	tr.
Polyester 4a	0	80,35	80,30
4a réarrangé à	80 °C ^{a)}	34,6	79,2
	90 °C ^{a)}	30,8	78,2
	100 °C ^{b)}	44,6	77,6
Polyacide 4c	100	72,97	73,16

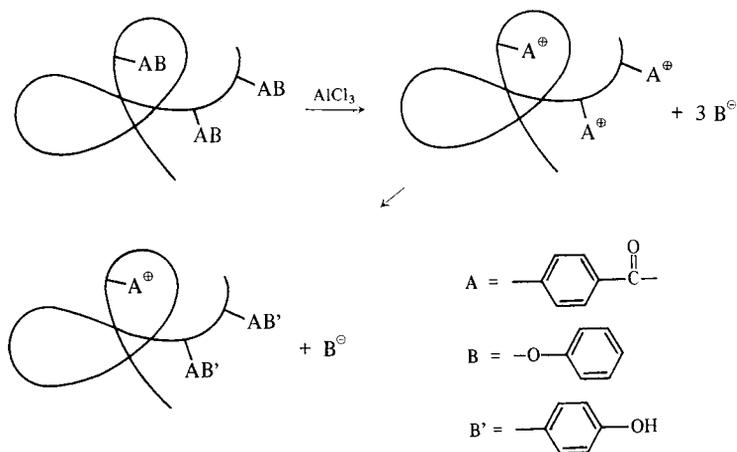
a) $[\mathbf{4a}]/[\text{AlCl}_3] = 1,0$.

b) $[\mathbf{4a}]/[\text{AlCl}_3] = 0,5$.

c) L'insolubilité des polymères modifiés dans le chloroforme, solvant de l'ester et de l'*o*-hydroxybenzophénone, peut être le fait aussi bien de la *p*-hydroxybenzophénone que de l'acide. Après une expérience conduite à 60 °C avec 2 équivalents d'AlCl₃, les calculs ont donné: 77,2% de motif ester **4a**, 21,6% de motif *p*-hydroxybenzophénone **7** et 1,9% d'acide **4c**, le produit de réarrangement **6** étant absent. Le polymère obtenu a pu être solubilisé dans le chloroforme après traitement par l'anhydride acétique. La comparaison du polymère modifié au second degré avec la poly(acétoxy-4 vinyl-4' benzophénone) apporte la preuve que la fonction hydroxyle située en *para* sur la benzophénone est bloquée sous forme acétate. La même manipulation reproduite avec des polymères modifiés à plus forte teneur en acide conduit à l'insolubilisation de la plus grande partie des polymères à la suite vraisemblablement de la formation de structures anhydride entre chaînes.

Le fort taux de coupure semble donc bien établi, ce qui tend à prouver que la réaction de Fries se ferait au moins en grande partie non par action concertée mais après scission de la liaison CO—O de l'ester **4a**. Les parties benzoyles (A) fixées sur les chaînes réagissent difficilement, à la suite de l'encombrement stérique, avec les parties oxyphényles (B) dispersées dans le milieu.

La comparaison des variations des taux de coupure avec la température suggère que les mécanismes sont différents suivant les quantités de catalyseur employées. En effet, lors du réarrangement dans les conditions $[\mathbf{4a}]/[\text{AlCl}_3] = 1$ ce taux a tendance à décroître lorsque la température s'élève à la différence du réarrangement dans les conditions $[\mathbf{4a}]/[\text{AlCl}_3] = 0,5$ où c'est exactement l'inverse qui se produit. Bien entendu, ces constatations sont liées à la précision des méthodes de calcul utilisées et ne sauraient être considérées qu'avec circonspection. Toutefois, ce fait est à rapprocher des mécanismes proposés



par Dewar et al.⁵⁾. Dans le cas du réarrangement dans les conditions $[\mathbf{4a}]/[\text{AlCl}_3]=1$ l'augmentation de la température favoriserait l'accessibilité des molécules phénolates B^\ominus aux sites réactifs A^\oplus fixés sur la chaîne. A l'appui de cette théorie, il faut noter que la diminution du taux de coupure s'accompagne d'une augmentation du taux de réarrangement et principalement du taux de réarrangement *para* qui est favorisé dans cette hypothèse, alors que le taux d'ester ne varie pas. Dans le cas du réarrangement dans les conditions $[\mathbf{4a}]/[\text{AlCl}_3]=0,5$, l'augmentation du taux de coupure peut s'expliquer par l'accessibilité accrue des molécules de AlCl_3 en excès aux motifs favorisant ainsi la scission de l'ester $\mathbf{4a}$, comme le signal Dewar, et la poursuite de la réaction. En effet, la concentration de l'ester $\mathbf{4a}$ diminue plus fortement que n'augmente celle de l'acide $\mathbf{4c}$, l'augmentation de température favorisant alors la transposition en *ortho*.

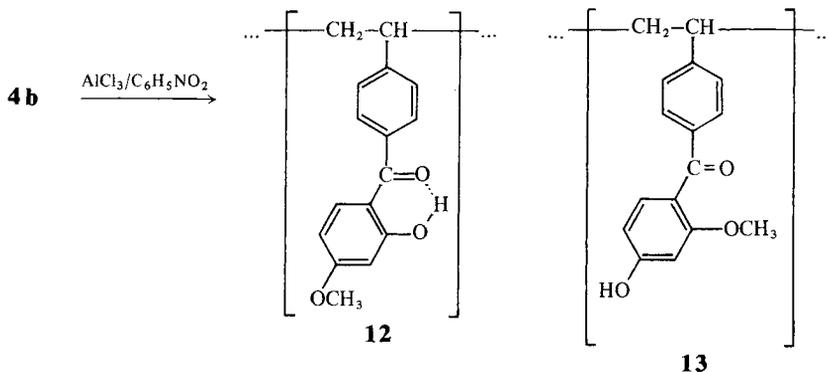
Ces faits tendant à confirmer l'intervention d'un mécanisme intermoléculaire sans qu'il soit possible de négliger un mécanisme concerté prenant de plus en plus d'importance avec l'augmentation de température. Les masses moléculaires moyennes en nombre des polymères modifiés sont en légère diminution par rapport à celle du polymère de départ sans qu'il soit possible d'en tirer une relation avec les conditions de la réaction.

Le copolymère réalisé avec le styrène et l'ester (1:1,25) ne conduit pas aux mêmes résultats que l'homopolymère dans les mêmes conditions de réaction. La quantité de catalyseur a été calculée en fonction de la teneur en ester. Or, dans ce cas, il faut tenir compte d'associations styrène- AlCl_3 qui

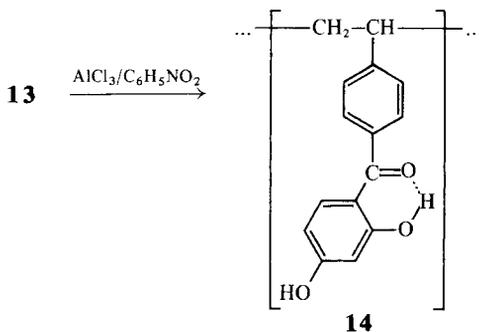
diminuent la quantité de catalyseur disponible pour la réaction de Fries, ce qui explique la diminution du taux de modification.

Modification du 4b

Les dérivés normalement attendus sont des hydroxy-2 méthoxy-4 benzophénone (**12**) et hydroxy-4 méthoxy-2 benzophénone (**13**).



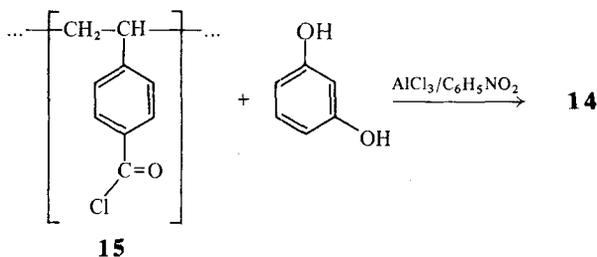
Mais dans le cas précis, si le polymère **12**, benzophénone méthoxylée en *para*, est stable, le polymère **13**, hydroxy-4 méthoxy-2 benzophénone, aura tendance à donner dans ce milieu le dérivé dihydroxylé **14**¹.



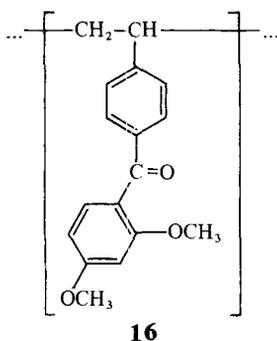
De plus, il y aura toujours formation de motifs acide benzoïque, dûe comme précédemment à l'hydrolyse du chlorure d'acide. Les cinq motifs différents présents dans les chaînes des polymères modifiés sont les motifs **4b**, **4c**; **12**, **13** et **14**.

Synthèse des macromolécules modèles

Devant les difficultés de synthèse d'un homopolymère de la dihydroxy-2,4 vinyl-4' benzophénone **14** nous avons choisi d'obtenir ce composé dans un copolymère avec l'acide vinyl-4 benzoïque. Le chlorure de poly(vinyl-4 benzoyle) (**15**) est soumis à une réaction de type Friedel-Crafts dans le nitrobenzène avec le résorcinol.



Le taux de modification n'a pas pu être estimé à partir du spectre de NMR. Le spectre UV présente trois absorptions à 325, 285 et 240 nm; les deux premières sont caractéristiques d'une structure hydroxy-2 benzophénone **12**, la dernière existant dans le spectre de l'acide **4c**. Les coefficients d'absorption pour l'absorption de plus grande longueur d'onde de molécules modèles telles que la dihydroxy-2,4 benzophénone, la dihydroxy-2,4 méthoxy-4' ou méthyl-4' benzophénone ont tous la même valeur: 12300 l mol⁻¹ cm⁻¹. L'application de cette valeur à l'absorption du copolymère située à 325 nm nous a permis de connaître le taux de modification et d'en déduire le spectre UV de l'homopolymère **14**. La réaction reproduite plusieurs fois en isolant



ou non le polymère porteur des fonctions chlorure d'acide a toujours fourni un copolymère ne contenant que 20% de groupes dihydroxybenzoylphényle après un chauffage de 3 h à 80°C.

Nous connaissons les données spectrographiques des motifs **4b**, **4c** et **12** pour avoir synthétisé des homopolymères les contenant. Nous avons assimilé d'un point de vue absorption électronique le motif **13** à celui de la poly(diméthoxy-2,4 vinyl-4' benzophénone) (**16**) après avoir remarqué que les poly(vinyl-4 benzophénones) hydroxylée et méthoxylée en *para* présentaient des absorptions analogues dans le THF.

Détermination de la composition des polymères modifiés

Si la loi de Beer-Lambert est supposée applicable dans ce cas, nous pouvons établir six équations en nous basant sur les coefficients d'absorption à 350, 325, 300, 288, 262 et 243 nm. Les valeurs utilisées représentent les différences ($\epsilon_\lambda - \epsilon_{360}$) et sont indiquées dans le Tab. 6. La possession de 6 équations à 5 inconnues permet d'utiliser le même mode de calcul que précédemment.

Tab. 6. Différences ($\epsilon_\lambda - \epsilon_{360}$) des coefficients d'absorption obtenus dans le THF de poly(vinyl-4 benzoate de méthoxy-3 phényle) (**4b**), poly(hydroxy-2 méthoxy-4 vinyl-4' benzophénone) (**12**), poly(diméthoxy-2,4 vinyl-4' benzophénone) (**16**), poly(dihydroxy-2,4 vinyl-4' benzophénone) (**14**) et acide poly(vinyl-4 benzoïque) (**4c**)

λ/nm	$(\epsilon_\lambda - \epsilon_{360})$ pour				
	4b	12	16	14	4c
350	0	2600	190	2870	0
325	60	6550	1890	9270	60
300	300	7900	5530	10230	160
288	1500	11130	6230	13500	350
262	7750	5910	14500	7460	2040
243	18000	5570	11200	4250	12030 ^{a)} 16400 ^{b)}

^{a)} Valeur réelle.

^{b)} Valeur corrigée.

Ici aussi, nous avons voulu vérifier la validité de la loi de Beer-Lambert pour des mélanges d'homopolymères. Nous avons procédé à l'étude de deux

mélanges de concentrations connues en constituants et comparé les absorbances mesurées et calculées. Les erreurs commises ne dépassent pas 10% et peuvent être considérées comme provenant de la précision des mesures. La loi de Beer-Lambert étant vérifiée sur ces mélanges d'homopolymères nous avons appliqué aux deux séries de mesure le programme déjà utilisé. Il est certain qu'un plus grand nombre de données aurait amélioré la précision des résultats mais, le nombre de points caractéristiques de chaque structure étant limité, cela aurait conduit à introduire des erreurs supplémentaires. Les calculs ont été faits en utilisant directement la valeur corrigée de l'acide **4c** à 243 nm (valeur corrigée du Tab. 6). Les résultats obtenus sont groupés dans le Tab. 7. L'erreur commise sur la teneur en **16**, est très importante mais la valeur trouvée donne l'ordre de grandeur de celle-ci. Les autres concentrations étant obtenues avec une assez bonne précision alors que toute correction apportée aux valeurs des coefficients d'absorption de **16** conduisait à des résultats absurdes, nous avons conservé le système employé.

Tab. 7. Comparaison des concentrations réelles et calculées de différents constituants de mélanges A et B

Mé- lange	Concentrations en mol l ⁻¹ a) de									
	4b		12		16		14		4c	
	réelle	calc.	réelle	calc.	réelle	calc.	réelle	calc.	réelle	calc.
A	2,75	2,93	0,57	0,50	0,15	0,38	0	-0,04	1,78	1,93
B	2,75	3,12	0,37	0,40	0,15	0,28	0,47	0,54	1,78	1,82

a) Conc. d'unité dans le polymère en mol l⁻¹. Calc. en utilisant la valeur corrigée de Tab. 6.

Interprétation des résultats

Ce système appliqué aux résultats de différentes manipulations nous a donné les valeurs rassemblées dans le Tab. 8. L'erreur prévisible commise sur la concentration en **16** nous a conduit à regrouper les deux valeurs obtenues pour le réarrangement *para* améliorant ainsi la précision des résultats. Le taux de déméthylation donné à titre indicatif en fonction de l'erreur commise sur **16** traduit une augmentation logique de cette réaction avec

Tab. 8. Composition des produits de réarrangement de Fries du poly(vinyl-4 benzoate de méthoxy-3 phényl) (**4b**) (2 mmol) dans 30 cm³ de nitrobenzène sous azote aux températures $T(\pm 1^\circ\text{C})$ pendant 30 min

[4b]/[AlCl ₃]	$T/^\circ\text{C}$	4b (ester)	Pourcentage (en mole ^{a)} de			<i>o</i> + <i>p</i>	déméthyl- lation ^{b)}	<i>o/p</i>
			12 (<i>o</i> -OH)	13 (<i>p</i> -OH) + 16	4c (acide)			
1:2,2	80	0	48,5	27,1	24,5	75,6	31,4	1,79
	90	6,7	45,5	30,4	17,3	75,9	50,4	1,5
	100	17,1	46,0	25,3	11,5	71,3	85	1,82
	100 ^{c)}	25,3	19,9	36,3	18,5	56,2	97	0,55
1:1,1	60 ^{d)}	31,0	39,3	19,7	10,1	59,0	67	2,0
	80	42,5	7,5	29,2	20,7	36,7	77	0,26
	90	48,5	16,0	22,7	12,4	38,7	86,5	0,70
	90 ^{e)}	44,0	22,0	21,7	12,2	43,7	100	1,01
	100	31,2	33,1	25,3	10,4	58,4	93,5	1,31

a) Calc. sur la concentration en unités ester.

b) Le pourcentage de déméthylation ne tient compte que de **14** et **16**.

c) Poly(styrène-co-vinyl-4 benzoate de méthoxy-3 phényle) 1,2:1.

d) 24 h.

e) 2 h.

la température. La superposition des deux réactions, réarrangement et déméthylation, ne permet pas une étude détaillée. De même, une comparaison précise avec le polymère **4a** est difficile à faire, puisque les quantités de catalyseur utilisées pour la réaction de Fries proprement dite sont inconnues.

Les taux de réarrangement sont bien plus élevés (de l'ordre de 2 à 3 fois), avec des teneurs en acide nettement plus faibles. Ces résultats sont compatibles avec la plus grande réactivité de l'ion méthoxy-3 phénolate ou de la partie oxy(méthoxy-3 phényle) si la réaction se fait par transfert concerté. Cette dernière explication rendrait compte aussi de l'importance plus grande du composé *ortho* **12** puisque le rapport *ortho/para* dépasse généralement l'unité ce qui ne se produit jamais avec l'ester non méthoxylé. Mais il est tout aussi possible de présenter ce fait en tenant compte de l'encombrement stérique de la position *para*. Dans ce cas aussi comme précédemment la diminution des masses moléculaires moyennes des polymères après réaction est générale et ne peut pas être reliée aux conditions opératoires.

L'étude du réarrangement du polymère **4b** est difficile à réaliser vu le grand nombre de structures pouvant être obtenues. En particulier elle n'apporte aucun argument en faveur de l'inter- ou de l'intramolécularité de cette réaction. D'un point de vue purement chimique la réaction est intéressante puisqu'elle permet d'obtenir une macromolécule à forte teneur en groupes hydroxy-2 méthoxy-4 benzoyl phényle et dihydroxy-2,4 benzoyl phényle, cette dernière pouvant par sa fonction phénol en *para* être considérée comme un capteur de radicaux.

Conclusion

Les poly(vinyl-4 benzoates de phényle) **4a** et **4b** se prêtent à la réaction de Fries par voie chimique fournissant ainsi des polymères contenant des groupes hydroxybenzoylphényle avec une prédominance des dérivés *para* pour l'ester **4a** non substitué et *ortho* pour l'ester **4b** méthoxylé.

Dans le cas de l'ester **4b** la plus faible teneur en acide jointe à la formation prépondérante du dérivé *ortho* peut s'expliquer aussi bien par une réaction concertée plus importante que par une plus grande réactivité de la position *ortho* de l'oxyphényle. Il est possible de retirer plus d'informations du réarrangement de l'ester **4a** non méthoxylé lequel n'est perturbé par aucune autre réaction. Les renseignements alors fournis permettent d'envisager l'intervention d'un mécanisme intermoléculaire et de rejeter l'hypothèse d'une réaction pure-

ment intramoléculaire, cette dernière pouvant néanmoins intervenir pour une part. Le traitement des copolymères ester-styrène donne de moins bons résultats que celui des homopolymères traduisant par là les interactions noyau styrénique-chlorure d'aluminium.

Partie expérimentale

Les spectres ^1H NMR ont été réalisés sur un appareil «VARIAN A 60» ou «JEOL JNM-MH-100» avec le TMS comme référence. Les spectres dans l'IR (pastilles KBr) ont été obtenus avec un appareil «PERKIN ELMER 257». Les points de fusion ont été pris sur un «banc de Kofler» étalonné pour chaque gamme de température.

Les masses moléculaires moyennes en nombre (\overline{M}_n) ont été déterminées par chromatographie par perméation de gel (GPC) au moyen d'un appareil «WATERS 200» (étalonnage: polystyrène).

Les spectres dans l'UV ont été réalisés sur appareil «BECKMAN DK 2A».

Chlorure de vinyl-4 benzoyle (1): L'acide vinyl-4 benzoïque est préparé par action de l'anhydride carbonique sur le chlorure de *p*-styrilmagnésium suivant la procédure de *Leebick et Ramsden*⁸⁾.

8,5 g (57,3 mmol) d'acide et 14 g (110 mmol) de SOCl_2 sont placés dans un ballon pendant 60 h à la température ambiante. Après élimination sous léger vide de l'excès de SOCl_2 , le chlorure de vinyl-4 benzoyle est distillé en chauffant à l'aide d'un bain-marie. 5 g de chlorure sont recueillis à 60°C sous $\approx 0,15$ mbar; rdt. 84%.

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 5,82$ et $6,00$, $5,40$ et $5,52$ (protons vinyliques AB, 2H), $6,60$ – $6,88$ (q; proton vinylique X, 1H); $J_{\text{AX}} = 18$ Hz; $J_{\text{BX}} = 12$ Hz; $\delta = 7,40$ – $7,50$ et $8,00$ – $8,10$ (m; phényl; 4H); $J_{1,20} = 10$ Hz.

Vinyl-4 benzoate de phényle (3a): 6 g (63 mmol) de phénol sont dissous dans 35 ml de pyridine contenus dans un ballon de 100 cm^3 placé dans un bain eau/glace et équipé d'un barreau magnétique. 8 g (48 mmol) de chlorure de *p*-vinyl benzoyle sont additionnés goutte à goutte. Après 12 h d'agitation le contenu du ballon est versé dans 500 g de glace. On reprend à l'éther, La phase organique est lavée à l'eau, avec une solution de soude 10%, à l'eau. Après séchage de la phase organique sur MgSO_4 , l'éther est éliminé sous vide. Le solide blanc obtenu est recristallisé dans l'hexane. On obtient après séchage sous vide, 9,5 g de paillettes blanches; pf 87,5°C; rdt. 87%.

IR (KBr): 1490, 1590, 1605 (phényle), 1730 (C=O), 920, 995, 1625 (C=C) et 1280 cm^{-1} (C—O).

^1H NMR: (voir Tab. 10).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (224,2)	calc.	C 80,53	H 5,40
	tr.	C 80,10	H 5,59

Vinyl-4 benzoate de méthoxy-3 phényle (3b): Le même mode opératoire que précédemment est utilisé avec 7,5 g de méthoxy-3 phénol (60 mmol) et 9,8 g (58 mmol) de chlorure

de *p*-vinyl benzoyle dans 40 cm³ de pyridine. On obtient 12,9 g de vinyl-4 benzoate de méthoxy-3 phényle; pf 34,8°C; rdt. 86%.

IR (KBr): 1490, 1590, 1605 (phényle), 1735 (C=O), 910, 990, 1625 (C=C), 1465, 2840 (OCH₃), 1140 et 1260 cm⁻¹ (C—O).

¹H NMR (voir Tab. 10).

C ₁₆ H ₁₄ O ₃ (254,3)	calc.	C 75,56	H 5,55
	tr.	C 75,42	H 5,75

Polymérisation des vinyl-4 benzoates de phényle 3a et 3b

Homopolymérisation: Les monomères **3a** et **3b** sont polymérisés en solution dans le benzène (1 g pour 6 cm³ de solvant). On utilise l'AIBN à raison de 3% en poids des monomères. Les polymérisations sont effectuées sous azote pendant 16 h au reflux du benzène. Les polymères **4a** et **4b** sont récupérés par précipitation de la solution dans le méthanol ou l'éther sous agitation et séchage sous vide. Les résultats sont donnés dans les Tab. 9 et 10.

Tab. 9. Résultats des polymérisations de **3a** et **3b**

Polymère	Rdt. en %	\bar{M}_n (par GPC)	Formule	Analyse élémentaire		
4a	80	5500	(224,2) _n	calc.	C 80,35	H 5,35
				tr.	C 80,30	H 5,60
4b	90	5700	(254,3) _n	calc.	C 75,56	H 5,50
				tr.	C 75,71	H 5,94

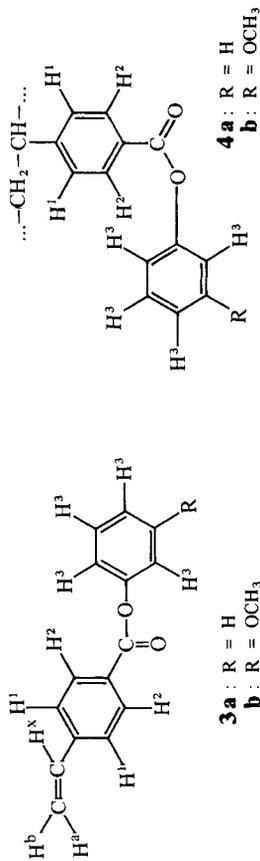
4a: IR (KBr): 1490, 1590, 1605 (phényle), 1735 (C=C), 1265 (C—O), 2850 et 2920 cm⁻¹ (—CH₂—CH—).

4b: IR (KBr): 1490, 1590, 1605 (phényle), 1735 (C=O), 2840, 1465 (OCH₃), 1140, 1260 (C—O) et 2920 cm⁻¹ (—CH₂—CH—).

Copolymérisation: Le mode opératoire est le même que celui utilisé avec les vinyl-4 benzophénones méthoxylées, exceptée la durée: 2,5 h¹⁾.

Réaction de Fries

Le mode opératoire général est le suivant: 0,5 g de polymère et 0,3 g de chlorure d'aluminium (ou 0,6 g d'AlCl₃ dans les conditions [4a]/[AlCl₃]=0,5) sont dissous dans 30 cm³ de nitrobenzène contenus dans un ballon de 50 cm³ muni d'un réfrigérant et équipé d'un barreau magnétique et d'un thermomètre. Une succession de vide-azote est pratiquée avant de plonger le ballon dans un bain d'huile maintenu à la température désirée à l'aide d'une résistance reliée à un thermomètre à contact. Le bain d'huile



Tab. 10. Résonances de protons du vinyl-4 benzoate de phényl (**3a**) et de son polymère (**4a**), du vinyl-4 benzoate de méthoxy-3 phényl (**3b**) et de son polymère (**4b**). Solvant: CDCl₃, référence interne: TMS; δ en ppm^{a)}

Substance	H ^a	H ^b	H ^c	H ^d	H ^e	H ^f	H ^g	H ^h	H ⁱ	H ^j	CH ₃
3a^{b)}	5,65 et 5,95 (d)	5,25 et 5,43 (d)	6,5 et 6,68 6,8 et 6,95	7,35 et 7,5 (d)	7,03-7,3 (m)	8,05 et 8,16 (d)	—				
3b^{c)}	5,63 et 5,98 (d)	5,23 et 5,41 (d)	6,5 et 6,66 6,76 et 5,95 (q)	7,3 et 7,48 (d)	6,6-6,78 7,07-7,25 (m)	8,0 et 8,13 (d)	3,74 (d)				
4a		1-2,2 (ma)		6,3-7,5 (ma)	6,3-7,5 (ma)	7,6-8,3 (ma)	—				
4b		1-2,2 (ma)		6,3-6,9 (ma) 6,9-7,4	6,3-6,9 (ma) 6,9-7,4	7,6-8,2 (ma)	3,6 (s)				

a) s = singulet; d = doublet; q = quadruplet; m = multiplet; ma = massif.

b) J_{AB} = 1,5 Hz; J_{AX} = 17,5 Hz; J_{BX} = 10,5 Hz; J_{1,2} = 8 Hz.

c) J_{AB} = 1,5 Hz; J_{AX} = 17,5 Hz; J_{BX} = 10,5 Hz; J_{1,2} = 8 Hz.

est brassé à l'aide d'une agitation magnétique. Le temps de réaction est calculé à partir de l'instant où la solution est à la température désirée. En fin de réaction, le chauffage est retiré et après refroidissement, le contenu est versé sur de la glace contenant de l'acide chlorhydrique en agitant. Le ballon est rincé avec le minimum de nitrobenzène. Après retour à la température ambiante, le mélange est versé lentement dans du méthanol. Le solide qui précipite est récupéré par filtration. Le polymère est dissous dans de l'acétone, la solution filtrée sur verre fritté de porosité 4 et additionnée à du méthanol acidulé. Le précipité est lavé abondamment à l'alcool et à l'eau, séché sur filtre puis sous vide. L'alcool récupéré après chaque filtration a été systématiquement éliminé au rotavapor et le résidu dissous dans du THF. Après filtration la solution a été versée dans de l'hexane afin de récupérer tout le polymère.

Poly(hydroxy-4 vinyl-4' benzophénone) (7)

Hydroxy-4 vinyl-4' benzhydrol (10): Une solution de 30,5 g (0,25 mol) de *p*-hydroxybenzaldéhyde dans la pyridine est introduite dans un ballon muni d'un agitateur et d'un thermomètre. On additionne 40,7 g (0,37 mol) de chlorotriméthylsilane à un débit tel que la température ne dépasse pas 35°C. À la fin de l'addition, l'agitation est maintenue pendant 2 h. Le chlorhydrate de pyridine formé est filtré et la solution distillée. On recueille 39,5 g de triméthylsiloxy-4 benzaldéhyde à 128–130°C et \approx 8 mbar; rdt. 81%.

¹H-NMR (CCl₄): δ =0,3 (s; SiMe₃; 9H), 6,85–7,05 et 7,65–7,85 (m; phényl; 4H) et 9,6 ppm (s; CHO; 1H).

28 g (0,14 mol) d'aldéhyde dans 100 cm³ de THF sont ajoutés lentement en refroidissant à du chlorure de vinyl-4 phénylmagnésium préparé avec 29,5 g (0,21 mol) de chloro-4 styrène et 6,2 g (0,25 mol) de magnésium dans 100 cm³ de THF. Le réacteur est plongé dans un bain marie à 60°C pendant 15 min. L'agitation est poursuivie pendant 90 min à la température ambiante. L'hydrolyse est effectuée avec 150 cm³ de HCl (20%) en refroidissant dans un bain eau/glace. La phase aqueuse est extraite deux fois à l'éther. La phase organique lavée deux fois à l'eau est séchée sur MgSO₄. Après évaporation de l'éther, le solide jaune obtenu est placé sous vide pendant 3 h, puis recristallisé dans un mélange méthanol/eau. Le précipité, légèrement jaune, est séché sous vide. Rdt. 25,5 g (70%). Le point de fusion n'a pas pu être déterminé, ce produit polymérisant à 154°C.

¹H-NMR (CD₃COCD₃): δ =4,5 (OH alcool; 1H), 5,6 (q; A et B vinyliques; 2H), 5,75 (s; H tertiaire; 1H), 6,5–7,5 (m; X vinylique et phényl; 9H) et 8,1 ppm (OH phénol; 1H).

C ₁₅ H ₁₄ O ₂ (226,3)	calc.	C 79,61	H 6,24
	tr.	C 79,42	H 6,43

Hydroxy-4 vinyl-4' benzophénone (11): Une solution de 8 g (35,4 mmol) d'hydroxy-4 vinyl-4' benzhydrol (**10**) dans 80 cm³ d'acétone est placée dans un réacteur muni d'un agitateur et d'une ampoule. 10 cm³ de mélange sulfochromique (préparé avec 2,6 g de CrO₃ et 2,3 cm³ de H₂SO₄) sont additionnés goutte à goutte, en refroidissant le réacteur dans un bain eau/glace. Après retour à la température ambiante, on laisse reposer

Réaction de Fries appliquée aux poly(vinyl-4 benzoates de phényl)

12h. La pâte verte de Cr_2O_3 est décantée, puis reprise avec trois fois 50 cm^3 d'éther. Les extraits sont joints à la phase organique qui est lavée à l'eau, avec une solution de NaHCO_3 , puis à l'eau. Après séchage sur MgSO_4 , la solution est condensée sous vide réduit. Le solide marron recueilli est soit recristallisé dans le benzène, soit repris au méthanol chaud additionné d'eau et placé dans la glace. Pf 114°C ; rdt. 6 g (75%).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3): $\delta=5,2-6,1$ (q; A et B vinyliques; 2H) et 6,5–8 ppm (m; x vinylique, phényl, OH phénol; 10H).

IR (KBr): 1630 (vs; $\text{C}=\text{O}$) et 980 cm^{-1} (s; $\text{C}=\text{C}$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (224,2)	calc.	C 80,35	H 5,40
	tr.	C 80,12	H 5,48

Poly(hydroxy-4 vinyl-4' benzophénone) (7): La polymérisation est effectuée en plaçant 4 g (17,8 mmol) de monomère en solution dans 25 cm^3 de THF avec 100 mg (0,61 mmol) d'AIBN. Le mélange est chauffé à reflux pendant 12h. Une partie insoluble est éliminée par filtration avant précipitation du polymère dans l'éther diéthylique. Le polymère obtenu après purification et séchage prolongé sous vide contient du THF. Le produit est alors dissous dans une solution basique. La solution est tirée sous vide et le polymère est récupéré par acidification et séché. Rdt. 2 g (50%).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$): $\delta=1,7$ (m; $-\text{CH}_2-\text{CH}-$; 3H), 6,8 et 7,4 (m; phényl; 8H), et 10,3 ppm (OH phénol; 1H).

IR (KBr): 1640 cm^{-1} (vs; $\text{C}=\text{O}$).

UV (THF): 285 nm ($\epsilon=16800$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (224,2) _n	calc.	C 80,35	H 5,40
	tr.	C 80,83	H 5,50

Poly(dihydroxy-2,4 vinyl-4' benzophénone-co-acide vinyl-4 benzoïque)

Chlorure de poly(vinyl-4 benzoyle) (15): Dans un ballon équipé d'un réfrigérant et d'un tube desséchant, on introduit 2,8 g (118 mol d'unités) d'acide poly(vinyl-4 benzoïque), 5 cm^3 (75 mmol) de chlorure de thionyle, 20 cm^3 de THF et 1 goutte de DMF. Le contenu du ballon est chauffé à reflux pendant 3 h au bout desquelles une solution jaune est obtenue. Après élimination du chlorure de thionyle en excès et du THF, le polymère est dissous dans du THF et précipité dans l'hexane. Le précipité jaune clair est filtré et séché sous vide.

IR (KBr): 1785 cm^{-1} (absente dans le spectre de l'acide).

Réaction du résorcinol sur 15: 1 g du polymère est mis à réagir avec 1,2 g de AlCl_3 dans 65 cm^3 de nitrobenzène pendant 30 min à la température ambiante dans un ballon équipé d'un réfrigérant surmonté d'un tube desséchant. 1 g de résorcinol est ajouté à la solution noire résultante. Après un chauffage de 4 h, à 80°C , le mélange est versé sur de la glace pilée additionnée d'acide chlorhydrique concentré. Après retour à la température ambiante, le tout est versé dans de l'hexane. Le solide obtenu par filtration est dissous dans de l'acétone; la solution est filtrée sur verre fritté n°4 puis versée dans de l'eau acidulée. Après récupération du polymère, la même opération est recommencée avec le couple THF/hexane. Un précipité marron pesant 0,5 g est récupéré après séchage

sous vide. Le précipité est repris dans une solution basique qui est passée au rotavapor afin d'éliminer le THF présent dans le produit sous forme d'association avec la fonction phénol en position para. Après acidification, le copolymère est filtré et séché sous vide.

IR (KBr): 1690 et 1710 (vs; CO acide) et 1625 cm^{-1} (s; CO benzophénone).

UV (THF): Le spectre UV de la benzophénone est déduit de celui du copolymère en prenant pour l'absorption de l'acide à 325 nm un coefficient $\epsilon=110$ et en supposant $\epsilon=12300$ pour la benzophénone à 325 nm. Les calculs ont été repris avec des solutions de différentes concentrations et des produits provenant de manipulations différentes. Les valeurs calculées pour la poly(dihydroxy-2,4 vinyl-4' benzophénone) (**14**) sont: 325 ($\epsilon=12300$), 288 ($\epsilon=16530$) et 260 nm ($\epsilon=10250$).

Ce travail a été financé par une aide à la recherche de la *D.G.R.S.T.* que nous remercions ici, vivement (contrat n° 74.7.0356).

Les auteurs remercient Monsieur *J. L. Moneger* pour l'aide technique qu'il leur a apportée dans la réalisation des calculs sur ordinateur.

- 1) a) C. Pinazzi, A. Fernandez, *Makromol. Chem.* **167**, 147 (1973); b) C. Pinazzi, A. Fernandez, *Makromol. Chem.* **168**, 19 (1973)
- 2) K. Fries, G. Finck, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **41**, 4271 (1908)
- 3) A. H. Blatt, "Organic Reactions", J. Wiley and Sons, New York 1942, vol. 2, p. 342
- 4) A. Gerecs, "Friedel-Crafts and Related Reactions", Interscience, New York 1964, vol. 3, p. 499
- 5) M. J. S. Dewar, L. S. Hart, *Tetrahedron* **26**, 973 (1970)
- 6) N. M. Cullinane, B. F. R. Edwards, *J. Chem. Soc.* **1958**, 2926 et articles précédents
- 7) a) R. Martin, *Bull. Soc. Chim., Part 2*, **1974**, 983; b) *ibid.* **1974**, 1519; c) *ibid.* **1974**, 1523
- 8) J. R. Leebrick, H. E. Ramsden, *J. Org. Chem.* **23**, 935 (1958)
- 9) E. C. Blossy, L. M. Turner, D. C. Neckers, *Tetrahedron Lett.* **21**, 1823 (1973)
- 10) M. Fineman, S. D. Ross, *J. Polym. Sci.* **5**, 269 (1950)
- 11) C. R. Hauser, E. H. Man, *J. Org. Chem.* **17**, 390 (1952)
- 12) K. Blowden, I. M. Heilbron, E. R. H. Jones, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.* **1946**, 39
- 13) Programme DLLSQ de la bibliothèque Fortran du Centre Inter Régional de Calcul Electronique (CIRCE)