European Polymer Journal, Vol. 10, pp. 633 to 638. Pergamon Press 1974. Printed in Great Britain.

TELOMERISATION PAR CATALYSE REDOX—II

TELOMERISATION DU STYRENE, DE L'ACRYLONITRILE, ET DU MONOCHLOROTRIFLUOROETHYLENE PAR DES TELOGENES CHLORES

Y. PIETRASANTA, J. P. RABAT et J. L. VERNET
Laboratoire de Chimie Appliquée, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 34075-Montpellier-Cedex, France

(*Reçu la 29 decembre* 1973)

Résumé—On a réalisé l'étude de la réactivité, dans des conditions de télomérisation catalysées par un système redox, du styrène, de l'acrylonitrile et du monochlorotrifluoroéthylène vis-à-vis d'une série de télogènes: les différents chloroéthanes, le trichloroacétate de méthyle, le trichloro-1,1,2 trifluoro-1,2,2 éthane et le dichloro-1,2 trifluoro-1,1,2 iodo éthane. D'une manière générale le système catalytique choisi conduit aux seuls composés de monoaddition, qui ont été isolés et identifiés.

INTRODUCTION

La télomérisation est définie [1, 2] comme la réaction catalytique entre une molécule Y–Z appelée télogène et une ou plusieurs molécules d'un composé A polymérisable, nommé taxogène. Quelque soit le catalyseur utilisé, les produits obtenus sont du type $Y-(A)_{\overline{n}}Z$, le degré de polymérisation n est faible et dans tous les cas inférieur à 200. Nous avons étudié la télomérisation par catalyse redox de taxogènes tels que le styrène, l'acrylonitrile et le monochlorotrifluoroéthylène par des télogènes de la série des halogénoéthanes; de tels télogènes ont été très peu étudiés dans ces conditions catalytiques. L'utilisation du trichloroacétate de méthyle comme télogène conduit directement à des télomères possédant une fonction réactive en bout de chaîne et dont l'obtention par d'autres voies serait plus difficile. Les réactions de télomérisation entre le monochlorotrifluoroéthylène et le trichloro-1,1,2 trifluoro-1,2,2 éthane et le dichloro-1,2 trifluoro-1,1,2 iodoéthane conduisent facilement dans les conditions expérimentales précisées à des composés connus mais obtenus par des méthodes beaucoup plus longues. La réactivité comparée des différents télogènes chlorés sera étudiée en fonction de leur structure dans un prochain mémoire [3].

D'une manière générale, le système catalytique utilisé est constitué par le mélange de chlorure cuivrique tétrahydraté, de chlorhydrate de triéthylamine et d'acétonitrile; il favorise selon Assher et Vofsi [4, 5] la synthèse des composés d'addition 1:1. Toutes ces réactions sont effectuées en tube scellé sous agitation à 120° pendant 24 hr.

RESULTATS ET DISCUSSION

1. *Télomérisation du styrène avec l'hexachloroéthane*

La télomérisation du styrène avec l'hexachloroéthane conduit à un composé unique dont l'analyse correspond à la formule brute du télomère $n = 1$, (I). Le spectre de masse de ce composé contient les pics *m/e* caractéristiques suivants:

D'une manière générale, la description complète des spectres de masses avec indication des abondances relatives par rapport au pic de base est effectuée dans la partie expérimentale, nous signalons uniquement dans la partie théorique les pics de masse correspondant à des ruptures caractéristiques; l'allure de ces pics est fonction du nombre et de la nature des halogènes [6] ce que nous indiquons entre parenthèses: $M^+ = 338$ (6 chlores), 303 (5 chlores), 139 (1 chlore), 125 (1 chlore). Ce qui permet l'attribution de la structure 1 à ce télomère dont la formation correspond donc à la coupure de l'hexachloroéthane en Cl^- et $C_2Cl_5^+$.

2. *Télomérisation du styrène avec le pentachloroéthane*

L'étude en chromatographie en phase vapeur (CPV) du produit de la réaction met en évidence la présence de deux composés de temps de rétention trés voisins dans les proportions 90–10. Par distillation moléculaire, le composé prépondérant a été isolé. Son analyse correspond à la formule brute $C_{10}H_9Cl_5$; le spectre de masse présente les pics caractéristiques *m/e* suivants 304 (5 chlores), 269 (4 chlores), 125 (1 chlore) et 83 (2 chlores); dans le spectre RMN on note la présence d'un singulet à $6{,}2 \cdot 10^{-6}$ correspondant au proton du groupement $CHCl_2-CCl_2$. Ceci permet d'attribuer à ce télomère la structure (II). Dans le spectre de masse d'un mélange enrichi à 40 pour cent en deuxième composé, on note les pics 187 (2 chlores) et 62 (1 chlore). L'analyse de ce mélange correspond toujours à la formule brute $C_{10}H_9Cl_5$. On attribue la structure (III) à ce second produit.

Les deux isomères (II) et (III) résultent des deux ruptures possibles du télogène CCl_3-CCl_2H, c'est à dire pour le composé (II) à la formation des radicaux

Tableau 1. Télomères obtenus à partir du styrène et des différents halogénoéthanes

$Cl—\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{\vert}{CH}}—CH_2—CCl_2—CCl_3$ (I)	$Cl—\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{\vert}{CH}}—CH_2—CCl_2—CHCl_2$ (II)	$Cl—\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{\vert}{CH}}—CH_2—CHCl—CCl_3$ (III)
$Cl—\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{\vert}{CH}}—CH_2—CCl_2—CH_2Cl$ (IV)		$Cl\text{-}(CH—CH_2)_n\text{-}CCl_2—CH_3$ (V) $n = 1$ (VI) $n = 2$

libres Cl· et $CHCl_2—CCl_2^{\cdot}$, pour le composé (III) à celle de $CCl_3—CClH^{\cdot}$ et Cl·; la première rupture étant toutefois très largement prépondérante.

3. *Télomérisation du styrène avec les tétrachloroéthanes*

La réaction de télomérisation avec le tétrachloro-1,1,1,2 éthane conduit, dans les conditions expérimentales déjà précisées, à un mélange du télomère $n = 1$, (IV) et d'un composé que nous avons séparé par distillation moléculaire, et identifié comme etant le diphényl-1,3 butène. L'analyse du composé (IV) correspond bien à la formule brute $C_{10}H_{10}Cl_4$; le spectre de masse présente les pics *m/e* caractéristiques suivants: 270 (4 chlores), 235 (3 chlores), 139 (1 chlore), 125 (1 chlore), dans le spectre RMN on note un doublet dédoublé centré à $3{,}88 \cdot 10^{-6}$ caractéristique des protons $CCl_2—CH_2Cl$. C'est donc la rupture $Cl^{\cdot}\ CH_2Cl—CCl_2^{\cdot}$ du télogène qui a lieu uniquement dans ce cas. Quelle que soit la température de la réaction entre 80 et 150°, on obtient toujours la formation du diphényl-1,3 butène a côté du télomère (IV). On remarque d'ailleurs que l'élévation de la température accroit la quantité relative de cette oléfine. La présence d'un tel composé a déjà été rapportée par Mayo [7] lors de l'étude de la dimérisation du styrène; Pietrasanta et Rigal [8] ont noté sa formation chaque fois que les réactions de télomérisation avec le styrène s'effectuent de façon défectueuse. Avec le tétrachloro-1,1,2,2 éthane, aucune réaction d'addition sur le styrène n'a lieu.

4. *Télomérisation du styrène avec les trichloroéthanes*

Singalons que Chukovskaya et Freidlina [9] ont télomérisé le butadiène avec $CH_3—CCl_3$ en présence de fer pentacarbonyle dans l'isopropanol et ont obtenu les composés:

$$CH_3—CCl_2—(C_4H_6)_n—Cl \text{ avec } n = 1 \text{ et } 2.$$

Quelles que soient les conditions expérimentales dans la réaction de télomérisation du styrène nous obtenons avec un rendement trés faible un mélange présentant quatre pics en C.P.V. dans les proportions relatives: 50, 30, 15,5. Le produit prépondérant est identifié comme étant le diphényl-1,3 butène précédemment signalé. Le spectre de masse d'un mélange enrichi à 80 pour cent en les trois autres composés présente les pics caractéristiques *m/e* suivants: 244 (1 chlore), 236 (3 chlores), 139 (1 chlore), 125 (1 chlore) et 97 (2 chlores) correspondants vraisemblablement à la formation des télomères $n = 1$, (V) et $n = 2$, (VI). On constate que la rupture de $CH_3—CCl_3$ se fait comme dans le cas de la catalyse avec $Fe(CO)_5$ selon $CH_3—CCl_2^{\cdot}Cl^{\cdot}$.

Remarquons que les réactions, dans les mêmes conditions, du styrène avec le trichloro-1,1,2 éthane, le dichloro-1,1 éthane, le dichloro-1,2 éthane et le monochloroéthane ne donnent aucun produit d'addition. La télomérisation de l'acrylonitrile et du monochlorotrifluoroéthylène avec tous les chloroéthanes précédents ne donne lieu à aucune réaction dans les conditions expérimentales utilisées. En présence de peroxyde de benzoyle Afanas'ev *et al.* [10] ont obtenu le dichloro-1,2 butane par télomérisation de l'éthylène et du dichloro-1,2 éthane.

5. *Télomérisation du styrène par le trichloroacétate de méthyle*

Freidlina *et al.* [11] ont étudié la télomérisation de l'éthylène par les trichloroacétate de méthyle et d'éthyle catalysée par $Fe(CO)_5$, $Cr(CO)_6$ et le peroxyde de *t*-butyle. Ils obtiennent des télomères de structure $Cl—(CH_2—CH_2)_n—CCl_2—COOR$ et des butyrolactones chlorées; cette lactonisation des télomères résultant de l'activité du métal pentacarbonyle est prédominante dans la télomérisation avec le dichloroacétate de méthyle. Les composés de mono-addition du trichloroacétate d'éthyle avec différents composés insaturés (acrylonytrile, acrylate d'éthyle, octène-1, norbornène) ont été obtenus par Murai *et al.* [12] en utilisant comme système catalytique des sels et oxydes cuivreux en présence d'éthanol anhydre.

Aves le styrène, la technique expérimentale précedemment utilisée ($CuCl_2$, $4H_2O$ acétonitrile en tube scellé) s'est avérée délicate. En effet, une température de réaction supérieure à 80° entraine une décomposition partielle du télomère. A cette température, on obtient avec un rendement de 55 pour cent un composé (VII) correspondant à la formule brute $C_{11}H_{11}Cl_3O_2$ dont on établit la structure par la spectrométrie de masse. On note, en effet les pics caractéristiques *m/e* suivant: 280 (3 chlores), 125 (1 chlore) 59. Les spectres RMN et i.r. confirment également la structure (VII) attribuée à ce télomère.

Avec l'acrylonitrile comme taxogène, en tube scellé à 120°, nous obtenons avec un rendement de 60 pour

cent un composé présentant un seul pic en C.P.V. et dont l'analyse correspond à la formule brute $C_6H_6Cl_3NO_2$. Le spectre de masse présente les pics *m/e* caractéristiques suivants: 229 (3 chlores), 170 (3 chlores) et 74 (1 chlore), ce qui permet d'attribuer la structure (VIII) à ce télomère. Cette structure est d'ailleurs également confirmée par la présence dans le spectre RMN d'un triplet (1 H) à $4{,}86 \cdot 10^{-6}$, d'un doublet dédoublé (2 H) centré à $3{,}6 \cdot 10^{-6}$ et un singulet (3 H) à $3{,}92 \cdot 10^{-6}$.

Nous avons repris le mode opératoire de Murai *et al.* [12] avec l'acrylonitrile et le trichloroacétate de méthyle au reflux des différents solvants à la pression atmosphérique en présence de CuCl ou $CuCl_2{,}_4H_2O$ indifféremment. Nous n'avons pas vérifié dans ce cas l'observation de ces auteurs sur l'amélioration du rendement par l'utilisation de sel cuivreux et de solvants anhydres. Nos différents essais réalisés avec des réactifs et les solvants anhydres ou non ont conduit aux mêmes composés d'addition avec les mêmes rendement cet cela en présence de sels cuivreux ou ciuvriques. Par contre la nature du solvant utilisé n'est pas indifférente.

En effet, la température de reflux du méthanol s'avère insuffisante pour que la réaction ait lieu, par contre dans l'éthanol on obtient un mélange de deux produits dont l'un est identifié comme étant le télomère (IX) dont la synthèse a été réalisée par ailleurs en tube scellé entre l'acrylonitrile et le trichloroacétate d'éthyle. Ce composé (IX) présente en spectrométrie de masse les pics caractéristiques *m/e* suivants: 243 (chlores), 183 (3 chlores), 74 (1 chlore). L'obtention des télomères (VIII) et (IX) est la preuve de l'existence d'une réaction de transestérification simultanée avec celle de télomérisation. En effet, l'éthanol n'est pas lui-même, un agent télogène car le composé $NC—CH_2—CH_2—O—C_2H_5$ n'a jamais été observé. On a étudié la variation des proportions relatives des télomères (VIII) et (IX) en fonction de la durée de la réaction: aprés 24 hr les pourcentages sont de 18 et 82 pour cent; après 36 hr de 7 et 93 pour cent; après 76 hr de 6 et 94 pour cent. L'état d'équilibre est donc pratiquement atteint après 36 hr de réaction. Par contre, au reflux de l'éthanol et en présence de triéthylamine, la réaction de transestérification du composé (VIII) est beaucoup plus rapide et devient totale en moins d'une heure. Les proportions relatives des télomères (VIII) et (IX) sont au bout de 5 min respectivement: 30–70, au bout de 20 min: 10–90, et aprés 45 min: 0–100.

La télomérisation du monochlortrifluoroéthylène avec le trichloroacétate de méthyle en tube scellé avec $CuCl_2$, $_4H_2O$ dans l'acétonitrile conduit à un composé (X) dont l'analyse correspond à la formule brute $C_4H_3O_2Cl_4F_3$. Sa structure est établie par spectrométrie de masse, on note en effet les pics *m/e* suivants: 233 (4 chlores), 163 (2 chlores), 101 (2 chlores) et 59.

6. *Télomérisation du monochlorotrifluoroéthylène par le trichloro-1,2,2 trifluoro-1,1,2 éthane*

Ce monomère très facilement polymérisable est reactif vis-à-vis des halogénométhanes et en particulier CCl_4 [13], par contre il ne donne aucune réaction avec tous les halogénoéthanes étudiés jusqu'ici. Avec $CuCl_2$, $_4H_2O$ à 150°, la télomérisation de $CF_2{=}CF—Cl$ avec $CF_2Cl—CFCl_2$ conduit avec un rendement de 30 pour cent à la synthèse de 7 télomères de formule générale:

$$Cl\text{-}(CF_2—\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CF}}\text{-})_m Cl \quad \text{avec} \quad 2 \leqslant m \leqslant 8.$$

En présence de $FeCl_3$, $_6H_2O$ à 150°, cinq télomères seulement sont obtenus. Nous avons isolé et identifié les télomères $n = 1$, (XI) et $n = 2$, (XII). Haszeldine [14] avait déjà synthétisé ces télomères en traitant les polymères bruts $Cl\text{-}(CF_2—\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CF}}\text{-})_m I$ par du chlorure sec en présence de 1,1,2-trichlorofluorométhane sous agitation vigoureuse et exposition de sept jours à la lumière. Notre méthode à l'avantage de conduire en une seule étape aux mêmes composés.

7. *Télomérisation du monochlorotrifluoroéthylène par le dichloro-1,2 trifluoro-iodo-1,2,2 éthane*

Par catalyse VOFSI en présence de sel cuivrique à la température de 150° on obtient un mélange présentant sept pics en CPV correspondant vraisemblablement aux télomères de formulé:

$$Cl\text{-}(CF_2—\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CF}}\text{-})_m I \quad \text{avec} \quad 2 \leqslant m \leqslant 8.$$

Tableau 2. Différents télogènes obtenus avec le trichloroacétate de méthyle

$$Cl—\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CCl_2—COOCH_3 \qquad \text{(VII)}$$

$$Cl—\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CF}}—CF_2—CCl_2—COOCH_3 \qquad \text{(X)}$$

$$Cl—\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CCl_2—COOR$$

(VIII) $R = CH_3$
(IX) $R = C_2H_5$

Tableau 3

Taxogène	$CCl_3—CCl_3$	$CCl_3—CHCl_2$	Télogène $CCl_3—CH_2—Cl$	$CCl_3—COOCH_3$	$CF_2Cl—CFCl_2$	$CF_2Cl—CFClI$
$C_6H_5—CH=CH_2$	$n = 1$	$n = 1$	$n = 1$	$n = 1$	0	0
$CN—CH=CH_2$	0	0	0	$n = 1$	0	0
$Cl—CF=CF_2$	0	0	0	$n = 1$	$n = 1$ à $n = 8$	$n = 1$ à $n = 8$

On en déduit les conclusions suivantes: (a) le styrène est réactif avec les chloroéthanes, mais uniquement avec ceux possédant le groupement —CCl_3; (b) dans les conditions définies $CF_2Cl—CFCl_2$ et $CF_2Cl—CFClI$ réagissent uniquement avec $CF_2=CF—Cl$, c'est à dire avec un taxogène lui même halogéné; (c) le trichloroacétate de méthyle est réactif vis-à-vis des trois taxogènes étudiés; (d) l'acrylonitrile et le monochlorotrifluoroéthylène ne se montrent pas, dans les conditions expérimentales utilisées, réactifs vis-à-vis des chloroéthanes.

Haszeldine [14] avait obtenu ces composés par réaction de $CF_2Cl—CFClI$ en présence d'un excès de $CF_2=CFCl$ sous irradiation u.v. pendant trois jours.

Ces deux derniers télogènes ne donnent aucune réaction de télomérisation avec le styrène et l'acrylonitrile.

CONCLUSION

L'ensemble des résultats obtenus est résumé dans le Tableau 3.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion non corrigés ont été déterminés en capillaire à l'aide de l'appareil du Dr. Tottoli.

Les analyses ont été effectuées au Service Central de Microanalyse du C.N.R.S. division de Montpellier E.N.S.C.M.

Les spectres RMN ont été pris dans CCl_4 avec un appareil Varian A 60, référence interne T.M.S. Les glissements chimiques sont exprimés en 10^{-6}.

Les spectres de masse ont été réalisés avec un appareil C.E.C. 21-110C à double focalisation muni d'une source à ionisation et d'un système d'introduction directe. Le courant d'ionisation et l'énergie d'ionisation sont respectivement égaux à 100 μA et à 70 eV. La température de la source varie selon le produit à analyser. Nous donnons les valeurs *m/e* des pics et, entre parenthèses, l'abondance relative de chacun des pics par rapport à celui de base.

La chromatographie en phase vapeur a été réalisée avec un appareil Aerograph, Autoprep A-700 avec un détecteur à thermistances. Les conditions expérimentales sont les suivantes: longueur de la colonne: 1 m, i.d.: 4,5 mm, phase stationnaire: graisse de silicone SE 30 à 5 pour cent sur chomosorb, gaz vecteur: hydrogène, pression d'entrée: 2 kg/cm^2, débit: 20 ml/sec, température de l'injection: 280°, du détecteur: 250°, de la colonne: programmation balistique 80°–340°.

D'une façon générale, les réactions de télomérisation sont effectuées dans des tubes de Carius en verre pyrex dont les caractéristiques sont: dia.: 2,3 mm, longueur: 260 mm, épaisseur: 2 mm; ils sont placés dans un autoclave Prolabo à agitation par balancement et à régulation de température. Chaque réaction de télomérisation est effectuée dans les conditions suivantes: 0,2 g $CuCl_2,_4H_2O$ (0,97 mmole) et 0,2 g de chlorhydrate de triéthylamine (1,125 mmole) sont dissous dans 5 g, d'acétonitrile (0,12 mmole), 0,1 mole de taxogène et 0,1 mole de télogène. La température et la durée de la réaction sont de 120° et 24 hr, sauf spécifications particulières. Après refroidissement à la température ambiante, le mélange réactionnel est lavé par une solution d'acide chlorhydrique à 10 pour cent par une solution saturée de carbonate de sodium et à l'eau. Le produit est séché; sont évaporés sous vide le solvant, le styrène et le télogène qui n'ont pas réagi. Le produit brut ainsi obtenu est étudié.

Hexachloro-1,1,1,2,2,4 *phenyl*-4 *butane* 1

On obtient le télomère (I) avec un rendement de 70 pour cent. C.P.V. 1 pic à 3 min.

Analyse. $C_{10}H_8Cl_6$. Calc. %: C 35,19; Cl 62,46; H 2,35. Tr.: C 35,20; Cl 62,35; H 2,45. RMN: doublet (2H) centré à 3,44, triplet (1H) à 5,38 et un massif complexe (5H) centré à 7,33 ($J_{AX} = 5,83$ Hz). Masse: 350 (0,01), 348 (0,21), 346 (0,52), 344 (2,3), 342 (5.1), 340 (7); $M^+ = 338$ (3,5), 313 (0,01), 311 (0,86), 309 (3,45), 307 (11), 305 (17,5), 303 (10,8), 166 (0,6), 164 (3,6), 162 (6), 141 (1,6), 139 (4,8), 127 (33,4), 125 (100).

Pentachloro-1,1,2,2,4 *phenyl*-4 *butane* 2

Le télomère (II) est obtenu avec un rendement de 51 pour cent. C.P.V.: 2 pics à 3 min et 3 min 05 sec correspondant aux télomères (II) et (III) dans les proportions relatives 90–10. $Eb_{0,001\ mm}$: 75°.

Analyse. $C_{10}H_9Cl_5$. Calc. %: C 39,15; H 2,93; Cl 57,9. Tr.: C 39,1; H 2,9; Cl 58. RMN: doublet dédoublé (2H) centré à 3,22, triplet (1H) à 5,27, singulet (1H) à 6,2 et singulet (5H) à 7,28 ($J_{AX} = 6$ Hz). Masse: 314 (0,01), 312 (0,38), 310 (1,23), 308 (4,22), 306 (6,50); $M^+ = 304$ (4,21), 277 (0,23), 275 (1,37), 273 (6,85), 271 (14,5), 269 (9,6), 127 (33,4), 125 (100), 123 (0,33), 121 (3,4), 119 (10,1), 117 (10,2), 87 (6,4), 85 (2,18), 83 (6,62).

Tétrachloro-1,2,2,4 *phenyl*-4 *butane* 4

Le télomère (IV) est obtenu avec un rendement de 31 pour cent. Il est séparé du diphényl-1,1 butène soit par distillation, soit par chromatographie sur colonne de silice (éluant: éther de pétrole). C.P.V.: 1 pic à 3 min 25 sec; $Eb_{20\ mm}$: 140°.

Analyse. $C_{10}H_{10}Cl_4$. Calc.%: C 44,11; H 3,67; Cl 52,20. Tr.: C 44,35; H 3,60; Cl 51,95. RMN: doublet dédoublé (2H) centré à 3,15, doublet dédoublé (2H) centré à 3,88

(J = 12 Hz), triplet (1H) à 5,17 (J_{AX} = 6,17 Hz) et singulet (5H) à 7,3. Masse: 278 (0,07), 276 (0,43), 274 (2,13), 272 (4,1); M^+ = 270 (3), 241 (0,14), 239 (1,43), 237 (4,3), 235 (4,3), 203 (0,43), 201 (2,58), 199 (4,3), 167 (0,64), 165 (3,84), 163 (6,4), 153 (0,3), 151 (1,88), 149 (3,12), 141 (1), 139 (3), 127 (33,4), 125 (100).

Télomérisation du styrène avec CH_3CCl_3

Le produit brut obtenu présente en CPV 4 pics de temps de rétention: 2 min 05 sec, 3 min 20 sec, 4 min, 4 min 40 sec dans les proportions respectives de 50, 30, 15, 5. Le composé de temps de rétention 2 min 05 sec est le diphényl-1,3 butène précédemment identifié. Le spectre de masse d'un mélange enrichi à 80 pour cent en les trois autres composés est le suivant. Masse: 246 (0,27), 244 (0,8), 242 (0,03), 236 (0,9), 208 (11,27), 193 (11,4), 141 (5,17), 139 (15,5), 127 (8,5), 125 (25,4), 105 (100), 101 (1,3), 99 (8,04), 97 (13,4).

Diphenyl-1,3 butène

Il est isolé par distillation, ou chromatographie sur colonne. $Eb_{0,15\,torr}$: 110°. i.r.: 3060F, 3030F, 2950F, 2900F, 2860F, 1960F, 1860f, 1780f, 1720f, 1600m, 1470F, 1445F, 1070m, 1025m, 1010m, 960FF, 750FF, 690FF. RMN: doublet (3H) centré à 1,45 (J = 7 Hz), massif complexe (1H) entre 3,24 et 3,76, singulet (1H) à 6,28, singulet (1H) à 6,34, singulet (10H) à 7,16. Masse: M^+ = 208 (100), 193 (78,3), 81(39,1), 77 (34,8).

Trichloro-2,2,4 phenyl-4 butanate de methyle 7

On obtient le composé (VII) avec un rendement de 55 pour cent. C.P.V.: 1 pic à 3 min 30 sec; $Eb_{20\,torr}$: 180°.

Analyse. $C_{11}H_{11}Cl_3O_2$. Calc.%: C 46,89; H 3,91; Cl 37,85. Tr.: C 46,50; H 3,90; Cl 37,80. RMN: doublet dédoublé (2H) centré à 3,32 (J = 6,5 Hz) singulet (3H) à 3,55, triplet (1H) à 5,19 (J = 6,5 Hz) et singulet (5H) à 7,3. i.r. 3100f, 2960m, 1820m, 1770FF, 1760FF, 1495m, 1455F, 1440F, 1325m, 1310m, 1255F, 1200F, 1090m, 1040F, 1020F, 960f, 915f, 870f, 850m, 690F. Masse: 286 (4,5), 284 (4,76), 282 (14,1); M^+ = 280 (14,3), 211(5,7), 209 (17,1), 173 (17,1), 144 (58,8), 142 (98), 141 (14,5), 139 (43,4), 127 (33,4), 125 (100), 59 (43).

Trichloro-2,2,4 cyano-4 butanate de méthyle 8

Le télomère (VIII) est obtenu avec un rendement de 60 pour cent. C.P.V.: 1 pic à 3 min 15 sec; $Eb_{20\,torr}$: 140°.

Analyse. $C_6H_6Cl_3NO_2$. Calc.%: C 31,23; H 2,6; N 6,1; Cl 46,20. Tr.: C 31; H 2,4; N 6,3; Cl 46,1. RMN doublet dédoublé (2H) centré à 3,6 (J = 7 Hz), singulet (3H) à 3,92 triplet (1H) à 4,86 (J = 7 Hz). i.r. 2960m, 2850f, 2250f, 1775FF, 1750FF, 1500f, 1430FF, 1330m, 1270FF, 1240F, 1230F, 1190F, 1170F, 1100m, 1040F, 1020F, 1000m, 970m, 910m, 880m, 860m, 840m, 680m. Masse: 176 (0,1), 174 (5,7), 172 (16,5), 170 (17), 138 (1), 136 (7,5), 134 (10), 123 (0,1), 121 (5), 119 (14), 117 (15), 98 (3,35), 100 (10), 91 (3,34), 89 (100), 76 (10), 74 (31), 59 (90), 31 (95).

Trichloro-2,2,4 cyano-4 butanate d'éthyle 9

De $CuCl_2,_4H_2O$ (0,2 g) dissous dans 50 ml d'éthanol avec 17,7 g de trichloroacétate de méthyle et 5,3 g d'acrylonitrile sont mis en réaction dans un ballon à deux tubulures muni d'un réfrigérant et d'un agitateur magnétique. La durée de la réaction est de 20 hr au reflux. Le produit obtenu est distillé et les télomères (VIII) et (IX) sont isolés.

Produit 9. C.P.V.: 1 pic à 3 min 21 sec; $Eb_{20\,torr}$:150°.

Analyse. $C_7H_8Cl_3O_2N$. Calc.%: C 34,36; H 3,28; Cl 43,55; N 5,73. Tr.: C 34,1; H 3,2; Cl 43,35; N 5,8. RMN triplet (3H) à 1,38 (J = 7,5 Hz), doublet dédoublé (2H) centré à 3,27 (J = 7,5 Hz), doublet dédoublé (2H) centré à 4,36 (J = 7,5 Hz). triplet (1H) à 4,88 (J = 7,5 Hz). Masse: 176 (0,1), 174 (5,7), 172 (16,5), 170 (17), 138 (1), 136 (7,5), 134 (10), 123 (0,2), 121 (5,1), 119 (14), 117 (14,9), 98 (3,4), 100 (10), 91 (33), 89 (100), 76 (30), 74 (10), 73 (90), 45 (90).

Tétrachloro-2,2,4,4 trifluoro-3,3,4 butanate de méthyle 10

C.P.V.: 1 pic à 1 min 50 sec; $Eb_{20\,torr}$: 70°.

Analyse. $C_5H_3Cl_4F_3O_2$. Calc.%: C 20,41; Cl 48,30; F 19,39. Tr.: C 20,10; Cl 48; F 19,2. Masse: 241(1), 239 (4), 237 (15), 235 (32), 233 (20), 167 (3), 169 (20), 171 (30), 105 (6), 103 (40), 101 (60), 59 (100).

Tétrachloro-1,2,4,4 hexafluoro-1,1,2,3,4 butane 11

C.P.V.: 1 min 20 sec; $Eb_{20\,torr}$: 50°.

Analyse. $C_4F_6Cl_4$. Calc.%: C 15,78; F 37,5; Cl 46,71. Tr.: C 14,9; F 38; Cl 47,1. Masse: 273 (0,05), 271 (2), 269 (6), 267 (6), 223 (0,5), 221 (2,7), 219 (7,8), 217 (8), 205 (1,05), 203 (3,7), 201 (11), 167 (1,1), 165 (3,8), 163 (11), 155 (2,2), 153 (7), 151 (20), 118 (8,1), 116 (25), 105 (12), 103 (70), 101 (95), 87 (33), 85 (100), 68 (3,1), 66 (10).

Pentachloro-1,2,4,6,6 nonafluoro-1,1,2,3,3,4,5,5,6 hexane 12

C.P.V.: 2 min; $Eb_{20\,torr}$: 100°.

Analyse. $C_6F_9Cl_5$. Calc.%: C 17,1; F 42,21; Cl 40,66. Tr.: C 15,9; F 44,1; Cl 40. Masse: 426 (0,01), 424 (0,3), 422 (1), 420 (1,6), 414 (0,95), 391 (0,05), 389 (0,3), 387 (1,5), 385 (3,3), 383 (2), 341 (0,05), 339 (0,4), 337 (2), 335 (4), 333 (3,2), 323(0,2), 321 (2), 319 (5,5), 317 (6), 273 (0,5), 271 (2,65), 269 (7,7), 267 (8), 223 (0,5), 221 (3,3), 219 (9,8), 217 (10), 205 (1), 203 (3,7), 201 (11), 167 (11), 165 (3,8), 163 (11), 155 (2,2), 153 (7), 151 (20), 118 (8,1), 116 (25), 105 (12), 103 (70), 101 (95), 87 (33), 85 (100), 68 (3,1), 66 (10).

BIBLIOGRAPHIE

1. W. E. Handford, U.S. Pat. 2,396,786 (1946).
2. M. D. Peterson et A. G. Weber, U.S. Pat. 2,395,292 (1946).
3. Y. Pietrasanta, J. P. Rabat et J. L. Vernet, *Europ. Polym. J.* sous presse (1974).
4. M. Asscher et D. Vofsi, *J. chem. Soc.* 947 (1968).
5. M. Asscher et D. Vofsi, *J. chem. Soc.* 2261 (1961).
6. K. Biemann, *Mass Spectrometry Organic Chemical Applications*, p. 66. McGraw-Hill, New York (1962).
7. F. R. Mayo, *J. Am. chem. Soc.* **90,** 1284 (1968).
8. Y. Pietrasanta et G. Rigal, *C.r. hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris* 274, C, 2056 (1972).
9. E. Ts. Chukovskaya et R. Kh. Freidlina, *Izv. Akad. Nauk SSSR.* 468 (1972).
10. I. B. Afanas'ev, T. N. Eryomina, S. A. Enzovatona et N. P. Leonova, *Zh. org. Khim.* **3,** 237 (1967).
11. R. Kh. Freidlina, E. Ts. Chukovskaya et A. B. Terent'ev, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, 2471 (1967).
12. S. Murai, N. Sonoda et S. Tsutsumi, *J. org. Chem.* **29,** 2104 (1964).
13. B. Boutevin et Y. Pietrasanta, *Tetrahedron Lett.* **12,** 887 (1973).
14. R. N. Hazeldine, *J. chem. Soc.* 4291 (1955).

Abstract—A study has been made, under conditions for telomerization catalysed by a redox system, of the reactivities of styrene, acrylonitrile and monochlorotrifluoroethylene with respect to some telogens viz various chloroethanes, methyl trichloroacetate, $CCl_2F.CClF_2$ and $CClF_2.CClFI$. Generally, the selected catalyst system led only to products of monoaddition; these products were isolated and identified.

Sommario—In condizioni di telomerizzazione catalizzata da un sistema redox si è eseguito uno studio sulla reattività dello stirene, acrilonitrile e monoclorotrifluoroetilene rispetto ad alcuni telogeni, cioè vari cloroetani, metiltricloroacetati, $CCl_2F.CClF_2$ e $CClF_2$ e $CClF_2.CClFI$. In generale, il sistema catalizzatore prescelto ha condotto solamente a dei prodotti di monoaddizione, prodotti che sono stati isolati e identificati.

Zusammenfassung—Unter Bedingungen für die Telomerisation unter der Katalyse durch Redox-Systeme wurden die Reaktivitäten von Styrol, Acrylnitril und Monochlortrifluoräthylen gegenüber einigen Telogenen wie verschiedenen Chloräthanen, Methyltrichloracetat, $FCl_2C—CClF_2$ und $F_2ClC—CClFJ$ untersucht. Das gewählte Katalysatorsystem führte in allen Fällen nur zu Monoadditionsprodukten. Diese Reaktionsprodukte wurden isolierte und identifiziert.