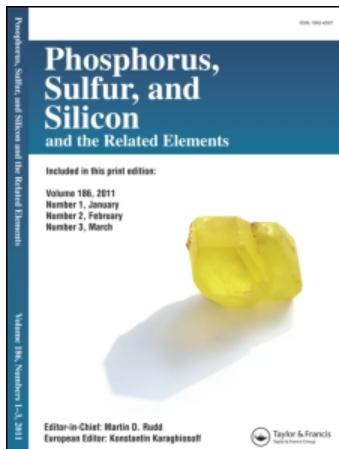


This article was downloaded by:
On: 30 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

SYNTHESE DE COMPOSES PHOSPHONIQUES À CHAINE CHLOROFLUOREE-PARTIE III

B. Boutevin^a; Y. Hervaud^a; Y. Pietrasanta^a

^a Laboratoire de Chimie Appliquée, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, Montpellier Cedex

To cite this Article Boutevin, B. , Hervaud, Y. and Pietrasanta, Y.(1984) 'SYNTHESE DE COMPOSES PHOSPHONIQUES À CHAINE CHLOROFLUOREE-PARTIE III', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 20: 2, 197 – 205

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648408077629

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648408077629>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

SYNTHESE DE COMPOSES PHOSPHONIQUES À CHAINE CHLOROFLUOREE—PARTIE III

B. BOUTEVIN, Y. HERVAUD et Y. PIETRASANTA

Laboratoire de Chimie Appliquée, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8, rue Ecole Normale-34075 Montpellier Cedex

(Received November 21, 1983; in final form February 14, 1984)

Preparation of compounds containing chlorofluorinated chains and $-\text{CH}_2\text{I}$ or $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ end groups was carried out either through classical chemical synthesis or using telomerization of $\text{Cl}_3\text{C}-(\text{CF}_2-\text{CFCl})_n-\text{Cl}$ and CF_3-CCl_3 with butadiene. Triethylphosphite does not react upon telomers presenting an iodinated termination even if it is a $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{I}$ end group.

Contrasting with this behaviour, butadiene derivatives lead to the expected phosphonates, when the chain contains three halogenated C atoms: $\text{R}_{\text{F},\text{Cl}}-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$ with $\text{R}_{\text{F},\text{Cl}} = -\text{CF}_3, -\text{CF}_2-\text{CFCl}_2$. For the higher homologs, dienes are formed following the action of $\text{P}(\text{OEt})_3$ upon the $-\text{CFCl}$ group present in the chain.

INTRODUCTION

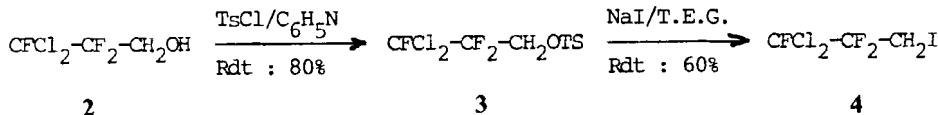
Les produits phosphonés trouvent toujours de nombreuses applications dans les domaines de l'ignifugation et de l'extinction, soit comme additifs^{1,2} soit directement liés chimiquement à des structures polymères.^{3,4}

Dans un mémoire précédent,⁵ nous nous sommes intéressés à la synthèse de composés à chaîne chlorofluorée comportant une extrémité phosphonique. Pour cela, nous avons mis en oeuvre les réactions de Kinnear et Perren⁶ et de Michaëlis-Arbuzov⁷ sur les télomères **1, n** $\text{Cl}_3\text{C}-(\text{CF}_2-\text{CFCl})_n-\text{Cl}$. La première réaction ne conduit jamais aux composés attendus, par contre, la seconde conduit à partir du monoadduit précédent, à l'oléfine phosphonée $\text{Cl}_2\text{FC}-\text{CF}=\text{CCl}-\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$. En aucun cas, nous n'avons pu accéder aux composés visés à chaîne chlorofluorée saturée. Le phosphite de triéthyle se comporte comme un agent de déshalogénéation. Afin de favoriser la réaction de phosphonation, nous envisageons ici l'activation de l'extrémité halogénée du télomère. En effet, d'après Kosolapoff et Maier,⁸ les groupements $-\text{CH}_2\text{I}$ ou $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$, doivent être plus réactifs que les trichlorométhyles.

1. SYNTHESE DES DERIVES À EXTREMITE IODOMETHYLEE ET ACTION DU PHOSPHITE DE TRIETHYLE

A partir des alcools $\text{F}-(\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{OH}$, Tiers et coll.⁹ ont préparé les dérivés iodés correspondants $\text{F}-(\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{I}$ ($n = 3, 5, 7$), par réactions successives du chlorure de tosyle dans l'eau, puis de l'iode de sodium dans le diéthylène glycol. Edgell et Parts¹⁰ préparent le tosylate dans la pyridine, celle-ci permettant d'éliminer l'acide chlorhydrique sous forme de chlorhydrate de pyridine.

Boutevin et coll.¹¹ ont préparé le composé **I**, **1** $\text{CFCI}_2\text{—CF}_2\text{—CCl}_3$ et l'alcool correspondant $\text{CFCI}_2\text{—CF}_2\text{—CH}_2\text{OH}$ **2** par action de AlLiH_4 sur l'acide $\text{CFCI}_2\text{—CF}_2\text{—CO}_2\text{H}$ dérivé de **I**, **1** par action de l'oléum à 20%.¹² A partir de l'alcool **2** nous avons préparé le dérivé iodé **4** par les réactions suivantes:



Nous préférons préparer le dérivé iodé dans le triéthylène glycol (T.E.G.) car le diéthylène glycol donne du dioxane difficile à séparer du produit 4. En outre, ce procédé permet d'obtenir directement ce composé par distillation à partir du milieu réactionnel.

Le phosphite de triéthyle mis en réaction, aussi bien avec le tosylate **3** qu'avec le dérivé iodé **4**, ne conduit pas au phosphonate attendu quelles que soient les conditions de la réaction. Nous constatons, par conséquent, que le groupement $-\text{CH}_2\text{I}$ lié à un groupement $-\text{CF}_2-$ n'est pas suffisamment réactif. Il est donc nécessaire d'éloigner l'atome d'iode de la chaîne fluorée. Nous avons donc fait réagir $\text{P}(\text{OEt})_3$ sur le composé $\text{C}_6\text{F}_{13}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{I}$, mais nous n'avons pas davantage obtenu le phosphonate correspondant. Il convient donc de trouver un meilleur moyen d'activation de l'extrémité de chaîne des composés fluorés.

2. SYNTHESE DES DERIVES CHLOROFLUORES DU BUTADIENE ET ACTION DU PHOSPHITE DE TRIETHYLE

La réaction de Michaëlis-Arbuzov s'applique bien à des composés possédant un atome d'halogène en position allylique⁸ comme nous l'avons d'ailleurs vérifié dans le cas du bromure d'allyle.⁵ Par la réaction de télomérisation au moyen de la catalyse rédox, il nous est possible d'introduire un chlore allylique en extrémité de chaîne. Pour cela, selon la méthode de Antoine et coll.¹³ nous effectuons la monoaddition des télogènes **1, n** et de CF₃—CCl₃ sur le butadiène. On obtient respectivement les composés **5, n** et **6** selon les réactions suivantes:

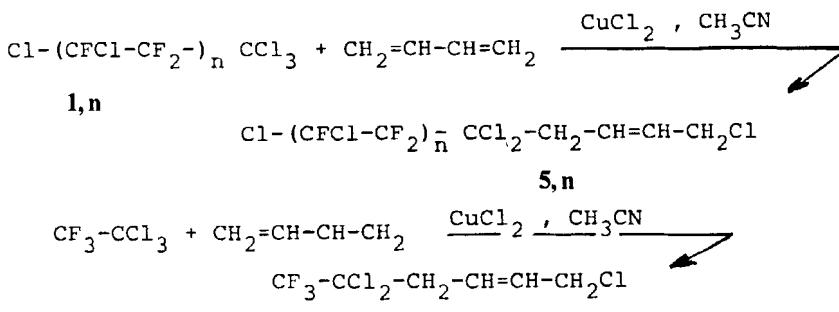


TABLEAU I

Télogènes	CF_3CCl_3	1, 1	1, 2	1, 3	1, 4
Télomères	6	5, 1	5, 2	5, 3	5, 4
Rendement %	90	85	70	58	45

La réaction de télomérisation est réalisée à 130 °C pendant 14 h avec les dérivés du cuivre comme catalyseurs qui permettent d'obtenir sélectivement les composés de monoaddition. Les rapports du monomère et du catalyseur au télogène sont respectivement de 1.1 et 10^{-2} . L'influence de la longueur de la chaîne chlorofluorée sur le taux de conversion du télogène est reportée dans le Tableau I.

On constate une diminution logique de rendement avec la longueur de la chaîne.

Les structures des composés **5**, **n** et **6** sont essentiellement déterminées par R.M.N. du proton et du ^{19}F . Les glissements chimiques sont indiqués dans le Tableau II ceux des protons étant repérés par rapport au T.M.S. et ceux des atomes de fluor par rapport à $CFCl_3$.

En R.M.N. du ^{19}F , il faut noter, d'une part, que l'allure des signaux n'est pas modifiée ce qui confirme l'addition du butadiène sur les groupements CCl_3 . Rappons en effet qu'un couplage J^3F-H est de l'ordre de 10 Hz et qu'un couplage J^4F-H est pratiquement nul, or, aucun couplage supplémentaire n'apparaît. D'autre part, le groupement $-CF_2-$ en α du groupement dichlorométhylène subit un blindage de $3 \cdot 10^{-6}$ pour les composés **5**, **1** et de $14 \cdot 10^{-6}$ pour le composé **6**.

En R.M.N. du proton, on observe trois types de signaux pour les composés **6** et **5, 1** (Figure 1). Les premiers, vers $3 \cdot 10^{-6}$, correspondent au méthylène en α du groupement $-CCl_2-$, les seconds à $4 \cdot 10^{-6}$ se rapportent au groupement $-CH_2Cl$ et les derniers à $5.9 \cdot 10^{-6}$ correspondent aux deux protons éthyléniques. Les hauteurs d'intégration respectives dans le rapport 1/1/1, de ces différents signaux, confirment l'addition en 1-4 du butadiène.

Action du phosphite de triéthyle sur les composés **5, 1** et **6**:

Les composés de faible masse moléculaire **6** et **5, 1** s'avèrent être de bons réactifs dans la réaction de Michaëlis-Arbuzov. En effet, ils conduisent respectivement et

TABLEAU II

Compose	CF_3-CCl_3				
	83.7				
6	$F_3C-CCl_2-CH_2-CH=CH-CH_2Cl$	69.3	3.04	5.9	5.9 4.05
1, 1	$Cl_3C-CF_2-CFCl_2$	106.9 (d)	64.6 (t)		
5, 1	$CH_2C-CH=CH-CH_2-Cl_2C-CF_2-CFCl_2$			104 (d)	64.6 (t)
1, 2	$Cl_3C-CF_2-CFCl-Cl_2C-CF_2-CFCl_2$	(m)	(m)	(m)	(m)
5, 2	$CH_2C-CH=CH-CH_2-Cl_2C-CF_2-CFCl-Cl_2C-CFCl_2$			(m)	(m)

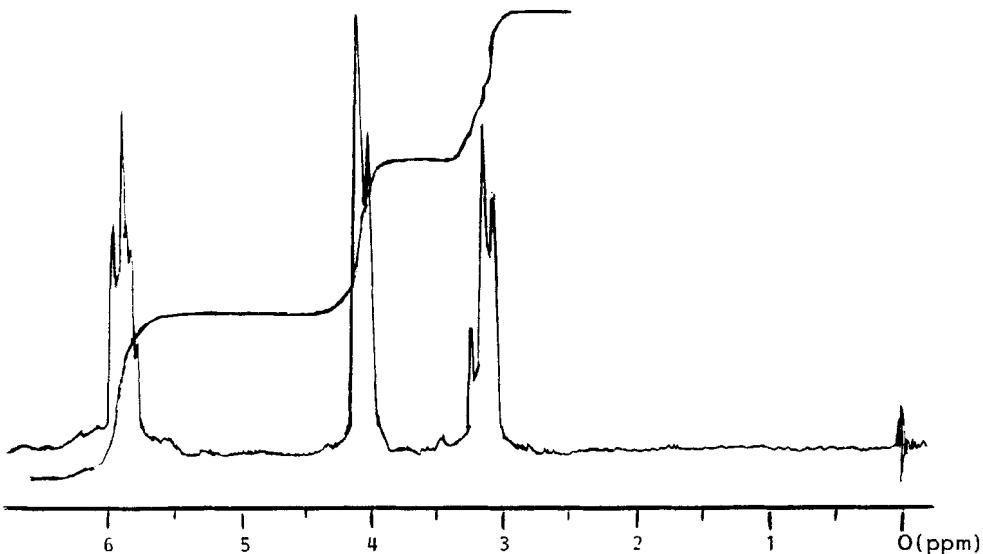
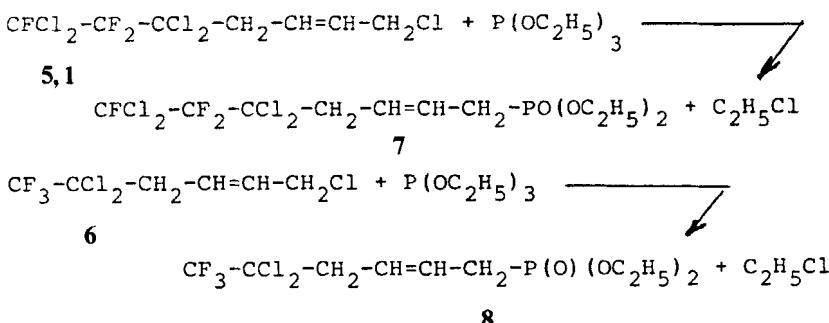


FIGURE 1 RMN du ^1H des composés $\text{CFCl}_2-\text{CF}_2-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ 5, 1 et $\text{CF}_3-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ 6.

presque quantitativement aux phosphonates **7** et **8**:



La structure de ces deux composés est établie par R.M.N. du proton (Figure 2). En effet, le signal situé à $4 \cdot 10^{-6}$ relatif au groupement CH_2Cl des réactifs **5**, **1** et **6** subit un blindage de $1.5 \cdot 10^{-6}$ et se présente sous la forme d'un doublet dédoublé dont l'une des constantes de couplage, celle de 22.5 Hz, est caractéristique d'un couplage hydrogène-phosphore géminés. Les groupements $-\text{C}_2\text{H}_5$ donnent un triplet ($J = 7$ Hz) à $1.28 \cdot 10^{-6}$ et un quadruplet ($J = 7$ Hz) dédoublé ($J = 7$ Hz) par l'atome de phosphore à $4.04 \cdot 10^{-6}$. Ceci est donc bien caractéristique de l'introduction du groupement diéthylphosphonate en bout de chaîne. Par contre, pour les télomères d'ordre supérieur, on observe la formation lente (50% au bout de 24 h) d'une série de produits dont les temps de rétention en CPV sont inférieurs à ceux des télomères de départ. L'analyse fine de la structure a été réalisée sur les dérivés du télomère **1**, **2**. En effet, le produit de la réaction, purifié par distillation, répond à la formule brute $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{Cl}_5\text{F}_5$ par analyse élémentaire, ce qui correspond à

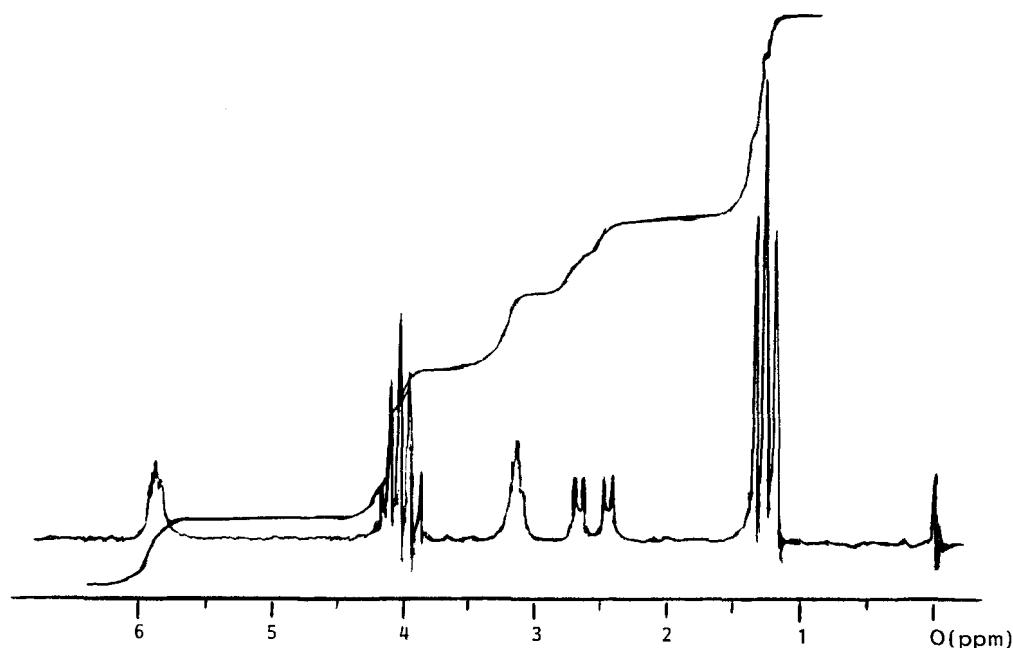
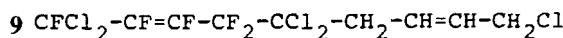
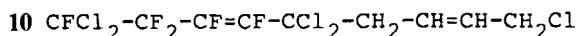


FIGURE 2 RMN du 1H des composés $CFCl_2-CF_2-CCl_2-CH_2-CH=CH-CH_2-P(O)(OC_2H_5)_2$ 7, $CF_3-CF_2-CCl_2-CH_2-CH=CH-CH_2-P(O)(OC_2H_5)_2$ 8.

la perte d'une molécule de FCl par rapport au produit initial. Parmi les deux structures suivantes:



et



le détail des déplacements chimiques et des constantes de couplage sont indiqués dans le Tableau III.

La R.M.N. du fluor montre sans ambiguïté que le produit de la réaction est un mélange de ces deux composés dans les proportions respectives de 60 et 40%. Chaque composé présente trois séries de signaux l'un compris entre -60 et $-70 \cdot 10^{-6}$ caractéristique du groupement $-CFCl_2$, l'autre entre -100 et $-110 \cdot 10^{-6}$ caractéristique des groupements $-CF_2-$ et enfin, le dernier, entre -140 et $-150 \cdot 10^{-6}$ correspondant aux atomes de fluor fixés sur les doubles liaisons.

Deux remarques fondamentales sont à faire. Tout d'abord les deux atomes de fluor sur la double liaison sont en position trans comme le montre la valeur très élevée de la constante de couplage J_{AB} de l'ordre de 145 Hz pour chaque composé. Ensuite, la position de la double liaison est déterminée très nettement en considérant l'allure du signal du groupement $-CF_2Cl_2$. Dans le composé 9, il s'agit d'un doublet dédoublé alors que dans le composé 10, il s'agit d'un triplet dédoublé dédoublé ce qui montre la présence du $-CF_2-$ en α (J de l'ordre de 10 Hz).

TABLEAU III

Déplacements chimiques et constantes de couplage des composés 9 et 10

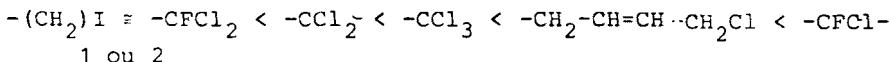
Composé 9	
$\nu_C = -65.9$	$\nu_B = -145.7$
(d) $J_{CB} = 55.2$	(d) $J_{AB} = 147$
(d) $J_{CA} = 18$	(t) $J_{BD} = 9.75$
	(d) $J_{BC} = 55.2$
$\nu_A = -142$	$\nu_D = -108.8$
(d) $J_{AB} = 147$	(d) $J_{DB} = 9.75$
(t) $J_{AD} = 28.5$	(d) $J_{DA} = 28.5$
(d) $J_{AC} = 18$	
Composé 10	
$\nu_A = -148.8$	$\nu_B = -135.5$
(d) $J_{AB} = 145$	(d) $J_{AB} = 145$
(t) $J_{AB} = 10.5$	(t) $J_{BD} = 30$
(d) $J_{AC} = 8.25$	(d) $J_{BC} = 12$
$\nu_C = -73.9$	$\nu_D = -118.8$
(t) $J_{CD} = 12$	(d) $J_{DB} = 30$
(d) $J_{CB} = 12$	(d) $J_{DC} = 12$
(d) $J_{CA} = 8.25$	(d) $J_{DA} = 10.5$

Ces oléfines proviennent nécessairement de l'attaque, par le $P(OEt)_3$, de la liaison C—Cl du groupement —CFCI de la chaîne chlorofluorée. Le carbanion ainsi formé se stabilise par l'élimination d'un ion F^{\ominus} de l'un des deux groupements difluorométhylènes adjacents puisque l'on est en milieu aprotique. Ce mécanisme est à rapprocher de celui que l'on rencontre lors de la réaction du fluorure de potassium, dans le DMSO, sur les télomères 1, n.¹⁴

CONCLUSION

Au cours de cette étude, nous avons été amenés à mettre au point la synthèse de nouveaux produits à chaîne chlorofluorée susceptibles de présenter une réactivité accrue vis-à-vis du phosphite de triéthyle. Ainsi par transformations chimiques des télomères du chlorotrifluoroéthylène avec le tétrachlorure de carbone, nous avons préparé des composés possédant un groupement iodométhyle terminal. Par ailleurs, la télomérisation redox entre les télomères du CTFE et le butadiène nous a conduit à une série de télomères chlorofluorés contenant le groupement $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ en bout de chaîne. Si le phosphite de triéthyle ne réagit pas sur les dérivés iodés, il réagit par contre, sur ces composés comportant un chlore allylique pourvu qu'il

s'agisse de produits comportant un seul maillon $-CF_2-CFCl-$. Par contre, lorsqu'il y a au moins deux motifs chlorofluorés, on assiste uniquement à des réactions de déshalogénération. On montre par spectrographie R.M.N. du ^{19}F que celles-ci sont stéréosélectives et conduisent à des oléfines trans. Enfin, à partir des résultats obtenus ici et dans une étude antérieure,⁵ nous pouvons établir une échelle de réactivité croissante du phosphite de triéthyle sur divers groupements halogénés soit pour l'obtention de phosphonates, soit pour celle d'oléfines:



PARTIE EXPERIMENTALE

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

Les spectres Infrarouge ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman Acculab 6. La position des bandes est donnée en cm^{-1} avec une incertitude de $\pm 2.5 \text{ cm}^{-1}$. Les lettres FF, F, m et f signifient respectivement, intensité très forte, forte moyenne et faible.

Les spectres R.M.N. du proton ont été enregistrés soit sur un spectrophotographe Varian A60, soit sur un appareil Varian HA 100 (référence interne TMS).

Les spectres R.M.N. du ^{19}F ont été enregistrés sur un spectrophotographe Jeol PS 100, couplé sur un calculateur EC 100 (heterolock externe référence interne) et sur un appareil Varian EM 390. La référence interne utilisée est $CFCl_3$. Les constantes de couplage sont données en Hertz (Hz).

Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en 10^{-6} (ppm) et sont comptés négativement à champ croissant pour les R.M.N. du ^{19}F .

Les spectres de masse ont été réalisés sur un appareil CEC 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 A et 70 ou 75 eV. La température de la source varie selon le produit à analyser. Nous donnons pour les principaux pics les valeurs m/e et entre parenthèse leur abondance relative par rapport au pic de base.

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

La chromatographie en phase vapeur (CPV) a été réalisée à l'aide de l'appareil Perkin-Elmer F-30, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et d'un programmeur de température. Les colonnes utilisées sont du type OV 1 ou OV 17 (25% de graisse silicone sur chromosorb G) de longueur 1 m et de diamètre 1/8 de pouce. Le débit du gaz vecteur (azote) est de $30 \text{ cm}^3/\text{mn}$.

Les réactions de télomérisation ont principalement été effectuées dans des tubes de Carius en pyrex (épaisseur: 2 mm, longueur: 260 mm, diamètre extérieur: 23 ou 45 mm). Après introduction des réactifs et refroidissement dans un mélange acétone-carboglace pour les monomères volatils, les tubes sont scellés et placés dans les cavités d'un bloc en aluminium qui est introduit dans un four Prolabo agité par balancement et muni d'un système de régulation de température. Après réaction, les tubes sont ouverts après avoir été refroidis tout d'abord à l'air puis dans l'azote liquide.

Les bruts réactionnels issus d'une catalyse redox sont lavés deux fois avec une solution d'HCl 0.1N, puis neutralisés par une solution saturée de Na_2CO_3 et enfin, lavés à l'eau jusqu'à neutralité.

Préparation du tosylate 3. 1 mole d'alcool **2** (167 g) et 1.2 mole de chlorure de tosyle (228.5 g) sont diluées dans 450 g de pyridine. Le mélange est agité à température ambiante pendant 2 à 3 h puis refroidi ($T \approx 0^\circ\text{C}$). Le chlorhydrate de pyridinium est filtré et la pyridine restante est éliminée par plusieurs lavages à l'eau. Après extraction de la phase organique à l'éther, celle-ci est séchée sur sulfate de sodium et concentrée. Par distillation sous vide, on obtient 270 g de tosylate **3** (80%).

Paratoluène sulfonate de dichloro-2,3 trifluoro-2,3 propane 3. Eb_{1 mm} = 160 °C; F = 40 °C. Analyse C₁₀H₈Cl₂F₃O₃S: Calc. %: C, 35.60; H, 2.67; Cl, 21.07; F, 16.91. Tr.: C, 35.57; H, 2.71; Cl, 20.93; F, 17.34. IR (CS₂): 2950 f, 1500 f, 1375 FF, 1285 m, 1235 F, 1185 FF, 1170 FF, 1155 f, 1145 f, 1090 F, 1070 F, 1040 FF, 970 f, 950 F, 900 FF, 850 F, 810 F, 780 FF, 720 m, 700 f, 660 F. RMN du ¹H (CCl₄): 1 singulet (3 H) à 2.47, 1 triplet dédoublé (2 H) à 4.51; J_{CF₂-CH₂-O} = 13.5 Hz; J_{CFCl₂-CF₂-CH₂-O} = 0.7 Hz; 1 système AA'BB' (4 H) à 7.55; J_{AB} = 8.5 Hz. RMN du ¹⁹F: 1 triplet détriplé (1 F) à -74.4 et 1 triplet dédoublé à -120.6; J_{CFCl₂-CF₂} = 9.5 Hz; J_{CF₂-CH₂} = 13.5 Hz; J_{CFCl₂-CF₂-CH₂} = 0.7 Hz.

Préparation du composé iodométhylé 4. Dans un ballon muni d'un réfrigérant et d'une colonne de distillation, on fait réagir 0.15 mole d'iodure de sodium (22.5 g) et 0.1 mole de tosylate 4 (33.7 g) diluées dans 150 ml de triéthylène glycol. On règle la température (environ 160 °C) de façon à maintenir une distillation régulière du produit iodé qui se forme. En fin de réaction, on augmente légèrement la température (180 °C) et on récupère alors 17 g de produit 5 pur (60%).

Dichloro-1,1 trifluoro-1,2,2 iodo-3 propane 4. Eb_{760 mm} = 150 °C. Analyse C₃H₂Cl₂F₃I: Calc. %: C, 12.20; H, 0.67; F, 19.37. Tr.: C, 12.32; H, 0.73; F, 19.84. IR(CS₂): 3020 f, 2990 f, 1235 FF, 1215 F, 1150 m, 1140 F, 1100 f, 1075 FF, 1065 F, 1050 FF, 905 FF, 885 FF, 865 FF, 725 F. RMN du ¹⁹F (CCl₄): 1 triplet détriplé (1 F) à -72.79 et 1 doublet détriplé (2 F) à -107.97; J_{CF₃-CF₂} = 8.75 Hz; J_{CF₂-CF₂-CH₂} = 0.5 Hz; J_{CF₂-CH₂} = 18.8 Hz. Masse: 296(4); 294(22); 292(35); 260(4); 259(2); 258(12); 257(5); 239(1); 237(3); 191(100); 190(5); 177(8); 167(19); 165(30); 141(21); 133(4); 131(12); 127(31); 113(4); 111(11); 105(4); 103(20); 101(30); 95(17); 87(15); 85(46); 77(4); 75(8); 69(21); 67(33); 64(58); 51(15); 49(8).

Téломérisation du butadiène avec des télogènes chlorofluorés. Les réactions ont été effectuées dans des tubes de Carius contenant 0.5 mole de télogène (CF₃-CCl₃ ou produit 1,n), 0.55 mole de butadiène, 5 · 10⁻³ mole de catalyseur (CuCl₂, 2H₂O ou CuCl) et 50 à 60 g d'acétonitrile. Après 14 h de chauffe à 130 °C, les bruts réactionnels sont traités selon le mode opératoire déjà décrit. Dans tous les cas, le solvant et le télogène qui n'a pas réagi sont séparés par distillation. Les téalomères sont soit purifiés par distillation sous vide plus poussé, soit par chromatographie sur colonne de silice. Ce dernier mode de purification a surtout été appliquée aux téalomères 5,n avec n > 3 pour lesquels la distillation nécessiterait une température de chauffe élevée susceptible de les dégrader. La pureté des produits est contrôlée par CPV sur colonne OV₁, les temps de rétention des différents téalomères sont précisés dans le texte.

Les téalomères 1,n utilisés présentent en CPV les temps de rétention suivants: 1.1, 1.5 mn; 1.2, 2.5 mn; 1.3, 3.5 mn, 1.4, 4.5 mn.

Trichloro-1,5,5 trifluoro-6,6,6 hexène-2 6. Eb_{20 mm} = 92 °C. Analyse C₆H₆Cl₃F₃: Calc. %: C, 29.81; H, 2.48; Cl, 44.10; F, 23.60. Tr.: C, 30.25; H, 2.71; Cl, 44.05; F, 22.88. IR (CCl₄): 2970 f, 2950 f, 1390 f, 1375 m, 1290 f, 1260 FF, 1210 FF, 1180 FF, 1080 m, 1040 F, 970 F, 960 F, 920 m, 880 f, 850 f, 710 F. RMN du ¹H et du ¹⁹F (CCl₄): Les spectres sont décrits dans la partie théorique.

Pentachloro-1,5,5,7,7 trifluoro-6,6,7 heptène-2 5,1. Eb_{20 mm} = 110 °C. CPV: temps de rétention 3.9 mn. Analyse C₇H₆Cl₅F₃: Calc. %: C, 25.87; H, 1.85; Cl, 54.70; F, 17.57. Tr.: C, 26.08; H, 2.14; Cl, 55.35; F, 17.16. IR (CCl₄): 2970 f, 1440 f, 1425 f, 1250 m, 1200 m, 1160 FF, 1140 m, 1100 FF, 1075 F, 960 F, 930 F, 900 FF, 875 F, 685 F. RMN du ¹H et du ¹⁹F (CCl₄): Les spectres sont décrits dans la partie théorique.

Hexachloro-1,5,5,7,9,9 hexafluoro-6,6,7,8,8,9 nonène-2 5,2. Eb_{0,01 mm} = 72 °C. CPV: temps de rétention 4.9 mn. Analyse C₉H₆Cl₆F₆: Calc. %: C, 24.49; H, 1.36; Cl, 48.30; F, 25.85. Tr.: C, 24.17; H, 1.55; Cl, 48.79; F, 24.95. IR (CCl₄): 2970 f, 1440 f, 1425 m, 1250 F, 1190 FF, 1175 F, 1140 F, 1115 m, 1100 m, 1060 FF, 890 F, 865 F. RMN du ¹H et du ¹⁹F (CCl₄): Les spectres sont décrits dans la partie théorique.

Téalomères 5,3 et 5,4. Ces produits présentent les mêmes caractéristiques spectrales (IR et RMN du proton) que les homologues inférieurs (n = 1 et 2). Leur pureté n'étant pas rigoureuse, nous n'avons pas étudié leur spectre RMN du ¹⁹F ni leur composition élémentaire. Ce sont essentiellement la CPV et la RMN du proton qui nous ont permis de les identifier. Les temps de rétention sont respectivement de 6 et 7 mn.

Action de P(OEt)₃ sur les téalomères 6 et 5,n. Pour les composés 6 et 5,n, nous avons opéré dans les conditions analogues à celles déjà adoptées pour le téalomère 1,1. C'est-à-dire, qu'à 1 mole de réactif halogéné, on ajoute 1.1 mole de P(OEt)₃ et ce mélange est agité et chauffé à 140–150 °C pendant 1 h. En effet, la réaction est plus rapide qu'avec le téalomère 1,1 et les rendements sont de 80 à 90%. Les phosphonates 7 et 8 ont été isolés par distillation sous vide. Dans le cas des téalomères 5,n avec n > 2, les mélanges réactionnels ont été portés 24 h à 150 °C. Les analyses CPV nous ont montré la présence de nouveaux produits dont les temps de rétention sont légèrement plus courts que ceux des téalomères chlorofluorés. Par distillation, nous avons isolé le mélange des isomères 9 et 10.

Mélange des diènes chlorofluorés 9 et 10. Eb_{20 mm} = 90 °C. Analyse C₉H₆Cl₅F₅: Calc. %: C, 27.94; H, 1.55; Cl, 45.92; F, 24.58. Tr.: C, 27.79; H, 1.56; Cl, 44.81; F, 24.69. IR (CCl₄): 3970 f, 1790 f, 1440 f, 1425 m, 1340 m, 1290 f, 1230 FF, 1180 FF, 1140 F, 1090 FF, 970 F, 900 FF, 830 FF, 690 F. RMN du ¹H: 1 massif (2 H) centré à 5.95; 1 massif (2 H) centré à 4.15; 1 massif (2 H) entre 3.2 et 3.4. RMN du ¹⁹F: décrit dans la partie théorique.

BIBLIOGRAPHIE

1. E. S. Percec et F. N. Popescu, Brevet Roumain RO 71,010 (1981).
2. R. W. Stackman, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **21**, 328 (1982).
3. A. Chiotis, G. Clouet et J. Brossas, *Polym. Bull.*, **7**, 303 (1982).
4. M. Shimada et Y. Nakamura, *ACS Symp. Ser.*, **212** (Initiation Polym.), 237 (1983).
5. B. Boutevin, Y. Hervaud et Y. Piétrasanta, *Phosphorus and Sulfur*, **11**, 373 (1981).
6. A. M. Kinnear et E. A. Perren, *J. Chem. Soc.*, 3437 (1952).
7. A. Michaelis et B. A. Arbuzov, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, **38**, 687 (1906).
8. K. H. Worms et M. Schmidt-Dunker, "Organic Phosphorous Compounds," ed. G. M. Kosolapoff et L. Maier, J. Wiley and Sons, New York, vol. 7 (1976).
9. G. V. D. Tiers, H. A. Brown et T. S. Reid, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 5978 (1953).
10. W. F. Edgell et L. Parts, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 4899 (1955).
11. B. Boutevin et Y. Piétrasanta, *European Polym. J.*, **12**, 219 (1976).
12. B. Boutevin et Y. Piétrasanta, *European Polym. J.*, **12**, 231 (1976).
13. J. C. Antoine, B. Boutevin et J. L. Vernet, *Tetrahedron Letters*, **23**, 2003 (1978).
14. A. Battais, B. Boutevin, L. Cot, W. Granier et Y. Piétrasanta, *J. of Fluorine Chem.*, **13**, 531 (1979).